МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВО «ДОНЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ISSN 2664-7362 (Print)
ISSN 2664-7370 (Online)

МАТЕРИАЛЫ
IX Международной научной конференции

Донецкие чтения 2024:

образование, наука, инновации, культура и вызовы современности

Том 2

Физические,
химические, технические
и компьютерные науки.
Часть 1





Уважаемые коллеги! Дорогие друзья!

От имени ректората, Ученого совета Донецкого государственного университета, всего академического сообщества Донецкой Народной Республики приветствую наших друзей из различных регионов Российской Федерации и зарубежных стран, принимающих участие в традиционной, теперь уже IX Международной научной конференции **«Донецкие чтения 2024: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности».**

Минуло девять лет с тех пор, как в нашем университете прошла **первая конференция**, которая за прошедшие годы приобрела широкую известность, стала авторитетным научным собранием, привлекла внимание большого числа ученых. Расширился спектр рассматриваемых научных направлений и вовлеченность в научные дискуссии известных ученых и специалистов-практиков, возросли актуальность и практическая значимость представляемых научных результатов.

Международную многопрофильную научную конференцию «Донецкие чтения» мы проводим уже **третий раз в составе Российской Федерации**. Эпохальное событие – приём Донецкой Народной Республики в состав Российской Федерации – дало могучий толчок развитию и углублению наших научных исследований, благодаря России мы получили достойное финансирование, новейшее оборудование, новые перспективные научные направления и наша общая цель – приложить все усилия к решению задач, которые ставит перед нами Родина.

2022–2031 годы объявлены Президентом России Владимиром Владимировичем Путиным как **Десятилетие науки и технологий**. Полагаю, что наша многопрофильная конференция вносит достойный вклад в решение задач, поставленных Президентом, в том числе и по привлечению талантливой молодёжи в науку – анализ поступивших тезисов показал, что три четверти докладов подготовлены молодыми учёными!

На Конференции будут представлены почти **1 900 научных докладов в четырнадцати профильных секциях**. Будут работать **семьдесят девять подсекций и одиннадцать круглых столов.**

Труды конференции уже сейчас доступны в электронной форме, составляют **десять томов в шестнадцати книгах** общим объемом **5 650 страниц** и будут размещены в наукометрической базе РИНЦ.

В ходе конференции приглашаю вас к обстоятельному разговору о способах и механизмах скорейшего внедрения новых, прорывных научных разработок, с тем чтобы наши достижения способствовали укреплению суверенитета и безопасности нашей и дружественных стран, росту качества жизни россиян.

Желаю успехов всем участникам конференции, а всем нам – новых научных достижений во благо России!

С наилучшими пожеланиями, ректор Донецкого государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор
Светлана Владимировна Беспалова

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Донецкий государственный университет»

IX Международная научная конференция

Материалы конференции

Донецкие чтения 2024:
образование, наука, инновации, культура и вызовы современности

Том 2

ФИЗИЧЕСКИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ, ТЕХНИЧЕСКИЕ И КОМПЬЮТЕРНЫЕ НАУКИ

Часть 1

г. Донецк
15–17 октября 2024 г.

Донецк
Издательство ДонГУ
2024

ББК В3я431+Г.я431+З97я431
УДК 53+54+62+004(043.2)
Д672

Редакционная коллегия:

С.В. Беспалова (гл. ред.), А.В. Белый (зам. гл. ред.),
М.В. Фоменко, С.А. Фоменко, И.А. Третьяков (отв. секр. секции),
Г.В. Аверин, П.В. Асланов, В.В. Данилов, А.Г. Петренко,
С.Г. Бахтин, А.С. Алемасова, Н.И. Белая, О.В. Баранова,
Н.В. Яблочкова, Н.Д. Щепина (отв. секр. секции).

Д672 **Донецкие чтения 2024: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности:** Материалы IX Международной научной конференции (Донецк, 15–17 октября 2024 г.). – *Том 2: Физические, химические, технические и компьютерные науки. Часть 1* / под общей редакцией проф. С.В. Беспаловой. – Донецк: Изд-во ДонГУ, 2024. – 324 с.

Ответственность за содержание материалов, аутентичность цитат, правильность фактов и ссылок несут авторы.

В первую часть второго тома материалов IX Международной научной конференции «Донецкие чтения 2024: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности» вошли исследования по актуальным проблемам физических, химических и технических наук. Рассматриваются вопросы физики неравновесных процессов, стандартизации и метрологии, прикладной экологии, теоретической физики и нанотехнологий, аналитической химии, биохимии и органической химии, неорганической химии, физической химии.

Освещенные в сборнике проблемы и направления их решения будут полезны научным работникам, преподавателям, студентам, аспирантам и докторантам, проводящим исследования в области физических, химических и технических наук.

ББК В3я431+Г.я431+З97я431
УДК53+54+62+004(043.2)

© Коллектив авторов, 2024
© Донецкий государственный университет, 2024

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Председатель:

Беспалова С.В., д-р физ.-мат. наук, профессор, ректор Донецкого государственного университета (г. Донецк).

Заместитель председателя:

Бабурин С.Н., д-р юрид. наук, профессор, главный научный сотрудник Института государства и права РАН, Президент Международной славянской академии наук, образования, искусств и культуры, Президент Ассоциации юридических вузов (г. Москва).

Члены программного комитета:

Андреев Д.А., д-р ист. наук, доцент, заместитель декана по научной работе исторического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (г. Москва).

Аноприенко А.Я., канд. техн. наук, профессор, ректор Донецкого национального технического университета (г. Донецк).

Белый А.В., канд. хим. наук, доцент, проректор Донецкого государственного университета (г. Донецк).

Вартанова Е.Л., д-р филол. наук, академик РАО, декан факультета журналистики Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (г. Москва).

Воронова О.Е., д-р филол. наук, профессор, профессор кафедры литературы и журналистики Рязанского государственного университета имени С. А. Есенина, руководитель Есенинского научного центра РГУ имени С.А. Есенина, член Общественной палаты Российской Федерации, член Союза писателей и Союза журналистов России, руководитель Центра региональных проектов и межрегиональных связей РГУ имени С.А. Есенина (г. Рязань).

Глухов А.З., д-р биол. наук, профессор, главный научный сотрудник Донецкого ботанического сада, профессор кафедры ботаники и экологии Донецкого государственного университета (г. Донецк).

Данилюк Д.А., канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., и.о. директора ФГБНУ «Институт прикладной математики и механики» (г. Донецк).

Зайченко Н.М., д-р техн. наук, профессор, ректор Донбасской национальной академии строительства и архитектуры (г. Макеевка).

Зинченко Ю.П., д-р психол. наук, профессор, академик РАО, декан факультета психологии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (г. Москва).

Кирпичников М.П., д-р биол. наук, профессор, академик РАН, декан биологического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (г. Москва).

Кишкань Р.В., директор филиала «Южный» ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт охраны окружающей среды – единый научный центр Минприроды России» (ВНИИ «Экология») (г. Донецк).

Липгарт А.А., д-р филол. наук, профессор, декан филологического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (г. Москва).

Лубков А.В., д-р ист. наук, профессор, академик РАО, ректор Московского педагогического государственного университета (г. Москва).

Некипелов А.Д., д-р экон. наук, профессор, академик РАН, директор Московской школы экономики Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (г. Москва).

Половян А.В., д-р экон. наук, доцент, директор ГБУ «Институт экономических исследований» (г. Донецк).

Приходько С.А., канд. биол. наук, ст. науч. сотр., директор ФГБНУ «Донецкий ботанический сад» (г. Донецк).

Решидова И.Ю., канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., и.о. директора ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина» (г. Донецк).

Рябичев В.Д., д-р техн. наук, профессор, ректор Луганского государственного университета имени Владимира Даля (г. Луганск).

Соболев В.И., д-р биол. наук, профессор кафедры здоровья и реабилитации Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского (г. Ялта).

Соколов И.А., д-р техн. наук, профессор, академик РАН, декан факультета вычислительной математики и кибернетики, зав. кафедрой информационной безопасности Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (г. Москва).

Тедеев В.Б., канд. техн. наук, профессор, ректор Юго-Осетинского государственного университета имени А.А. Тибилова (г. Цхинвал).

Третьяков В.Т., профессор, декан Высшей школы телевидения Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (г. Москва).

Удодов И.А., канд. хим. наук, доцент, и.о. директора ФГБНУ «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон» (г. Донецк).

Хомутова Е.В. – канд. биол. наук, и.о. директора ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (г. Донецк).

ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Физика неравновесных процессов

УДК 669.788:539.37

О ФОРМОИЗМЕНЕНИИ НАВОДОРОЖЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ ПЛАСТИН ПРИ ИХ ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ НАСЫЩЕНИИ ВОДОРОДОМ

Глухова Ж.Л., канд. физ.-мат. наук, доц., ***Щеголева Т.А.***
ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет», г. Донецк, РФ
zhglukhova@yandex.ru

Введение. В мембранных технологиях для получения сверхчистого водорода и прямого преобразования химической энергии углеводородных топлив в электричество широко используют палладий и сплавы на его основе. Поэтому актуальной остается задача исследования взаимодействия палладия и его сплавов с водородом.

Цель настоящей работы – исследовать влияние дополнительного наводороживания палладиевой пластины, уже содержащей водород, на ее формоизменение.

Основная часть. Экспериментально и теоретически показано [1,2], что важнейшим фактором водородного воздействия на материалы являются водородные концентрационные напряжения (ВК-напряжения). Формоизменение палладиевых пластин при их одностороннем насыщении водородом обусловлено появлением и релаксацией ВК-напряжений. При насыщении пластинки в формоизменении можно выделить две составляющие – обратимую и необратимую. Необратимые формоизменения при насыщении и их поведение в зависимости от давления при различных температурах можно объяснить остаточными градиентами концентрации, обусловленными синергетическим эффектом влияния ВК-напряжений на процесс диффузии водорода. Обратимое формоизменение является прямым следствием наличия в образце градиентов концентрации водорода. Максимальными градиентами концентрации водорода по толщине пластины объясняется и максимальное формоизменение пластины в начальные моменты водородного воздействия. А рост максимального формоизменения с увеличением давления «водородных ударов» при постоянной температуре объясняется возрастанием растворимости водорода в металлах в соответствии с законом Сивертса.

Интересным проявлением влияния ВК-напряжений на распределение водорода в пластине являются формоизменения уже содержащих водород образцов при их дополнительном наводороживании.

Образцом служила консольно закрепленная палладиевая пластинка, верхняя сторона которой была покрыта медью. После закрепления образца в камере для стабилизации его состояния проводили термоциклирование, нагревая и охлаждая образец в вакууме от комнатной температуры до 140 °С. После 3-5 таких термоциклов его поведение стабилизировалось, и он не реагировал на дальнейшие изменения температуры. Далее образец нагревали в вакууме (132 Па) до 140 °С со средней скоростью 8 °С/мин, выдерживали его в этих условиях в течение получаса и затем проводили наводороживание в два этапа. На первом этапе водород подавали в камеру так, что давление водорода медленно увеличивалось от нуля до заданного значения за 20 минут. При этом максимальное значение стрелы изгиба образца наблюдалось уже не в первые моменты напуска водорода, а спустя некоторое время от начала подачи водорода в камеру, но всегда ранее, чем давление водорода достигало заданного значения. То есть за время напуска водорода (в течение 20 минут) стрела прогиба медленно увеличивалась, достигала максимального значения и постепенно начинала уменьшаться. При заданном давлении водорода в изотермических условиях образец выдерживали до тех пор, пока стрела прогиба стабилизируется и далее уже не изменяется в течение длительного времени (60 минут и более). Затем проводили дополнительное наводороживание (второй этап наводороживания), «резко» подавая водород в камеру так, что давление водорода до заданного значения теперь увеличивалось за несколько секунд (6-10 с). В ходе эксперимента постоянно наблюдали *in situ* за поведением образца и измеряли его стрелу прогиба. Временная зависимость стрелы прогиба образца при его одностороннем насыщении водородом в два этапа показана на рис.

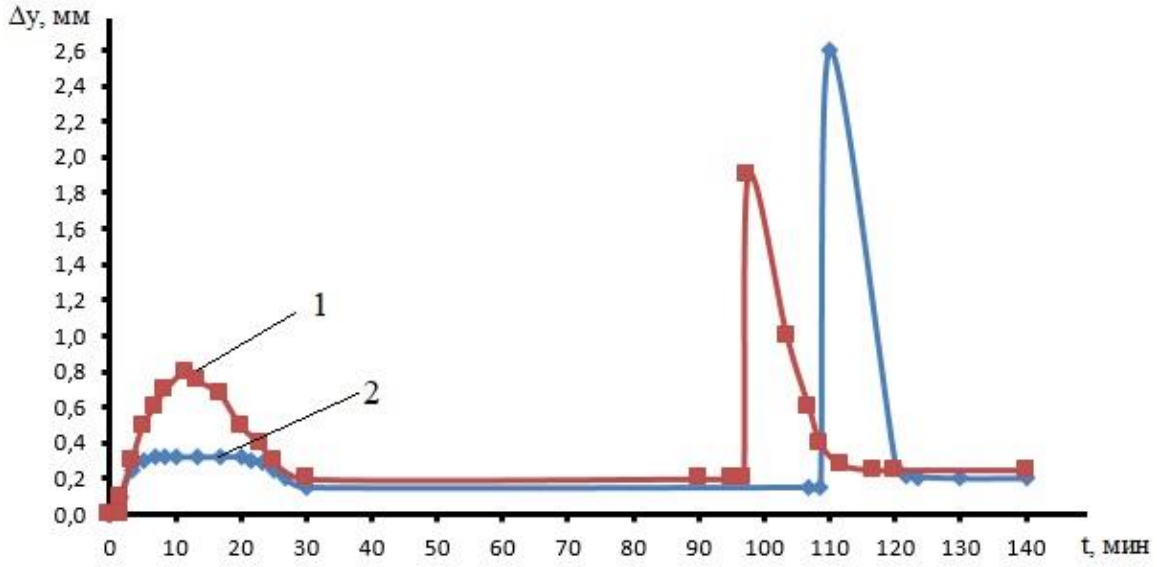


Рис. Временная зависимость стрелы прогиба пластины при ее одностороннем насыщении водородом в два этапа при 140°С, кривая 1 – первый этап p=0,8 атм, второй этап p=1,5 атм; кривая 2 – первый этап p=0,4 атм, второй этап p=1,5 атм

Кривая 1 на рис. соответствует формоизменению палладиевой пластины при наводороживании образца в процессе медленного увеличения давления водорода от нуля до 0,8 атм на первом этапе и быстрого увеличения от 0,8 до 1,5 атм на втором этапе. При этом стрелы прогиба образца на втором этапе наводороживания при изменениии давления водорода в камере на 0,7 атм очень быстро (менее, чем за 1 минуту) достигает максимального значения 1,9 мм. Это значительно превышает максимальные значения формоизменения пластины при ее первоначальном насыщении водородом (когда пластина не содержит водород) при тех же значениях температуры и давления водорода [1]. Отмеченные закономерности в изменении максимальных формоизменений наблюдаются и при других соотношениях значений давления водорода на первом и втором этапах наводороживания (см. кривая 2 на рис.).

Возможной причиной наблюдаемого эффекта при дополнительном наводороживании образцов является перераспределение уже имеющегося в пластине водорода. Концентрация в приповерхностном слое пластины растет не только в результате поступления водорода через непокрытую медью сторону пластинки при увеличении давления водорода в камере, но и за счет восходящей диффузии в поле напряжений, индуцированных поступающим в пластину водородом из газовой фазы, т.е. потока водорода из сжатой области изогнутой пластины в расширенную.

Заключение. Наводороженные палладиевые пластины при их дополнительном насыщении водородом изменяют свою форму закономерным образом. Установленные закономерности водородоупругого формоизменения могут быть использованы в технологиях водородной обработки и при эксплуатации изделий из палладия и его сплавов в водороде и водородосодержащих средах.

Список литературы

1. Глухова, Ж.Л. Явление водородоупругости в системах металл-водород / Ж.Л. Глухова, В.А. Гольцов // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – № 1. – С. 138-151.
2. Щеголева, Т.А. Методика экспериментального исследования формоизменения металлических пластин / Т.А. Щеголева, Ж.Л. Глухова, А.В. Ветчинов // Журнал теоретической и прикладной механики. – 2021. – № 3(76). – С. 25-31.

УДК 53.096; 544-971

О МЕТОДАХ ПРАКТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ НАГРЕВА НА КИНЕТИКУ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

***Захаров В.Ю.*[1],** канд. техн. наук, доц., ORCID 0009-0002-3746-6237,
***Левин К.Л.*[1,2],** канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0002-1050-6609,
***Исмагилов Р.Г.*[1],** канд. физ.-мат. наук, доц., ORCID 0009-0005-6469-6291,
***Рябоконь Д.В.*[1,3],** ORCID 0009-0000-3184-575X
[1]ФГКВОУ ВО «Военная орденов Жукова и Ленина Краснознаменная академия связи имени Маршала Советского Союза С.М. Буденного», г. Санкт-Петербург, РФ
[2]ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений РАН», г. Санкт-Петербург, РФ
[3]ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», г. Санкт-Петербург, РФ
Ryabokon90@gmail.com

Введение. Одним из наиболее интересных вопросов в теории и практике химических реакций, в частности при изучении термического разложения твёрдых тел, является влияние скорости нагрева. При увеличении скорости нагрева температурный интервал протекания реакции разложения твердых тел расширяется и одновременно сдвигается в сторону более высоких температур [1].

Цель. Показать, что влиянием скорости нагрева при описании выхода CO, H_2, CO_2 можно пренебречь, в отличие от газов вида C_nH_m,

Основная часть. Зависимость характерных температур реакции T от скорости нагрева q на различных стадиях реакции (рис.):

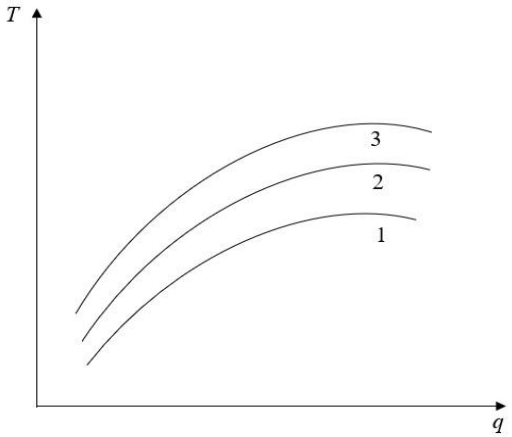


Рис. Начало реакции *Тн*, 2 – максимум скорости реакции *Тм*, 3 – конец реакции *Тк*

В работе [2] экспериментально исследовано влияние скорости нагрева на термическое разложение компонентов минеральной части сланца. Оказалось, что зависимости характерных температур реакции (т.е. температур начала *Тн*, максимума скорости *Тм* конца реакции *Тк*) имеют затухающий характер. В работе [3] вопрос о влиянии скорости нагрева рассмотрен в общем случае и теоретически показано, что если некоторое

фиксированное значение доли прореагировавшего вещества α достигается при различных скоростях нагрева q_i и, соответственно, при различных температурах T_i, то эти величины связаны соотношением

$$T_i \sim q_i^{1/l},$$ где параметр l>2.

Это соотношение объясняет затухающий характер кривых. Далее для описания выделения при термолизе различных газов, например H_2, CH_4 и других была предложена простая зависимость

$$lnT = Alnq + B,$$

где A и B – постоянные (свои для каждой реакции и каждого газа).

Экспериментом подтверждены зависимости и определены константы.

Для дальнейшего корректного описания процесса выделения газа при нагревании, оценки его концентрации, возможности воспламенения, образования горючей смеси и взрывоопасности были рассчитаны времена прогрева частиц, попадающих в зону высоких температур и градиенты температур в частицах.

Времена прогрева рассчитывались по приближенной формуле З. Чуханова [5], показавший прекрасную применимость при описании процессов воспламенения и горения:

$$\tau = -0{,}384 C_ч \rho_ч \delta^2 / Nu\, \lambda_Г \lg(1 - Q/Q_{max})$$

$$Q = \pi \delta^3 / 6 C_ч \rho_ч (T_ч - T_{ч0})$$

$$Q_{max} = \pi \delta^3 / 6 C_ч \rho_ч (T_г - T_{ч0})$$

Здесь τ – время нагрева; $\rho_ч$, $C_ч$, $T_ч$, δ- плотность, теплоёмкость, температура и характерный размер частицы, соответственно; $T_{ч0}$, $T_ч$ – начальная и текущая температуры частицы; $T_г$, $\lambda_Г$ – температура и теплоёмкость газа, Nu – критерии Нуссельта; Q/Q_{max} – отношение тепла, воспринятого частицей к максимально возможному его количеству.

Для расчета градиента температур, возникающего в частице, попадающей в высокотемпературную среду, использовано простое выражение, полученное в [6] для тел из нереагирующего материала:

$$q = 4\beta \Delta T a / \delta^2,$$

где a – температуропроводность; ΔT – градиент температур; β – коэффициент формы (для шара β= 6).

Расчеты показывают, что частицы размером 20 мкм, попадая в среду с температурой 1000 К прогреваются ~ $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ с, а в среду температуры 1500 К за ~ $5{,}2 \cdot 10^{-3}$ с, т.е. практически мгновенно. Таким образом, для описания кинетики выхода отдельных газов для таких частиц можно смело использовать методы изотермической кинетики. Для более крупных частиц с размером 100 мкм ситуация иная: время прогрева меняется от 0,12 до 0,13 с в зависимости от температуры среды. Здесь уже необходимо давать оценку количества прореагировавшего вещества за это время, хотя оно и мало. Для частиц размером ~ 300 мкм время прогрева составляет от 1,08 до 1,16 с и необходимо делать расчеты доли прореагировавшего вещества методами неизотермической кинетики.

Приведем расчеты по формально – кинетическому уравнению:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k_0 exp\left(-{}^{E}/_{RT}\right)(1-\alpha)^n,$$

где *T=T(t)*. Здесь α – доля прореагировавшего вещества; E – энергия активации; k_0 – предэкспоненциальный множитель; n – порядок реакции.

Интегрирование этого уравнения при $n \neq 1$ и $\alpha|_{t=0} = 0$ даёт

$$\alpha = 1 - \left[1 - (1-n)\frac{k_0}{q}\int_0^T exp\left(-{}^{E}/_{R\tau}\right)d\tau\right]^{\frac{1}{1-n}},$$

где $q = \frac{dT}{dt}$ – скорость нагрева.

Интеграл в последнем выражении, как известно не берется в квадратурах, поэтому его обычно раскладывают в ряд:

$$\int_0^T exp\left(-{}^{E}/_{R\tau}\right)d\tau = \sum_{i=1}^{\infty}(-1)^{i+1} i!\left(\frac{RT}{E}\right)^i =$$

$$= Texp\left(-{}^{E}/_{RT}\right)\left[\frac{RT}{E} - 2\left(\frac{RT}{E}\right)^2 + 6\left(\frac{RT}{E}\right)^3 + \cdots\right]$$

Для топохимических реакций$E \gg RT$ и ряд является быстро сходящимся, следовательно, для практических расчётов можно ограничиться одним – двумя членами.

Поэтому при $n \neq 1$ использовалось выражение:

$$\alpha = 1 - \left[1 - (1-n)\frac{k_0}{q}\left(\frac{RT}{E} - 2\left(\frac{RT}{E}\right)^2\right)\right]^{\frac{1}{1-n}}$$

Заключение. Расчеты показывают, что влиянием скорости нагрева при описании выхода CO, H_2, CO_2 можно пренебречь, так как выход этих газов до момента, когда температура частицы практически сравняется с температурой окружающей среды, не превышает 2 – 6 %. Иная ситуация с выходом CH_4 и C_nH_m. Значительная часть этих газов (до 90 %) выделяется в неизотермических условиях при высоких скоростях нагрева. Этот эффект нельзя не учитывать при описании топохимических процессов и процессов возможного воспламенения.

Список литературы

1. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М., 1978.
2. Захаров В. Ю., О влиянии скорости нагрева на температурные интервалы разложения минеральных составляющих топлива / В. Ю. Захаров, Ю. А. Рундыгин, А. В. Прикк // Труды Таллинского политехнического института. – 1980. – № 483. – С. 43-51.
3. Захаров В. Ю. Формально-математическое обоснование зависимости температуры реакции термического разложения твёрдых тел от скорости нагрева / В. Ю. Захаров // Журнал физической химии. – 1981. – Т. 55, №10. – С. 2699-2700.
4. Захаров В. Ю. Оценка влияния скорости нагрева на кинетику выхода отдельных газов / В. Ю. Захаров, И. А. Щучкин, Ю. А. Рундыгин // Горючие сланцы. Oil Shale. – 1989. – Т. 6, № 3. – С. 297-304.

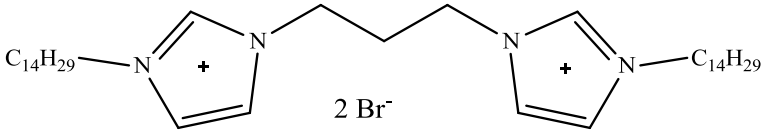
5. Чуханов З. Ф. Разделение процессов прогрева и полукоксования топливных частиц / З. Ф. Чуханов // Доклады АН СССР. – 1950. – Т. 72, № 4. – С. 687-690.
6. Лыков А. В. Теория теплопроводности / А. В. Лыков. – М., 1967.

УДК 539.37+544.723+544.344

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА «ЖИДКОСТЬ–ВОЗДУХ» ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИБРОМИДА 1,3-БИС(3`-ТЕТРАДЕЦИЛИМИДАЗОЛИЙ-1`-ИЛ)ПРОПАНА

Котенко А.А., Михайлова Н.В., Протасевич Ю.С., Михайлов В.А., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-4184-1805
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, РФ
mikhail0vvasilii@yandex.ru

Поверхностноактивные вещества (ПАВ) широко используются в промышленности для интенсификации процессов извлечения нефти и нефтепродуктов из природных резервуаров [1,2] и временных хранилищ. Катионные ПАВ хорошо эмульгируют углеводороды в воде, способствуют их отделению от твердых поверхностей [3] и переходу в объем. Перспективным представляется использование дикатионных имидазолиевых производных для этих целей [4], что сдерживается сравнительно малой изученностью свойств таких детергентов, в частности – дилатационно-реологических характеристик. В настоящей работе предпринята попытка оценить вязкоупругие свойства поверхностных слоев водных растворов одного из таких потенциальных детергентов – дибромида 1,3-бис(3-тетрадецилимидазолий-1-ил)пропана (ДМИП).



Подобно ранее изученным бис-имидазолиевым солям, ДМИП эффективно снижает поверхностное натяжение водных растворов (до 36 мН/м) при очень низких концентрациях (критическая концентрация агрегатообразования ККА = 1.7 10^{-5} моль/л), обеспечивая высокую степень заполнения поверхностного мономолекулярного слоя (поверхностная концентрация Γ_{max} при аппроксимации по Лэнгмюру составляет $3.59 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2, что соответствует площади под молекулой A_{min} = 46 Å.

Свойства водных растворов ДМИП изучались методом анализа формы висячей капли с использованием тензиометра PAT-2P производства SINTERFACE Technologies, Germany. Этот подход позволяет с высокой точностью оценить [5] поверхностное натяжение γ, площадь поверхности S

и объем висячей капли V, и такие реологические характеристики, как модуль вязкоупругости |E| = dγ/d(lnS), фазовый угол ϕ, модуль упругости E′ = |E| cos ϕ, модуль вязкости E″ = |E| sin ϕ; |E| = E′ + iE″ Особенностью растворов этого сурфактанта является сравнительно медленное формирование поверхностного слоя (на рис.1 приведен пример для концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

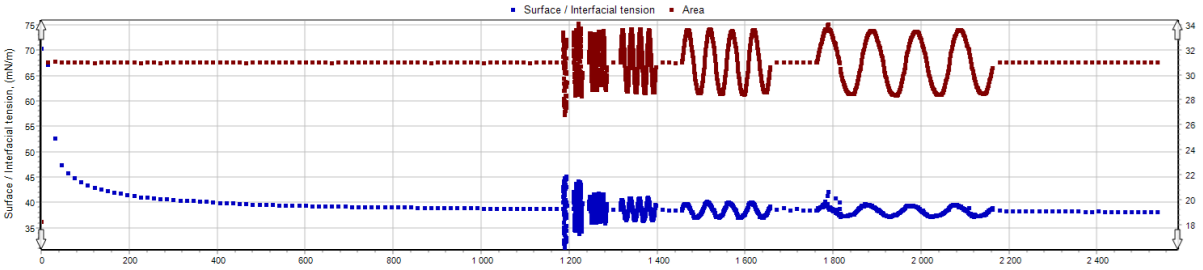


Рис. 1. Измерение поверхностного натяжения γ, площади поверхности S, объема капли V и реологических характеристик методом анализа формы висячей капли

Для целей настоящей работы мы анализируем зависимость модулей и фазового угла от концентрации ДМИП, при фиксированной частоте осцилляций 0.2 Гц и температуре 298К. По достижении равновесия и определения равновесного поверхностного натяжения форму капли и площадь поверхности принудительно изменяют, измеряя при этом отклик (изменение поверхностного натяжения). Этот отклик может запаздывать по времени, что характеризуют сдвигом по фазе, или фазовым углом.

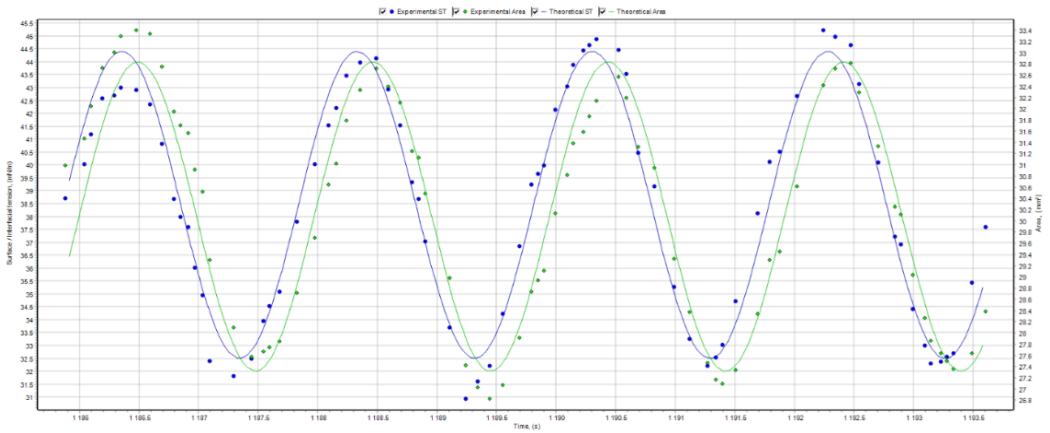


Рис. 2. Изменение поверхностного натяжения при принудительном изменении площади поверхности висячей капли, $1 \cdot 10^{-5}$ М, 0.2 Гц

С ростом аналитической (задаваемой) концентрации ДМИП модули вязкоупругости |E| и упругости E`нарастают, и затем уменьшаются (рис. 3).

Модуль вязкости E`` и фазовый угол ϕ невелики и мало изменяются вплоть до концентрации, соответствующей максимуму модулей упругости; затем быстро нарастают вплоть до достижения ККА, после чего фазовый угол опять снижается.

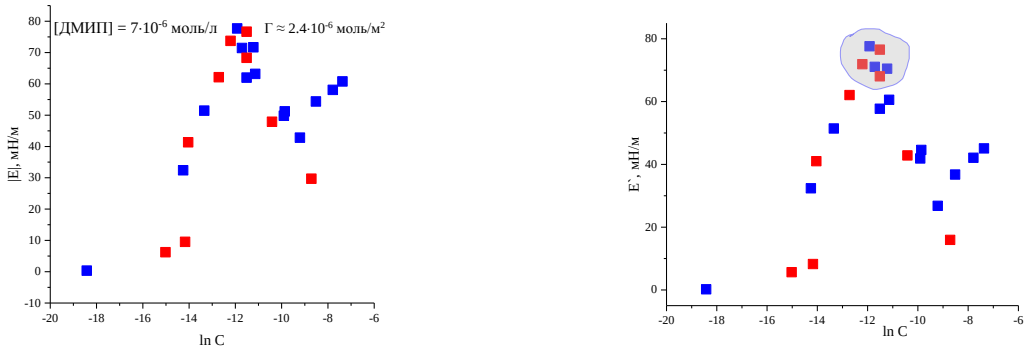


Рис. 3. Зависимость модуля вязкоупругости |E| (слева) и модуля упругости E` поверхностного слоя для водных растворов ДМИП от концентрации

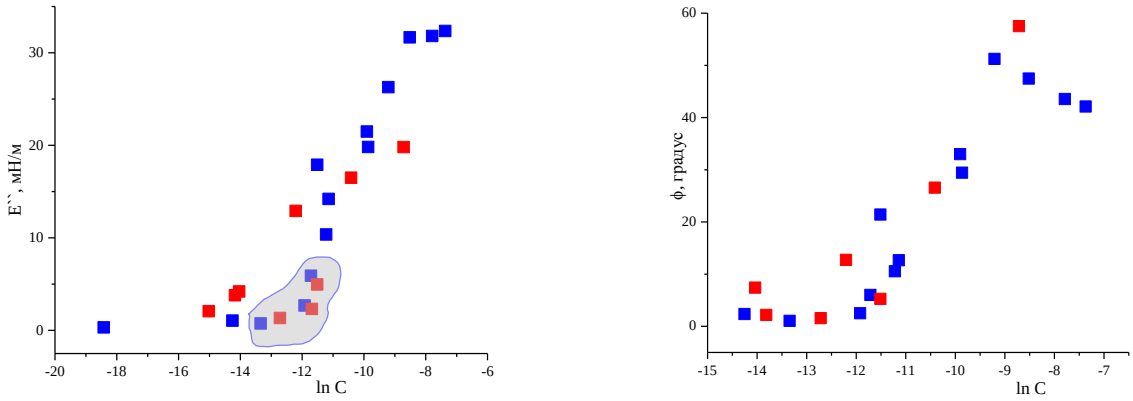


Рис. 4. Зависимость модуля вязкости |E|`` и фазового угла ϕ поверхностного слоя для водных растворов ДМИП от аналитической концентрации

Нетрудно видеть, что перегиб зависимости модуля вязкости E`` и угла ϕ от концентрации происходит в той же области концентраций, в которой наблюдаются максимумы модулей вязкоупругости |E| и упругости E` (≈ (5÷7)·10^{-6} моль/л); выделено полупрозрачным пятном на рис. 3 и 4). Представленные результаты указывают на завершение формирования мономолекулярного слоя ДМИП задолго до достижения ККА (1.7·10^{-5} моль/л) и предельной концентрации по Лэнгмюру (3.59·10^{-6} моль/м^2); вероятно, с дальнейшим ростом концентрации поверхностный слой начинает заполняться надмолекулярными агрегатами. Альтернативное объяснение заключается в реорганизации мономолекулярного слоя в соответствии с теорией Файнермана-Миллера, однако это предположение требует дополнительного исследования.

Список литературы

1. Massarweh, O. The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances / O. Massarweh, A. S. Abushaikha // Energy Reports. – 2020. – Vol. 6. – P. 3150–3178. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.11.009
2. Chowdhury, S. Comprehensive Review on the Role of Surfactants in the Chemical Enhanced Oil Recovery Process / S. Chowdhury, S. Shrivastava, A. Kakati, J. S. Sangwai

// Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2022. – Vol. 61, Iss. 1. – P. 21–64. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03301
3. Kamranfar,P. Effects of Dodecyltrimethylammonium chloride (DAC) micelle's shape transition on chemical enhanced oil recovery; experimental & mathematical modeling study / P. Kamranfar, G. Zargar, M. B. Moghaddam // J. Mol. Liquids. – 2024. – Vol. 394. – Art. No 123815. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123815
4. Hu, Y. Unusual Increasing Viscoelasticity of Wormlike Micelles Composed of Imidazolium Gemini Surfactants with Temperature / Y. Hu, Y. Chen, Z. Cai, S. Lei, R. Guo // Langmuir. – 2023. – Vol 39, iss. 20. – P. 7143–7153. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c00574
5. Javadi, A. Advances in drop and bubble profile analysis tensiometry / A. Javadi, L. Liggieri, E. V. Aksenenko, G. G. Gochev, R. Miller // Current Opinion in Colloid & Interface Science. –2024. – Art. No 10184. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2024.101846

УДК 533.6.011.6

МОДЕЛИ ТУРБУЛЕНТНОСТИ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ УСТРОЙСТВА ГАЗОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ СТРАТИФИКАЦИИ

Матвеев А.Ф., ORCID 0009-0002-5722-3224,
Рудник Р.С., ORCID 0009-0008-7552-629X
ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный технический университет»,
г. Ульяновск, РФ
te@ulstu.ru

Введение. Множество процессов в технических устройствах сопровождаются течениями сплошных сред – газов и жидкостей [1-2]. Газодинамическая температурная стратификация представляет собой явление, при котором происходит расслоение потока газа по температуре из-за изменения условий течения, таких как скорость, давление и структура потока. Одним из устройств, использующих этот принцип, является труба Леонтьева [3], предназначенная для создания и поддержания температурной стратификации в потоке. Для точного моделирования процессов, происходящих в таких устройствах, требуется учет турбулентных эффектов, которые оказывают существенное влияние на распределение температуры и скорости в потоке. В этом контексте модели k-ε и k-ω, реализованные в Simcenter STAR-CCM+, являются одними из наиболее применяемых подходов к моделированию турбулентных течений.

Целью работы является исследование применения моделей турбулентности k-ε и k-ω при создании цифрового двойника для прогнозирования газодинамической температурной стратификации в трубе Леонтьева (УГТС), с целью точного моделирования распределения

температуры и скорости потока, а также оптимизации процессов теплопередачи и смешения в турбулентных течениях.

Основная часть. В УГТС (схема на рис. 1) турбулентные структуры существенно влияют на процесс смешивания и обмена энергии между слоями газа, что в свою очередь определяет эффективность температурного расслоения.

Турбулентные модели, такие как k-ε и k-ω, помогают предсказать поведение турбулентных потоков и их влияние на тепловые процессы. Применяемый в исследование программный комплекс Simcenter STAR-CCM+ предлагает разнообразные модели турбулентности, включая широко используемые k-ε и k-ω модели, которые подходят для моделирования турбулентных потоков в УГТС. 3D модель УГТС на рис. 2.

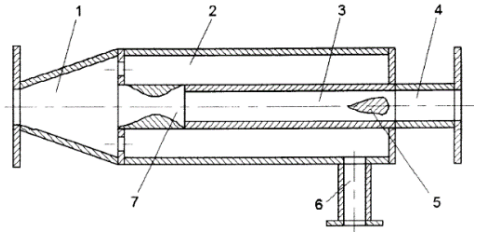


Рис. 1. УГТС: 1–разделительная камера, 2–внешний дозвуковой канал, 3–внутренний сверхзвуковой канал,4–выходной патрубок сверхзвукового канала, 5 – сверхзвуковой диффузор, 6 – выходной патрубок дозвукового канала. 7 – сверхзвуковое сопло

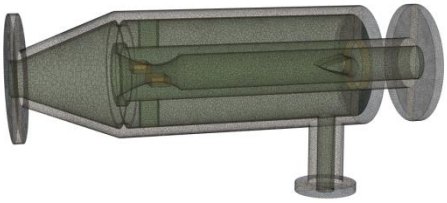


Рис. 2. 3D модель УГТС используемая при компьютерном моделировании в программном комплексе Simcenter STAR-CCM+

Модель k-ε [4] является одной из наиболее распространенных RANS-моделей (Reynolds-Averaged Navier-Stokes). Она включает уравнения:

- для турбулентной кинетической энергии k

$$\frac{\partial \mathrm{k}}{\partial \mathrm{t}} + \mathrm{U} \cdot \nabla k = \nabla \cdot \left[\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_k}\right) \nabla k\right] + P_k - \epsilon \qquad (1)$$

где: U – вектор скорости, ν – кинематическая вязкость, ν_t – турбулентная вязкость, σ_k – коэффициент Прандтля для k, P_k – производная турбулентной кинетической энергии, ϵ – скорость диссипации турбулентной энергии.

- для скорости диссипации турбулентной энергии ϵ.

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \mathrm{t}} + \mathrm{U} \cdot \nabla \epsilon = \nabla \cdot \left[\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_\epsilon}\right) \nabla \epsilon\right] + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} P_k - \mathrm{C}_{2\epsilon} \frac{\epsilon^2}{\mathrm{k}} \qquad (2)$$

где: σ_ϵ – коэффициент Прандтля для ϵ, $C_{1\epsilon}$ и $\mathrm{C}_{2\epsilon}$ – константы модели.

Модель k-ε [5] показала эффективность при моделировании струйных и внутренних течений. Она применима для моделирования процессов в УГТС, где турбулентность влияет на степень смешивания и градиенты температуры.

Модель k-ω SST (Shear Stress Transport) сочетает элементы k-ω модели, которая эффективно работает вблизи стенок, и k-ε модели, обеспечивая точные предсказания в областях с высокими градиентами.

Модель учитывает сдвиговые напряжения и лучше предсказывает турбулентные потоки в условиях, близких к стенкам. Основные применяемые уравнения модели k-ω SST:

- Уравнение для кинетической энергии турбулентности k

$$\frac{\partial \mathrm{k}}{\partial \mathrm{t}} + \mathrm{U} \cdot \nabla k = \nabla \cdot \left[\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_k}\right) \nabla k\right] + P_k - \beta^* k\omega \quad (3)$$

где: ω – удельная диссипация турбулентной энергии, β^* – константа модели.

- Уравнение для удельной диссипации турбулентной энергии ω

$$\frac{\partial \omega}{\partial \mathrm{t}} + \mathrm{U} \cdot \nabla \omega = \nabla \cdot \left[\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_\omega}\right) \nabla \omega\right] + \alpha \frac{\omega}{k} P_k - \beta \omega^2 + F_1 \quad (4)$$

где: σ_ω – коэффициент Прандтля для ω, α и β – константы модели, F_1 – дополнительный член, учитывающий сдвиговые напряжения.

Модель k-ω SST целесообразнее использовать для задач, где важно точное разрешение пограничного слоя, такого как обтекание стенок трубы Леонтьева. Эта модель обеспечивает точные результаты в областях с высоким градиентом температуры и скорости, что критично для моделирования процессов температурной стратификации.

Заключение. Применение моделей k-ε и k-ω в программном комплексе Simcenter STAR-CCM+ при моделировании УГТС, позволяет детально и точно описать турбулентные процессы, происходящие в потоке. Эти модели обеспечивают точные расчеты турбулентного обмена энергии и массы, что критично для анализа и оптимизации таких устройств, как УГТС. Эти модели помогают предсказать влияние турбулентности на распределение температуры и скорости, обеспечивая высокую точность результатов и оптимизацию инженерных решений. Представленные уравнения описывают ключевые турбулентные характеристики, обеспечивая возможность их интеграции в моделирование с целью улучшения предсказательных возможностей и точности результатов.

Информация о финансовой поддержке: *Исследование выполнено при поддержке гранта Президента РФ по проекту НШ-28.2022.4.*

Список литературы

1. Лойцянский, Л.Г. Механика жидкости и газа / Л.Г. Лойцянский. – Москва: Издательство Дрофа, 2003. – 784 с.
2. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика. Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.В. Лифшиц. – Москва: Наука, 1986. – 736 с.
3. Леонтьев А. И. Способ температурной стратификации газа и устройство для его осуществления (Труба Леонтьева). Патент на изобретение РФ № 2106581. Кл. МПК6: F25B9/02.10.03.1998
4. Лоундер, Б. Э.; Сполдинг, Д. Б. Численное моделирование турбулентных потоков // Компьютерные методы в прикладной механике и машиностроении. – 1974. – Т. 3, № 2. – С. 269–289. – DOI:10.1016/0045-7825(74)90029-2
5. Уилкокс, Д.С. (), Пересмотренная формулировка модели турбулентности k–ω // Журнал AIAA. – 2008. – Т. 46, № 11. – С. 2823-2838. – DOI:10.2514 / 1.36541

Стандартизация и метрология

УДК 621.762.822

ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС КАЛИБРОВКИ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ В ЛАБОРАТОРИИ МЕТРОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Патрикеева Е.А., ORCID 0009-0003-5478-4437,
Салдаева Е.Ю., канд. техн. наук, доц., ORCID 0009-0008-8238-6109
ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет»,
г. Йошкар-Ола, РФ
liza.patrik@gmail.com

Аннотация. Статья посвящена изучению влияния факторов окружающей среды на процесс калибровки средств измерений в лаборатории метрологии промышленного производства. Описывается процесс калибровки, проводится анализ нормативной документации, выявляются факторы, влияющие на процесс калибровки.

Ключевые слова: калибровка, производство, метрология, условия труда.

Актуальность темы. Калибровка средств измерений давно является неотъемлемой частью промышленных предприятий, так как напрямую связано с качеством выпускаемой продукции.

Целью работы является выявление факторов окружающей среды, которые влияют на процесс калибровки.

Что такое калибровка средств измерения? Простыми словами – это корректировка показаний прибора относительно принятой эталонной меры. У каждого средства измерения своя точность и погрешность. Они играют важную роль при калибровке, так как чем выше точность прибора – тем меньше диапазон допускаемой погрешности. Выполняется калибровка в соответствии с государственным стандартом, где прописаны технические условия.

Инженеры-метрологи при калибровке средств измерения руководствуются не только межгосударственными стандартами (ГОСТ, ГОСТ Р), но и рекомендациями по межгосударственной стандартизации (РМГ) или, могут работать по собственной методике.

На промышленном предприятии с большими оборотами продукции работает много людей, у которых должны быть свои средства измерения. Количество инструментов может достигать более двух тысяч единиц. А так как в современном мире производители средств измерений используют все более дешевые материалы, они быстро ломаются, или изнашиваются.

Лаборатории метрологии, где калибруются средства измерения, обязаны работать при определенных условиях, чтобы показания были

максимально приближены к истине. Однако не аккредитованные лаборатории не всегда соблюдают требования ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 «Требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий». [1]

Рассмотрим эти требования на диаграмме Исикавы, которая представлена на рис. 1.

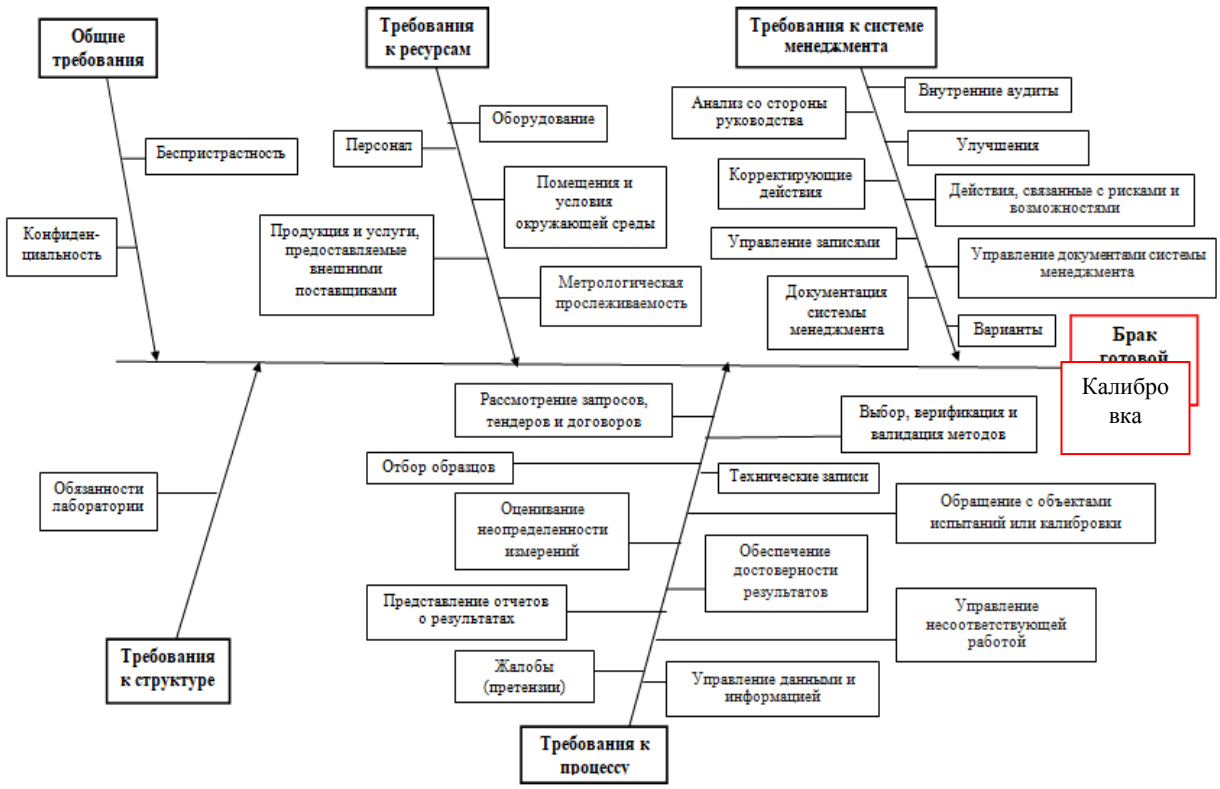


Рис. 1. Диаграмма Исикавы

Согласно требованиям РМГ 128-2013 «Требования к созданию лабораторий, осуществляющих испытания и измерения» [2] в метрологической лаборатории обязаны соблюдаться следующие требования к окружающей среде:

- кондиционирование лаборатории;
- поддержание стабильной температуры – 20 ºС;
- влажность воздуха не должна превышать 80 %;
- защита от попадания прямых солнечных лучей;
- стабильное энергообеспечение.

Параметры температуры и влажности воздуха фиксируются ежедневно в журнал регистрации. Это нужно для корректировки микроклимата, что в свою очередь повышает точность измерений.

Замеры температуры и влажности воздуха осуществляется с помощью психометрического гигрометра ВИТ-1 или ВИТ-2, которые представлены на рис. 2.

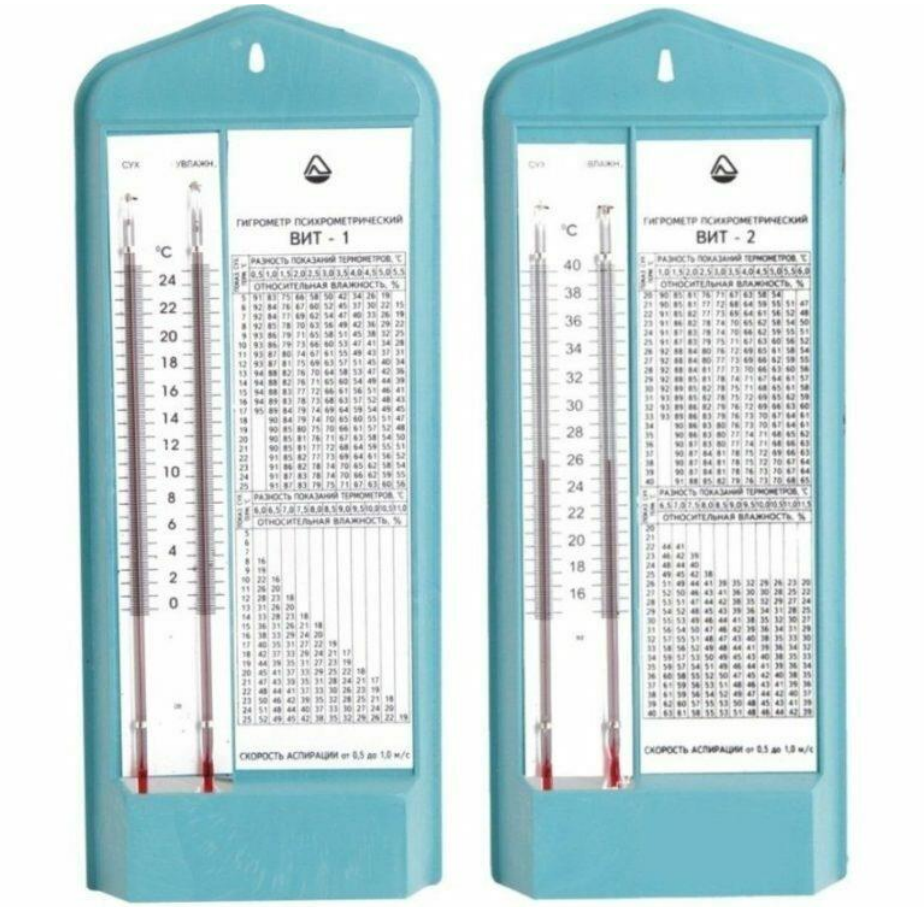


Рис. 2. Психометрические гигрометры

Для качественной калибровки средств измерения предприятие обязано обеспечить лабораторию метрологии всеми необходимыми условиями труда. Своевременно обновляя оборудование, поддерживая нормированную температуру в кабинете и набирая квалифицированный персонал, предприятие промышленного производства сможет значительно сократить уровень брака.

Список литературы

1. ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 «Требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий». – Москва: Стандартинформ, 2019.
2. РМГ 128-2013 «Требования к созданию лабораторий, осуществляющих испытания и измерения». – МКС 17.020: ФГУП «ВНИИМС», 2015.

УДК 533.6.08

ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ТУРБУЛЕНТНОСТИ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОАНЕМОМЕТРА ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ УПРОЩЕННОЙ ГРАДУИРОВКЕ ДАТЧИКА

Пометун Е.Д., канд. техн. наук, ORCID 0009-0008-4205-3297,
Лебедев В.Н.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
e.pometun.fnpme@mail.ru

Введение. Несмотря на развитие современных, в частности оптических средств, термоанемометрический метод продолжает широко использоваться для измерения средней скорости и пульсаций скорости газовых потоков. Термоанемометры, особенно наиболее распространенные из них – термоанемометры постоянной температуры (ТАПТ), имеющие проволочный чувствительный элемент диаметром несколько микрон, позволяют измерять спектры пульсаций скорости в условиях зачастую недоступных для других типов анемометров.

Основная часть. Наряду с рядом достоинств, особенно при измерении интенсивности турбулентности, ТАПТ имеют существенный недостаток, ограничивающий их применение. Механическая прочность и устойчивость к загрязнениям микронной нити оказывается низкой и, зачастую, ресурс работы датчика ограничивается только одной серией экспериментов [1]. Проблема в том, что изготовить два идентичных датчика, имеющих одинаковые градуировочные характеристики практически невозможно. В результате, после замены нити, каждый датчик необходимо индивидуально градуировать. Процесс градуировки выполняется на специализированных аэродинамических установках по двум переменным: скорости и температуре. По сложности и материальным затратам градуировка не проще, а иногда сложнее, чем проведение самих измерений [2, 3].

Целью данной работы является описание способа измерения интенсивности турбулентности газовых потоков по упрощенной методике градуировки, не требующей специального оборудования. В данной работе, путем анализа уравнений теплообмена, обоснованы математические соотношения, использованные для упрощенной градуировки, а так же были выполнены сравнительные испытания.

Методика измерения интенсивности турбулентности без предварительной градуировки основана на использовании в относительном виде уравнения:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{(U')^2}}{\tilde{U}},$$

где $\tilde{U}$ – средняя скорость газового потока, U' – пульсации скорости в потоке.

В результате, если следовать уравнению Кинга, то коэффициенты в данном уравнении сокращаются, и остается только одна величина – начальное напряжение (ток). Измерение начального напряжения не требует специализированной установки и достигается путем изолирования чувствительного элемента специальным колпачком (насадкой), препятствующему возникновению тепловой конвекции вокруг нагретого элемента.

Полученные результаты имеют значительную практическую ценность, т.к. позволяют снизить людские и материальные затраты, необходимые для измерения пульсаций скорости воздушного потока.

Заключение. Выполненные исследования доказывают возможность использования термоанемометров постоянной температуры для измерения интенсивности турбулентности в диапазоне скоростей от 1м/с до, примерно, 4м/с и интенсивности турбулентности до ~25%. При этом не требуется не только получение функции термокомпенсации, но и зависимости выходного сигнала от скорости.

Возможная причина ограничения по максимальной средней скорости состоит в отличии градуировочной зависимости от 4 степени при скоростях выше 4м/с. Использованный для аппроксимации полином имеет большее число коэффициентов и точнее аппроксимирует кривую зависимости между выходным электрическим сигналом и скоростью потока, чем уравнение Кинга при постоянной степени при числе Рейнольдса равной 0,5.

Список литературы

1. Повх И. Л. Аэродинамический эксперимент в машиностроении / И. Л. Повх. – Изд. 3-е, доп. и исп. – Л., Машиностроение, (Ленингр. отд-ние), 1974. – 480 с.
2. Ярин Л. П. Термоанемометрия газовых потоков / Л. П. Ярин, А. Л. Генкин, В. И. Кукес. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1983. –198 с.
3. Пометун Е. Д. Исследование функций аппроксимации градуировочной характеристики термоанемометра в неизотермическом газовом потоке / Е. Д. Пометун, В. Н. Лебедев // Системный анализ и информационные технологии в науках о природе и обществе. – 2015. – № 1-2(8-9). – С. 88-91. – EDN XSASJB.

УДК 006.07

ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ В ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Салдаева П.А., ORCID 0009-0003-7599-9904,
Мухаметзянов О.А. ORCID 0009-0009-8186-4663
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ», г. Казань, РФ
saldaevvva@gmail.com

Введение. Оценка неопределённости измерений является ключевым аспектом в области информационных технологий (IT), поскольку она непосредственно влияет на достоверность и точность результатов, используемых для принятия решений.

Цель работы – систематизация методов оценки неопределённости измерений в области информационных технологий. Определяются ключевые факторы, влияющие на неопределённость в процессе сбора и обработки данных. Рассматриваются виды неопределённости измерений. Изучаются существующие методы оценки неопределённости, применяемые в различных сценариях сферы IT. Разрабатываются рекомендации по внедрению эффективных подходов к оценке неопределённости в практику работы с информационными системами.

Основная часть. В современном мире наука и техника находятся в состоянии непрерывного совершенствования. В последние десятилетия разработано огромное количество устройств и систем, в которых осуществляются измерения различной точности. В случае её недостаточности возникает неопределённость измерений – вариативность, связанная с результатами измерений. Вследствие этого в научных исследованиях, где точность измерений критична, сертификация оборудования и использования стандартизированных методов являются важными аспектами. Финансовые модели и прогнозы часто основываются на данных, подверженных неопределённости, поэтому корректное их интерпретирование имеет ключевое значение для достижения поставленных задач.

Неопределённость измерений в информационных технологиях относится к неопределённости, которая возникает в процессе сбора, обработки и интерпретации данных. Она может возникнуть из-за ряда причин:

- Изменчивость величины измерения [1]. Не все измерительные приборы способны вычислять значения с требуемой точностью. Различные факторы, такие как качество компонентов устройства, материал изделия или условия его эксплуатации, могут влиять на результаты.

- Моделирование. Многие системы применяют математические модели для приближения к реальным процессам. Математические модели являются удобным инструментом для генерации данных или использования в качестве эталона. Однако модели являются приближённым случаем реальности, поэтому неопределённость измерений имеется в той или иной мере.
- Человеческий фактор. Ошибки, связанные с человеческим вмешательством при сборе, обработке или интерпретации данных, могут также способствовать возникновению неопределённости.

Эти причины объясняют существование основных видов несовершенств измерений, наиболее часто встречающихся при принятии решений: неизвестность, неполнота и неоднозначность. Они способны не только искажать результаты анализа, но и влиять на качество принимаемых решений.

Вышеуказанные аспекты сыграли важную роль в формировании методов оценки неопределённости измерений [2]. Таким образом, выделяют следующие подходы:

- Метод статистического анализа. Применяется для анализа данных о пользователях или действиях в системе. Так, например, веб-аналитика даёт возможность определить распределение трафика на сайте и проанализировать изменения в количестве посетителей в различные часы или дни, что способствует более эффективному планированию нагрузки на серверы.
- Метод функционального анализа. Используется в создании алгоритмов, где результат зависит от множества параметров. В области машинного обучения можно изучить, как изменение одного из параметров модели (например, скорости обучения) сказывается на точности предсказаний.
- Метод сравнительных измерений. Основывается на сравнении полученных измерений с эталонным показателем. При оценке эффективности нового программного обеспечения его результаты сопоставляются с производительностью существующих решений на рынке.
- Метод оценивания систематических ошибок. Используется для выявления предвзятости в данных. При сборе данных с датчиков мониторинговых систем можно заметить, что некоторые датчики постоянно показывают заниженные значения, которые затем корректируются в расчётах.
- Методы симуляции. Используются для моделирования работы систем при различных сценариях. В финансовых информационных системах симуляции могут применяться для оценки воздействия рыночных колебаний на доходность инвестиций, что способствует более точному планированию рисков.

- Анализ чувствительности. Разработчики программного обеспечения могут применять этот анализ для оценки того, как даже незначительные изменения в коде или архитектуре могут сказаться на производительности или безопасности системы.
- Методы экспертной оценки. Привлечение специалистов для оценки неопределённости на основе их опыта. При внедрении новой системы или технологии эксперты могут оценить риски проектирования, опираясь на свои знания и опыт из прошлых проектов.

Для повышения точности и надёжности измерений в информационных технологиях также может быть полезна теория нечётких множеств – с помощью неё возможна обработка неопределённости измерения, моделирование сложных систем и управление качеством данных.

Заключение. Адекватная оценка несовершенств измерений не только повышает надёжность результатов, но и открывает новые возможности для инноваций в информационных технологиях. Важно продолжать развивать методы и инструменты для работы с неопределённостью, чтобы обеспечить более точные и обоснованные решения в условиях современного информационного общества. В дальнейшем планируется провести исследование, связанное с применением теории нечётких множеств к оценке неопределённости в сфере обработки сигналов.

Список литературы

1. ГОСТ Р 54500.3-2011/Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008. Неопределённость измерения. Руководство по выражению неопределённости измерения
2. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий: дата введения 2000-07-07 / Постановлением Госстандарта России // Техэксперт: Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – URL: https://docs.cntd.ru/document/1200007314

Прикладная экология

УДК 504.453

ЗАВИСИМОСТЬ ХЛОРПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЫ ПРИ ВОДОПОДГОТОВКЕ ОТ КАЧЕСТВА ИСХОДНОЙ ВОДЫ И СЕЗОНА ГОДА

Бакуменко Ю.С., ORCID 0009-0003-0658-3083
ФГБОУ ВО «Донбасский государственный технический университет»,
г. Алчевск, ЛНР, РФ
Bakymenko1987@gmail.com

Введение. Алчевск – крупный промышленный центр. Город остро ощущает дефицит как питьевой, так и технической воды. Основными аккумуляторами технической воды в городе и регионе являются 3 водохранилища Верхне-Орловское, Нижне-Орловское и Исаковское. Вода Исаковского водохранилища используется в качестве технической воды и сырья для производства питьевой.

Цель работы – определить зависимость хлорпоглощения воды (ХП) от показателей качества исходной воды и сезонности при использовании хлорсодержащих для водоочистки.

Основная часть. Исаковское водохранилище можно рассматривать как поверхностный источник водоснабжения. Сезонные изменения качества воды для данного вида деятельности очень существенны. Согласно расчетам[1], в летний период вода соответствует 3-4 классу [2] или 3 классу [3], а в холодное время года 1-2 классу качества воды, как поверхностного источника водоснабжения[2,3]. Интенсивность и этапы очистки определяются в зависимости от класса качества воды.

Хлорирование исходной воды используется для окисления легкоокисляемых органических и минеральных веществ (железа, марганца, сероводорода и др.) а также для дезинфекции.

Дозировка активного хлора подбирается таким образом, чтобы после экспозиции остаточного хлора было достаточно для поддержания стерильность последующих этапов очистки (механических фильтров, обратного осмоса и т.д.).

На рис. 1 представлена динамика изменения ХП в течение года.

Величина ХП «напрямую» зависит от времени года и от качества исходной воды. Суточные и сезонные колебания качества исходной воды необходимо корректировать в «текущем» режиме.

Статистической обработке подвергались массивы данных 31 показателя качества воды и природно-климатических условий водоема и технологические параметры водоочистки за 2014-2019гг.(72 наблюдения).

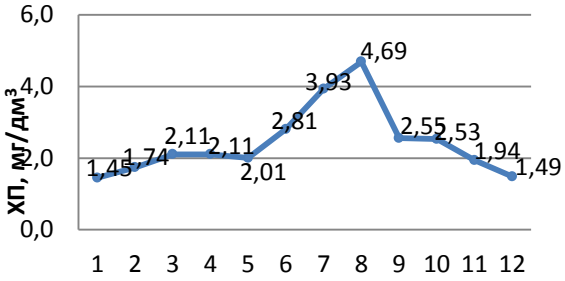


Рис. 1. Динамика изменения ХП в течение года

Методом сезонной декомпозиции получено уравнение зависимости ХП от дискретного времени ХП=S+E+0,011*t+2,094 +E, где S – сезонная компонента месяца, E случайная компонента и t-дискретное время. На рис. 2 представлены фактические значения ХП и полученные по уравнению.



Рис. 2. График ХП фактического и модельного (по уравнению)

Коэффициент детерминации тренда 0,078 свидетельствует о низкой зависимости ХП от дискретного времени, следовательно, данное уравнение можно использовать лишь в качестве ориентира при подборе дозы гипохлорита натрия.

По корреляционной матрице[4] выявлены следующие зависимости:

- ХП возрастает при увеличении температуры воды (X3) и воздуха (X4), повышении значений цветности (X5) и мутности (X6), перманганатной окисляемости (X18), БПК (X17), сероводорода (X20), азотосодержащих (X21- X23) и росту микроорганизмов (X23-X28).
- ХП снижается при увеличении значений показателей минерализации (X10-X16), содержания растворенного кислорода (X33), pH (X7) выше 8.

Найдены уравнения множественной регрессии, зависимости ХП от показателей качества воды водоема (табл.1).

Уравнения, содержащие большое количество показателей качества исходной воды, отличаются высокой точностью, но на практике их использование ограничивается скоростью определения исходных значений.

Таблица

Сравнительная характеристика уравнений множественной регрессии ХП

№	Уравнение	R2	r	СКО,
1	Y38-1(1)=24,559 + 0,076 X3+ 0,0126 X5 2,836 · X7 -0,00129· X13 -0,0110 ·X15 + 0,0264·X19 + 0,653·X20 -0,254·X22 + 0,002 X25 + 6,36668E-05·X31 + 0,163 · X33	0,71	0,84	0,80
2	Y38-1(2) = 0,027 + 0,0007 ·X3 + 0,0007·X6 -0,015 ·X7 – 0,197 ·X11 + 0,048 · X13 + 0,0004·X17 + 0,0145·X18 -0,020 · X22 + 0,0245·X24 – 0,0005 · X27 + 4,16952E-06·X31 – 1,07132E-05·X34	0,99	0,99	0,145
3	Y38-1(3) =22,40 + 0,119·X3 +0,027·X5-2,938·X7 +0,586·X20 +0,150·X33	0,62	0,79	0,87
4	Y38-1(4)= 16,61 + 0,0739·X3 + 0,026·X5-2,008·X7	0,56	0,75	0,92

Целесообразно использовать уравнение содержащие те показатели, на определение которых затрачивается минимум времени или которые можно определить в автоматическом режиме.

Так при корректировке дозы активного хлора при водоподготовке целесообразно использовать уравнение содержащее показатели цветность, pH и температуру воды.

Заключение. Исходя из анализа выборок, а также по составленным уравнениямследует:

– значение ХП зависят от качества исходной воды и сезонности;

– для своевременного регулирования дозы хлорсодержащих целесообразно поставить датчики автоматического определения показателей, и по найденному уравнению зависимости ХП корректировать дозировку гипохлорита натрия в текущем времени.

Список литературы

1. Бакуменко, Ю. С., Оценка качества вод Исаковского водохранилища как альтернативного источника водоснабжения населения / Ю. С. Бакуменко, Л. Е. Подлипенская // Инновационные перспективы Донбасса: Материалы 4-й Международной научно-практической конференции, Донецк, 22–25 мая 2018 года. Том 4. – Донецк: Донецкий национальный технический университет, 2018. – 220 с.
2. ГСТУ 4808:2007 Источники централизованного питьевого водоснабжения – Киев Госпотребснаряж Украины, 2007.
3. ГОСТ 2761-84 Источники централизованного хозяйственно – питьевого водоснабжения. Гигиенические требования и правила выбора [Текст]. ─ Введ 1986─01─01 М.: Стандартинформ, 2006.
4. Бакуменко, Ю. С. Статистический подход к оценке динамических изменений качества воды / Ю. С. Бакуменко, М. Б. Шилин // Естественные и технические науки. – 2023. – № 9(184). – С. 59-66. – EDN XHDWDI.

УДК 538.91

РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ И ДАТЧИКОВ ДЛЯ НУЖД ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЬЕЗОТЕХНИКИ

Глазунова Е.В., канд. физ.-мат. наук, ORCID 0000-0001-9936-8961,
Андрюшина И.Н., канд. физ.-мат. наук, ORCID 0000-0001-8058-4381,
Лымарь Д.В., ORCID 0009-0001-3747-2832,
Бобылёв В.А., ORCID 0000-0002-2214-0616,
Вербенко И.А., д-р физ.-мат. наук, ORCID 0000-0001-6229-9691,
Резниченко Л.А., д-р физ.-мат. наук, проф., ORCID 0000-0001-5202-1610
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону, РФ
glazunova@sfedu

Введение. Основной рынок элементной базы электронной техники занят функциональными свинецсодержащими материалами на основе твёрдых растворов (ТР) бинарной системы титаната-цирконата свинца [1, 2]. Известная токсичность этого химического элемента, усиливающаяся в сложных композициях (многокомпонентных ТР), ограничивает использование последних в качестве основ материалов различного назначения, особенно применяемых в высокотемпературных областях техники (Т>1200К). Это сопряжено с возможностью нарушения их стехиометрии при таких сверхэкстремальных условиях за счёт возгонки свинца.

В связи с вышесказанным очевидна необходимость в исключении агрессивных элементов из состава ТР, используемых в качестве основ разрабатываемых функциональных материалов

Цель работы – разработка экологически чистых материалов и датчиков для нужд высокотемпературной пьезотехники.

Основная часть. Основным современным трендом материаловедческого направления электронной техники является экологизация её элементной базы. Это, прежде всего, исключение свинца и других токсичных элементов (кадмий, ртуть) из состава композиций, используемых в качестве основ функциональных материалов различного назначения. Необходимо также «очистить» технологический процесс получения как материалов, так и датчиков с их участием, от процедур, способствующих загрязнению окружающей среды.

В НИИ физики ЮФУ, единственном российском научно-образовательном центре, разработкой подобных материалов и устройств занимаются представители известной Ростовской научной школы «Сегнетоэлектрического материаловедения», основанной более полувека тому назад. Создано несколько групп материалов, охватывающих

практически все пьезотехнические направления [3-5]. Но при этом следует отметить следующее:

– созданный нами материал на основе метаниобата лития обладает достаточно высокими пьезосвойствами (d_{33}=12пКл/Н, K_p = 0.29), но его $T_{раб.пред.}$ =1200К и анизотропия пьезосвойств, хоть и высока (~20), но конечна, что определяет появление паразитных резонансов;

– изготовленные нами материалы на основе метаниобата лития с пироniобатами кальция и(или) стронция имеют более высокие $T_{раб.пред.}$ (>1200К), но значительно сниженные пьезохарактеристики;

– разработанный нами нанотехнологический (на уровне кристаллической и зеренной структур) процесс текстурирования («придания» неизотропной формы зерен) позволил повысить пьезоотклик. Но способ применен не к вышеуказанным высокотемпературным материалам, а к объектам, принципиально отличающимся по составу ((Na, K, Li)(Sb, Nb, Ta)O_3) и назначению (частотно-селективные устройства, приборы медицинской диагностики).

Суть предлагаемой работы: взяв в качестве основы разработанный нами материал на базе метаниобата лития с пироniобатами кальция и(или) стронция, модифицировать его оригинальными добавками, которые, в совокупности с усовершенствованным (применительно к новым объектам и новым масштабам производства вышеописанным методом позволят изготовить материал с целевыми свойствами, что и было сделано нами.

При создании высокотемпературных бессвинцовых материалов на основе ниобатных пьезокерамик обращено внимание на развитие в них в процессе получения весьма заметных внутренних механических напряжений, результатом чего является саморазрушение объектов. В работе показаны пути минимизации и полного исключения эффектов трещинообразования в керамиках, а также генерируемых этими явлениями деструкционных процессов. Для этого использованы приёмы стехиометрического и сверхстехиометрического модифицирования ниобатных основ изо- и гетеровалентными ионами.

Заключение. Создание новых материалов и датчиков на их основе значительно повысит эксплуатационные показатели измерительно-диагностической аппаратуры, что позволит создать серьезную конкуренцию производителям данной продукции на рынке сбыта. Разработанные (и запатентованные) нами материалы и датчики могут эффективно использоваться в высокотемпературной УЗ-технике, дефектно-(и толщино) метрии, судо-, автомобилестроении, металлургии (анализ качества горячего проката). В авиационной технике 5-го и 6-го поколения будут необходимы неохлаждаемые датчики параметров движения (давления, вибрации, деформации, ускорения), работающие непосредственно в зоне температур до 2300 К; аналогичные датчики в ракетостроении должны иметь рабочие температуры до 4300 К.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания в сфере научной деятельности. Проект № FENW-2023-0010/ГЗ0110/23-11-ИФ. Тема: «Мультикомпонентные интеллектуальные структуры: фазопереходные кроссинг-эффекты и стратегии ускоренного дизайна эко-систем для технологий цифрового проектирования устройств контроля параметров физических сред». Использовано оборудование Центра коллективного пользования Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел».*

Список литературы

1. Ramesh, S. A review on giant piezoelectric coefficient, materials and applications / S. Ramesh, D. Ravinder, K.C.B. Naidu, N.S. Kumar, K. Srinivas, D. Baba Basha, B. Chandra Sekhar // Biointerface Res. Appl. Chem. – 2019. – V. 9. – P. 4205–4216. https://doi.org/10.33263/ BRIAC95.205216.
2. Hao J. Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics / J. Hao, W. Li, J. Zhai, H. Chen // Mater. Sci. Eng. R Reports. – 2019. – V. 135. – P. 1-57. doi: 10.1016/j.mser.2018. 08.001.
3. Dantsiger A.Y. High-Efficiency Ferro-Piezoceramic PCR-type Materials for Various Applications / A.Y. Dantsiger, O.N. Razumovskaja, L.A. Reznitchenko, L.D. Grineva, S.I. Dudkina, S.V. Gavrilyatchenko, N.V. Dergunova // Proceedings of 1994 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics. – 1994. – P. 175-177. doi: 10.1109/ISAF.1994.522330.
4. Вербенко И.А. Экологически чистые интеллектуальные материалы с особыми электрическими и магнитными свойствами. Пути поиска: модифицирование: монография в 2-х т.: Т. 1 / И.А. Вербенко, Е.В. Глазунова, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко; Южный фед. ун-т. – Ростов-на-Дону: Изд-во ООО «Фонд науки и образования», 2020. – 323 с. – ISBN 978-5-907361-25-6.
5. Вербенко И.А. Экологически чистые интеллектуальные материалы с особыми электрическими и магнитными свойствами. Пути поиска: модифицирование: монография в 2-х т.: Т. 2 / И.А. Вербенко, Е.В. Глазунова, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко; Южный фед. Ун-т. – Ростов-на-Дону: Изд-во ООО «Фонд науки и образования», 2020. – 324 с. – ISBN 978-5-907361-26-3.

УДК 622.02:539.2/.8

ПРОГНОЗ ИЗМЕНЕНИЯ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ЛИКВИДИРУЕМОЙ ШАХТЫ

Гордиенко М.В., Шевченко Е.Н., канд. техн. наук
ФГБНУ «Республиканский академический научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт горной геологии, геофизики, геомеханики и маркшейдерского дела», г. Донецк, РФ
gordiencko.mariya@gmail.com

Введение. В конечный период затопления обособленных одиночных шахт или групп шахт на значительной части шахтных полей происходит коренное изменение сложившейся гидрогеологической и инженерно-геологической обстановки в приповерхностной зоне. Долины рек и балок, которые в условиях эксплуатации шахт являются областями питания, при полном затоплении горных выработок трансформируется в области разгрузки шахтных вод. При этом масштабы подтопления будут больше, чем это характерно для естественных условий.

Цель. Целью работы является прогнозная оценка подтопления шахтных полей ликвидируемых шахт и подход к анализу гидрогеологической обстановки, сложившейся на горном отводе на конечном этапе затопления.

Основная часть. В результате добычных работ, сопровождающихся образованием зон обрушения, значительно уменьшаются фильтрационные сопротивления горного массива в направлении от водоразделов к речным долинам. Поэтому на водоразделах и склонах, после стабилизации процесса затопления выработок отметка зеркала шахтных вод часто ниже уровня подземных вод, имевших место в естественных условиях до начала строительства шахты, а, следовательно, площадь подземного водосбора, обводняющего угольные пласты и величина разгрузки, больше, чем это имело место в естественных условиях. Также развитие поверхностной инфраструктуры, на отдельных участках шахтных полей, привело к увеличению инфильтрационного питания подземных вод с 25–30 мм/год до 60–100 мм/год и более. Особое внимание при оценке результатов гидрогеологических наблюдений следует уделять сезонным паводковым явлениям и среднегодовому количеству выпавших осадков [1].

Масштабы проявления процессов подтопления на поле ликвидированной шахты во многом определяются характером гидравлической связи между поверхностными и грунтовыми водами, с одной стороны, и затопленными выработками – с другой. Так, в случае, если горные выработки шахты расположены в непосредственной близости о реки, а водоносные горизонты, обводняющие выработки

рассматриваемого пласта, обладают хорошей проницаемостью и пересекают долину реки, следует ожидать, что разгрузка шахтных вод будет происходить при небольших перепадах напоров между зеркалом шахтных вод и уровнем аллювиального водоносного горизонта. Выходы шахтных вод на поверхность в этом случае будут иметь место на низких относительно поймы отметках склона. Активизация процессов подтопления и заболачивания в этих условиях будет иметь место на относительно ограниченных площадях, приуроченных к пойме и нижним частям склонов речной долины. В тех случаях, когда горны выработки удалены от речной долины (потенциальной области разгрузки), а обводняющие их водоносные горизонты характеризуются низкой проницаемостью и выходят на дневную поверхность на значительном расстоянии от реки, гидравлическая связь рассматриваемых выработок с поверхностными и грунтовыми водами речной долины является затрудненной. В этих условиях разгрузка шахтных вод в речную долину будет происходить при значительных перепадах напоров между зеркалом шахтных вод и уровнями грунтовых вод в аллювий, и, следовательно, излив шахтных вод будет иметь место на более высоких отметках, чем это характерно для первого случая.

Прогнозная величина перепада напоров (ΔH) между зеркалом шахтных вод и отметкой воды в аллювии можно оценить по формуле:

$$Q_ш = \frac{k_0}{m} F \Delta H, \quad (1)$$

где k_0 – средняя величина коэффициента фильтрации пород, залегающих между горными выработками; m – средняя длина пути фильтрации, м; F – средняя площадь фильтрационного потока, м^2; $Q_ш$ – ожидаемая величина разгрузки шахтных вод, определяемая балансовыми методами или же по эмпирической зависимости, связывающей величину шахтного водотока с уровнем затопления, м^3/сут.

Практическое применение указанной зависимости сопряжено с большими затруднениями, вытекающими, прежде всего из отсутствия достоверной информации о значениях коэффициента фильтрации (k_0) на конкретных участках шахтного поля [2]. А если учесть, что в большинстве случаев вектор фильтрации при разгрузке шахтных вод направлен под углом к напластованию, становится, очевидно, что оценка этого параметра с приемлемой для практики точностью, в большинстве случаев, не может быть выполнена. Поэтому, при практических расчетах прогнозной величины ΔH рекомендуется оценивать комплексный коэффициент перетока без определения конкретных значений входящих в него параметров:

$$\frac{k_0}{m} F = \frac{Q_p}{\Delta H}, \quad (2)$$

где *Qp* – величина водопритока в выработках рассматриваемого пласта, формирующегося в долине реки, м^3.

Оценка водопритока в выработки пласта, формирующегося за счет поглощения поверхностного стока и вод аллювия (*Qp*), производится по материалам наблюдений геологической службы шахты. Если расположение пунктов замера притоков в шахте не позволяет однозначно оценить эту величину, выделение последней из общего притока по рассматриваемому пласту производится исходя из конкретной гидрогеологической обстановки. Наиболее надежный метод оценки *Qp* – анализ динамики водотоков за весь период отработки.

Значение перепада напоров (*ΔH*), при котором происходит переток поверхностных и аллювиальных вод в выработки шахты, определяется как разница абсолютных отметок уровня аллювиального водоносного горизонта и выработок шахты в зоне перетока. В случае, если между аллювием и горными выработками гидравлическая связь при работе шахты отсутствовала, а переток из аллювия осуществлялся путем дождевания, в качестве *ΔH* принимается средняя мощность водоносного горизонта аллювиальных отложений долины реки. При известной величине коэффициента перетока прогнозная величина перепада напоров ($\Delta H_п$) между зеркалом шахтных вод и уровнем воды в аллювии оценивается по зависимости:

$$\Delta H_п = Q_ш / (\frac{k_0}{m} F), \quad (3)$$

где $Q_ш$ – величина расхода шахтных вод, которые будут разгружаться в пониженных участках рельефа на конечный период затопления шахты, м^3/час.

Заключение. Предложенный подход к оценке подтопления горных отводов ликвидируемых шахт позволяет аналитически установить минимальные абсолютные отметки излива шахтных вод на земную поверхность на конечном этапе затопления шахты.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (номер темы № FRSR-20230006).*

Список литературы

1. Мироненко В. А. Динамика подземных вод / В. А. Мироненко. – М.: Недра, 1983. – 357 с.
2. Дрибан В. А. Метод определения фильтрационных характеристик многократно подработанного массива [Текст] / В. А. Дрибан, Н. А. Дуброва // Сборник научных трудов Укрними Випуск 15 / Под. общ. ред. А. В. Анциферова. – Донецк, УкрНИМИ НАН Украины, 2015. – С. 192-208.

УДК 658.567.1: 628.3 : 628.345.1 : 628.349.087

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ КОАГУЛЯНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ГАЗА

Григорьев М.А., канд. биол. наук, ***Ерохин М.А.,*** канд. техн. наук,
Белов А.Е.
АО ГНЦ «Центр Келдыша», г. Москва, РФ
mikhail-81@yandex.ru

Введение. В настоящее время большое значение уделяется проблемам экологии и развитию современных технологий, позволяющих снизить негативное влияние на природу. Особенно остро эта проблема стоит в нефтегазовом секторе, где при процессе добычи полезных ископаемых образуется большое количество отходов. Поиск решения проблем экологической безопасности в нефтегазовой отрасли и возможности повторного использования образовавшихся сточных вод, является первостепенной задачей государства и предприятий нефтегазовой отрасли. Для решения данных задач основной упор делается на разработку комплексных технологий очистки с нулевым сбросом жидких загрязненных отходов, с возможностью получения очищенной пресной воды для повторного использования [1,2].

Цель. Целью данной работы являлось изучение влияния алюминиевых коагулянтов на эффективность очистки отработанных буровых растворов, используемых при бурении нефтегазовых скважин, и разработка технологий по их комплексной очистке, с целью снижения экологических загрязнений.

Основная часть. Буровые растворы являются отходами, образующимися при бурении скважин и добычи нефти и представляют собой высокоминерализованные устойчивые суспензии с высоким содержанием твердой коллоидной фазы. В растворе содержится большое количество органических составляющих, обеспечивающих требуемые реологические свойства – диспергаторов и других добавок, не позволяющих оседать взвесям. Также в состав буровых растворов входят вода, бентонит, органические и неорганические соединения, шлам выбуренной породы.

В настоящий момент времени Государственным научным Центром им. М.В.Келдыша разработана и успешно апробирована в производстве технология очистки буровых растворов, включающая механические и физико-химические этапы очистки, в том числе обратный осмос [2]. Учитывая неоднородность буровых растворов, основной проблемой разработки эффективной технологии очистки является правильный подбор алюминиевых коагулянтов, а также определение их дозировки в сочетании с прочими методами очистки буровых растворов. Возможность

использования таких коагулянтов исследована на экспериментальной установке Центра Келдыша.

Исследуемый буровой раствор был очищен на стадии грубой очистки на виброситах, затем проведено разделение фаз на лабораторной центрифуге марки ОПн-8 при частоте вращения 6000 об/мин. С целью удаления взвешенных веществ и органики из полученного фугата (фугат 1), проведены исследования по выбору вида и оптимальных доз алюминиевых коагулянтов, позволяющих обеспечить необходимую степень очистки фугата 1: алюминия сульфат (раствор 7,5±0,4 % Al_2O_3 ТУ2141-064-00205067-2010), смесевой реагент Аква-Аурат 190М (раствор 7,5±0,4 % Al_2O_3 и флокулянт Полидадмах, не более 2,0 %, ТУ2163-080-00205067-14), полиоксихлорид алюминия (ПОХА) Аква-Аурат 18 (раствор 17±0,5 % Al_2O_3 ТУ2163-069-00205067-2007), подщелачивающий реагент – раствор щелочи добавлялся для поддержания значения pH в оптимальной области 6,8-7,2.

В ходе процесса коагуляции шло интенсивное образование агломератов по всему объему раствора, в результате чего раствор превращался в густую суспензию, имеющую консистенцию сметаны. После окончания процесса коагуляции, полученная суспензия повторно разделялась на лабораторной центрифуге при факторе разделения *К*=2000, с получением фугата 2.

Физико-химический состав и характеристики фугата 1 и 2 приведены в таблице.

Таблица

Характеристики раствора на различных этапах очистки

Показатели	**Фугат 1.** Раствор, до обработки алюминиевыми коагулянтами	**Фугат 2**. Фугат 1 после обработки алюминиевыми коагулянтами и повторным центрифугированием
Доля жидкой (осветленной) фазы, % об.	65 – 75	60 – 68
Мутность, NTU	>1000	10-20
Плотность, кг/м^3	1000	1000
Взвешенные вещества, г/дм^3	0,9-1,8	0,0058-0,012
Значение pH	9,2	6,9-7,2
ХПК, мгO_2/дм^3	~10 000	96
Электропроводность, мкСм/см	8 400	11 300
Алюминий, мг/дм^3	115	15
Барий, мг/дм^3	25	18

В ходе проведенных экспериментов, установлено, что:

– разницы в эффективности работы коагулянтов полиоксихлорида алюминия, сульфата алюминия и смесевого реагента не наблюдалось [2, 3].

– оптимальная концентрация коагулянта Al^{3+} составила для эффективного удаления мутности и органики 1000-1500 мг/дм^3. Мутность раствора при этом уменьшалась с >1000 NTU до 10-20 NTU.

Дальнейшая очистка раствора была осуществлена с применением фильтрации на фильтре с кварцевой загрузкой и микрофильтрах с рейтингом фильтрации 5 мкм, что позволило применить обратноосмотическое обессоливание. Однако, поскольку уровень очистки после микрофильтрации остается недостаточным (мутность находится на уровне 0,5-1,0 NTU), то обратноосмотические мембраны подвергаются частой химической промывки и замене. Дальнейшие исследования будут направлены на повышение уровня очистки до соответствия его критериям подачи воды на обратный осмос.

Заключение. Таким образом, в ходе проведенных исследований специалистами Центра Келдыша изучены и подобраны оптимальные значения применения алюминиевого коагулянта, усовершенствована технология эффективной очистки отработанных буровых растворов, показана возможность применения обратноосмотического обессоливания.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в инициативном порядке за счет собственных средств.*

Список литературы

1. Ягафарова Г.Г. Утилизация экологически опасных буровых отходов / Г.Г. Ягафарова, В.Б. Барахнина // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2006. – № 1. – С. 38.
2. Ерохин М.А. Подходы к решению проблемы комплексной переработки отработанных буровых растворов / М.А. Ерохин, М.А. Григорьев, Н.Н. Казанцева, Подымова О.А. // Сб.: Проблемы геологии и освоения недр. Труды XXVII Международного молодежного научного симпозиума имени академика М.А. Усова, посвященного 160-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и 140-летию академика М.А. Усова, основателям Сибирской горно-геологической школы. – Томск, 2023. – С. 146-147.
3. Григорьев М.А. Комплексная переработка буровых растворов нефтяных скважин / М.А. Григорьев, М.А. Ерохин // Сб. научных статей по материалам XII Международной научно-практической конференции обучающихся, аспирантов и учёных «Опыт, актуальные проблемы и перспективы развития нефтегазового комплекса». – Тюмень. 2023. – С. 322-326.
4. Ерохин М.А. Очистка отработанного бурового раствора методами реагентной коагуляции и электрокоагуляции / М.А. Ерохин, Н.Н. Казанцева, А.Е. Белов и др.// Химическая промышленность сегодня. – №6. – 2023. – С. 29-36. DOI 10.53884/27132854_2023_6_29.

УДК 504:629.056.8

ПРИМЕНЕНИЕ НЕЧЕТКИХ МНОЖЕСТВ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ОДНОРОДНЫХ ПОЛЕЙ ЭКОСИСТЕМ

Долгих В.П., канд. техн. наук, науч., ***Проценко В.И., Ерофеева Л.К.***
ФГБОУ ВО «Донбасский государственный технический университет», г. Алчевск, ЛНР, РФ
vidoscience@mail.ru

Одной из целей экологического мониторинга территории является сравнение полученных данных окружающей среды с нормативными показателями. Это могут быть факторы, связанные с содержанием пыли в воздухе, ареалом зоны затопления вследствие паводка или разлива реки [1].

Традиционным способом получения исходной информации является проведение серии замеров в характерных точках местности. Дальнейшее проведение расчетов требует введения поправочных коэффициентов, отражающих специфику анализа. Здесь может быть учтено влияние метеовоздействий (ветер, снег), экранных эффектов естественных (рельеф) и искусственных (лесопосадки, строения) преград. Полученные данные обрабатываются и отражаются в виде графиков, расчетных таблиц, карт.

С внедрением в практику информационных технологий произошел значительный прорыв в подобных исследованиях, что нашло свое отражение в совершенствовании методов и приемов анализа. Известно, что для контроля локальных участков достаточно обычных замеров на местности. Если же территория обзора расширена до нескольких десятков или сотен квадратных километров, то на помощь приходят средства дистанционного зондирования. Здесь в качестве материала может быть использована электронная форма документа, где средствами компьютерной графики создается и обрабатывается электронное изображение местности в растровом виде. Источником (растровой подложкой) выступает аэро- и космоснимки высокого разрешения. Изображение может включать как объекты однородной структуры (строения, лесополосы, дорожная развязка и пр.) и неоднородной (участки загазованности, облака пыли, разливы рек).

В качестве одного из методов предлагается рассмотреть вариант локализации однородных границ – пикселов растра, имеющих идентичную или близкую к идентичной интенсивность. Для этой цели используется теория нечеткой логики (fuzzy logic), разработанная Л. Заде и успешно используемая для описания неопределенностей [2].

Для построения однородных полей экосистем потребуется растровая основа или изображение плана местности [3]. После выделения исследуемой зоны указывается пиксел изображения, который связан с определенной плотностью исследуемой среды и вводится пороговое

значение интенсивности, если это не предусмотрено алгоритмом. Далее выбирается очередной пиксел и процесс идет инерционно.

Для значения интенсивности I задается функция принадлежности M(I), где для типовых значений устанавливается ранг. Величина ранга может меняться от 0 (абсолютная прозрачность) до 1,0 (полная темнота).

Следующим шагом идет этап фазификации. Определяются входные лингвистические переменные. Для их описания можно выбрать интенсивность цветовых компонент I(R), I(G), I(B). Если изображение монохромно или получено в градациях серого – I(S). Причем значения варьируются от комбинации [0,0,0] до [1,1,1], что соответствует белому и черным цветам (для монохромного) от [0,0,0] до [255,255,255] для каждого компонента цвета.

Согласно теории нечетких множеств каждому значению переменной необходимо поставить в соответствие значение терма численного ряда из диапазона от 0 до 1. Задача решается априорно и может иметь следующий вид: темно – 1; светлее – 0,75; светло – 0,5; очень светло – 0,25; ярко – 0. Схематично это можно представить в виде графиков наложений (рис. 1).

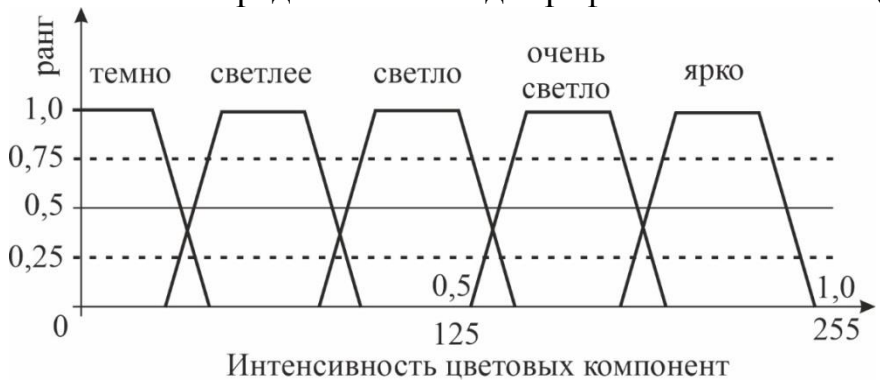


Рис. 1. Лингвистическая переменная I и ее функция принадлежности M(I)

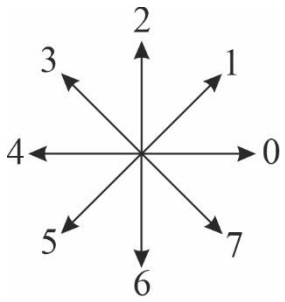


Рис. 2. Возможные направления выбора очередного пиксела

Другой лингвистической переменной выступает маска растра. Для нашего случая удобно, чтобы она была 3x3.

В качестве термов данной лингвистической переменной будут значения кодированных векторов в 8-компонентной окрестности, которые задаются согласно коду Фримана (рис. 2). Эти значения определяют параметры выходной переменной и выглядят следующим образом: вверх – 0, вверх и вправо – 1, вправо – 2, вниз и вправо – 3, вниз – 4, вниз и влево – 5, влево – 6, вверх и влево – 7.

Для оценки маски можно использовать различные комбинации составляющих, что напоминает использование полутонов при устранении ступенчатости. Для рассматриваемого случая –

это заданные пороговые значения (для цветовых компонентов или монохромного изображения), по которым происходит выбор очередного пиксела.

Список условий выявляет ту базу знаний, которая обеспечивает выполнение поставленной задачи. Например: *если* <интенсивность – ярко> *и* <изменение площади маски – 0> *то* <направление – вправо>.

Весь возможный массив ситуаций можно оформить в виде таблицы нечетких правил, которая представлена в таблице.

Таблица

Перечень нечетких правил

Диапазон	Направления выбора пиксела согласно интенсивности и площади маски				
	Темно	Светлее	Светло	Очень светло	Ярко
≤0,25	Вверх	Вверх	Вверх и вправо	Вправо	Вправо
0,26-0,5	Вверх	Вверх	Вправо	Вправо	Вправо
0,51-0,75	Вверх и влево	Вверх и влево		Вниз и вправо	Вниз и вправо
0,76-1,0	Влево	Влево	Влево	Вниз	Вниз
≥1	Влево	Влево	Вниз и влево	Вниз	Вниз

Полученная последовательность команд (после замыкания контура, что определится совпадением координат точек начала и конца) проходит дефазификация. На этом этапе нечетким командам ставятся в соответствие выбор координат соответствующих пикселов. За этим следует регенерация изображения и удаление лишних точек растра, постороннего «шума». Заключительные манипуляции связаны с расчетом длины границы поля, определением общей площади рассматриваемой экосистемы.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования выполнены за счет средств федерального бюджета (код темы: FRRU-2024-0004 в ЕГИСУ НИОКТР).*

Список литературы

1. Подлипенская, Л. Е. Возможность использования спутниковых систем навигации в геоэкологических исследованиях / Л. Е. Подлипенская, С. А. Горельников, Н. П. Кусайко // Экологический вестник Донбасса. – 2021. – № 1. – С. 50–61.
2. Zadeh, L.A. Toward a Theory of Fuzzy Systems / L.A. Zadeh // Aspect Network and System Theory. – New York: Rinehart and Winston, 1971. – 36 с.
3. Ширяев, А. П. Основы нечеткой логики и нейросетевые алгоритмы: учебно-методическое пособие / А. П. Ширяев, А. Ф. Петрова, Е. Н. Петров, А. А. Доронина, К. С. Николаев. – Москва: МИЭТ, 2020. – 87 с.

УДК 622.02:528.7

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ ДИСТАНЦИОННОГО ЗОНДИРОВАНИЯ ФОТОГРАММЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КАРТОГРАФИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ ГИС

Дуброва Н.А., канд. техн. наук, ORCID: 0000-0003-2197-902X
ФГБНУ «Республиканский академический научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт горной геологии, геофизики, геомеханики и маркшейдерского дела», г. Донецк, РФ
dubrovan@mail.ru

Введение. Задачи оперативного спутникового контроля природных ресурсов, исследования динамики протекания природных процессов и явлений, анализа причин, прогнозирования возможных последствий и выбора способов предупреждения чрезвычайных ситуаций являются на современном этапе неотъемлемым атрибутом методологии сбора информации о состоянии интересующей территории, необходимой для принятия правильных и своевременных управленческих решений.

В настоящее время данные космических систем изучения природных ресурсов, как классические космоснимки, так и данные интерференционной съемки, широко используются при изучении сдвижений и оседаний земной поверхности Земли, в том числе, и вызванных активизацией деформационных процессов при затоплении.

Цель. Целью работы является отработка методики ортофототрансформирования космических снимков земной поверхности на тестовой модели для последующего их использования в качестве картографической основы при создании геоинформационной системы провалоопасных зон районов г. Донецка.

Основная часть. Ортофототрансформирование это преобразование снимка, как центральной проекции, в карту (ортофотоснимок), как ортогональную проекцию. В качестве тестовой модели для отработки методики ортофототрансформирования выбрана пара космических снимков территории северного Алжира (рис.). Изначально снимки представлены в виде файлов формата *.dat, которые трансформируются в цифровой снимок местности. К каждому снимку прилагаются файлы-дополнения в которых хранятся географические координаты спутника, углов и центра снимков, а также значения углов ориентирования и высоты фотографирования. Для получения ортофотокарты было выполнено внутреннее, взаимное и внешнее ориентирование снимков.

Для внутреннего ориентирования снимков необходимо определить параметры преобразования реальной системы координат снимка в эталонную систему координат. При работе с аэрофотоснимками для этого используются координаты меток из описания камеры и координаты этих

же меток, измеренные на образе. Но так как исследуемые снимки получены методом дистанционного зондирования, то параметры камеры определяются экспериментальным и аналитическим способами.

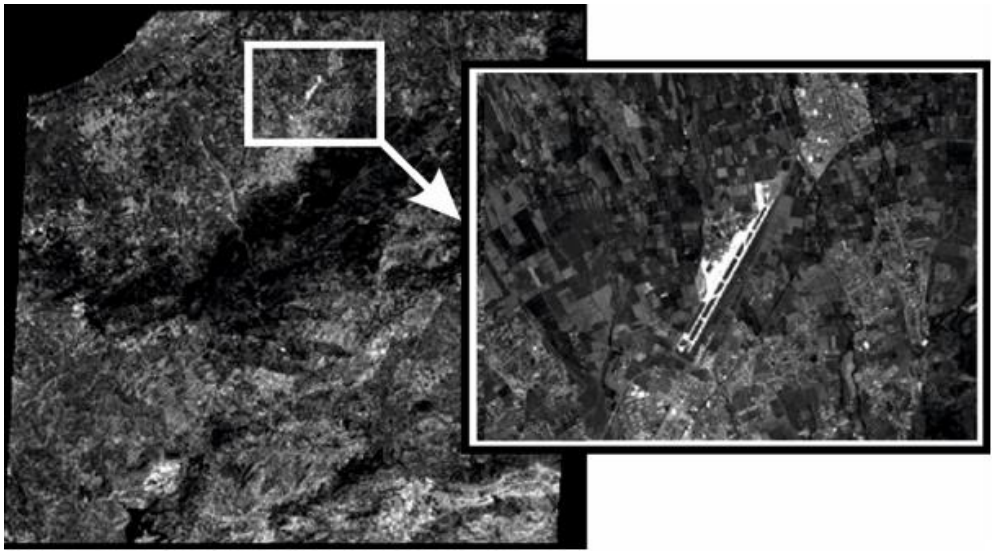


Рис. Левый тестовый космический снимок и детализированный фрагмент территории

За координаты меток камеры были приняты величины, полученные путем введения условной системы координат на основе геометрических размеров снимка, а значение фокусного расстояния было найдено аналитически:

$$\frac{1}{m} = \frac{f}{H}, \qquad (1)$$

где m – масштаб снимка; f – фокусное расстояние камеры, м; H – высота фотографирования, м.

Удовлетворительные результаты внутреннего ориентирования позволили перейти к взаимному ориентированию снимков. Для этого используются измеренные по растровым образам координаты характерных точек левого и правого снимков по шести стандартным точкам. Возможно использование различных схем измерений координат точек, но мы использовали стандартную схему из шести точек. Схема расположения точек определяет зоны, в которые последовательно будут перемещаться марки для регистрации. Важно, что чем ближе будет указанный базис к реальному, описанному в текущем описании фотокамеры и от которого зависит величина зоны перекрытия, тем точнее будет соответствие между схемой и снимками.

Раздел внешнего ориентирования цифровой модели предназначен для вычисления элементов внешнего ориентирования цифровой модели. Для расчетов используются координаты опорных точек занесенные в файл цифровой модели и измеренные на растровом образе координаты этих точек. На этом этапе работы возникла проблема идентификации опорных

точек, т.к. не удалось найти картографическую основу на данный участок местности удовлетворяющей точности, поэтому было принято решение в качестве опорных точек использовать шесть характерных точек местности, ранее использовавшихся для взаимного ориентирования. Для реализации этой задачи необходимо было найти координаты характерных точек в прямоугольной системе координат. У нас имелись географические координаты углов и центра снимка, а также спутника в момент фотографирования, которые были перевычислены в прямоугольные и задача была решена методом аффинного преобразования:

– сначала вычисляем элементы матрицы коэффициентов аффинного преобразования:

$$N = \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \\ a_2 \\ b_2 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.025 \\ 0.147 \\ 4.072*10^6 \\ 0.146 \\ 0.025 \\ -1.022*10^5 \end{pmatrix} \quad (2)$$

где N – матрица коэффициентов аффинного преобразования; a_1, b2-коэффициенты аффинного преобразования.

Затем, подставим значения коэффициентов в формулу 3 и создадим файл-опору:

$$\begin{cases} \bar{x} = a_1 x + b_1 y + c_1 \\ \bar{y} = a_2 x + b_2 y + c_2 \end{cases} \quad (3)$$

где $\bar{x}, \bar{y}$ – перевычисленные значения координат.

После выполнения всех видов ориентирования была построена цифровая модель рельефа и выполнено автоматическое позонное ортофототрансформирование.

Заключение. Отработана методика ортофототрансформирования космических снимков земной поверхности на тестовой модели. В результате работы получены ортофотокарты масштабов 1:100 000, 1:50 000 и 1:25 000. Полученные по предложенной методике результаты могут быть использованы в качестве картографической основы при создании геоинформационной системы провалоопасных зон районов г. Донецка.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (номер темы № FRSR-2024-0001).*

Список литературы

1. Лобанов, А.Н. Фотограмметрия / А.Н. Лобанов, М.И. Буров, Б.В. Краснопевцев. – М.: «Недра», 1987. – 309 с.
2. Верещака, Т.В. Визуальные методы дешифрирования / Т.В. Верещака, А.Т. Зверев, С.А. Сладкопевцев, С.С. Судакова. – М.: «Недра», 1990. – 341 с.

УДК 662.818.4

БРИКЕТЫ НА ОСНОВЕ КОКСОВОЙ ПЫЛИ

Еремеев Е.А.,
Ушаков К.Ю., канд. техн. наук, доц., ORCID 0000-0001-7232-8185
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева», г. Кемерово, РФ
erem.eg@mail.ru

Введение. В производственных процессах металлургических предприятий, где используется каменноугольный кокс, образуются значительные количества коксовой пыли, которая с одной стороны в дальнейшем не применяется и относится к классу отходов, а с другой может быть отнесена к топливным вторичным энергетическим ресурсам. Образование и не использование отходов производства может приводить к обострению экологических последствий деятельности предприятия, а также приводить к экономическим потерям, за счет не рационального использования топливных ресурсов. Вследствие этого возникает необходимость разработки технологий использования коксовой пыли как вторичного энергетического ресурса. Одним из направлений может быть переработка коксовой пыли в топливные брикеты как для промышленного предприятия, так и для бытовых потребителей. Немаловажным фактором для использования подобных брикетов для бытового потребителя (сжигание в отопительных печах и котлах) является их бездымность, за счет использование коксовой пыли с низкими значениями выхода летучих.

Целью данного исследования является разработка рецептуры брикетов на основе коксовой пыли (отхода металлургического предприятия), которые советуют прочностным и энергетическим требованиям топливным брикетам промышленного и бытового назначения.

Основная часть. В работе использована коксовая пыль металлургического предприятия, ведущего свою деятельность на территории Кемеровской области-Кузбасса. Фракционный состав и технические характеристики пыли представлены в таблице 1 и 2.

Для проведения фракционного анализа было использовано 100 грамм коксовой пыли. Фракционный анализ был выполнен на электродинамическом вибростенде ПЭ-6700, с использованием сит различного диаметра (от 0,5 до 0,05 мм.) согласно ГОСТу 4790–2017. Потери массы составили 1,49 грамма.

Согласно табл. 1 исходное вещество в основном состоит из частиц, размер которых менее 0,05 миллиметров и относится к категории пыль.

На данный момент существует большое количества видов связующего вещества для брикетирования топлив: глина, жидкое стекло, сульфитспиртовая барда, карбоксиметилцеллюлоза, лигносульфонат и

меласса [1]. В настоящей работе для изготовления брикетов была использована технология, описанная в патенте № RU2665044 C1 «Способ брикетирования мелких классов кокса» [2].

Таблица 1

Результаты рассева

Размер сита; мм.	Вес пыли, которая осталась на сите; г.	Процентное соотношение
0,5	Остатки	–
0,2	Остатки	–
0,1	0,48	0,48 %
0,05	3,62	3,62 %
Менее 0,05	94,41	94,41 %

Таблица 2

Технические характеристики коксовой пыли

Характеристика	Значение
Влажность, W	0,654 %
Выход летучих, V	1,104 %
Зольность, A	15,437 %
Теплота сгорания $Q^{в}_{р}$	6608 кал/г

Для создания брикетов были взяты три основные компонента: коксовая пыль, вода и связующее вещество (жидкое стекло). Прессование брикетов происходило на прессе под давлением одной тонны. В общей сложности было сделано 12 брикетов с разным соотношением компонентов, в некоторых для удержания влаги были добавлены древесные опилки. Сушка брикетов производилась на воздухе в условиях лаборатории. По результатам исследования на разрушающую нагрузку и прочность было выявлено, что время сушки брикетов для всех рецептур составила не менее 24 часов. Для брикетов также были определены технические характеристики и проведены испытания на определение прочности на сжатие и сбрасывание согласно с ГОСТом 21289–2018.

В рамках испытаний брикетов было определено, что лучшие показатели прочности имеет рецептура под номером 10, в которой используется: 75 % коксовой пыли, 20 % жидкого стекла и 5 % воды. Характеристики брикета представлены в таблице 3.

Таблица 3

Характеристики брикета

Характеристика	Значение
Влажность,	3,656 %
Выход летучих	2,386 %
Зольность	22,357 %
Прочность на сбрасывание	98,26 %
Разрушающая нагрузка	1,95 кН
Теплота сгорания	5684 кал/г

При добавлении связующего и воды к коксовой пыли увеличиваются влажность, зольность и выход летучих брикетов. При этом значения выхода летучих остаются и влажности в пределах 4 %, что ниже чем у традиционно используемого в бытовых печах каменного или бурого углей. Прочность полученных брикетов соответствует требованиям для их транспортирования к потребителям.

Заключение. Тем самым можно сделать вывод о возможности использования коксовой пыли в качестве сырья для топливных брикетов для бытовых потребителей. Для определения пригодности брикетов для промышленного применения необходимо определение индекса реакционной способности кокса (CRI) и прочности кокса после реакции (CSR).

Информация о финансовой поддержке: *работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № 075-03-2023-045/1 (FZES-2024-0001).*

Список литературы

1. Сухомлинов, Д. В. Получение каменноугольных брикетов с низкой температурой воспламенения / Д. В. Сухомлинов, В. Б. Кусков, Я. В. Кускова // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельные статьи (специальный выпуск). – Москва, 2013. – С. 20. – ISSN 0236-1493. – Текст: электронный.
2. Патент № 2665044 Российская Федерация, МПК C10L 5/02 (2006.01), C10L 5/06 (2006.01). C10L 5/10 (2006.01), C10L 5/12 (2006.01), C10L 5/14 (2006.01). Способ брикетирования мелких классов кокса : № 2018119637: заявл. 28.05.2018: опубл. 27.08.2018 / Темникова Е. Ю., Горбунков А. И., Горбунков И.А., Богомолов А.Р., Григорьева Е.А., Лапин А.А.; заявитель КузГТУ. – 5 с.: Текст: непосредственный.

УДК 629.7.064.56

СОЛНЕЧНЫЕ ПАНЕЛИ, ИХ УСТРОЙСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ

Зайцев И.Р., Карпунина О.Е., Седов С.С., канд. техн. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Казанский Национальный Исследовательский Технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ», г. Казань, РФ
oksana.karpunina.04@mail.ru

Введение. В современном мире перед человечеством остро встала проблема потепления в мире. Для её решения были предприняты действия, среди которых уменьшение выброса углекислого газа в окружающую среду. Это можно обеспечить благодаря новым источникам энергии, которые считаются экологически безопасными. Данная работа посвящена устройству и применению солнечных панелей, которые служат альтернативным источником энергии атомных электростанций (АЭС) и гидроэлектростанций (ГЭС).

Цель – изучить устройство солнечных панелей, рассмотреть их применение на примере электроснабжения средней общеобразовательной школы (СОШ) «МБОУ №86» г. Казань.

Основная часть. Ежегодно человечество потребляет огромное количество электроэнергии (от 10 трлн кВт/ч до 23 трлн кВт/ч). Чаще всего, для получения электроэнергии используются ГЭС, АЭС и разные виды твердотопливных электростанций, но это отрицательно сказывается на экологии. За последнее десятилетие появилось большое количество альтернативных источников энергии, которые распространены не так широко, как традиционные, однако представляют интерес из-за выгодности их использования. К таким источникам электроэнергии можно отнести ветряные электростанции, геотермальные станции, а также солнечные электростанции, конвертирующие энергию излучения солнца в электроэнергию [1].

Солнечная батарея (солнечная панель) представляет собой систему полупроводниковых устройств в виде фотоэлектрических преобразователей (солнечных элементов), которые преобразуют энергию солнца в постоянный электрический ток с применением принципа фотогальванического эффекта.

Элементы панелей могут быть изготовлены из одного слоя светопоглощающего материала (однопереходный) или использовать несколько физических конфигураций (многопереходные), чтобы воспользоваться преимуществами различных механизмов поглощения и разделения заряда.

Для работы фотоэлемента требуются три основных атрибута:

1) Поглощение света или генерации электронно-дырочных пар;
2) Разделение носителей заряда противоположных типов;
3) Отдельное извлечение этих носителей во внешнюю цепь [2].

Несколько солнечных элементов в интегрированной группе, все ориентированные в одной плоскости, составляют солнечную фотоэлектрическую панель или модуль. Солнечные элементы обычно подключаются последовательно, создавая аддитивное напряжение. Параллельное соединение ячеек даёт более высокий ток [3].

Принцип работы солнечного элемента заключается в том, что фотоны в солнечном свете попадают на солнечную панель и поглощаются полупроводниковыми материалами, такими как легированный кремний. Далее электроны возбуждаются от энергии, переданной фотонами. Будучи возбуждённым, электрон либо рассеивает энергию в виде тепла и возвращается на свою орбиту, либо вырывается и проходит через ячейку, достигнув электрода. Массив солнечных элементов преобразует солнечную энергию в постоянный ток [4]. Пример работы солнечной батареи представлен на рис. 1.

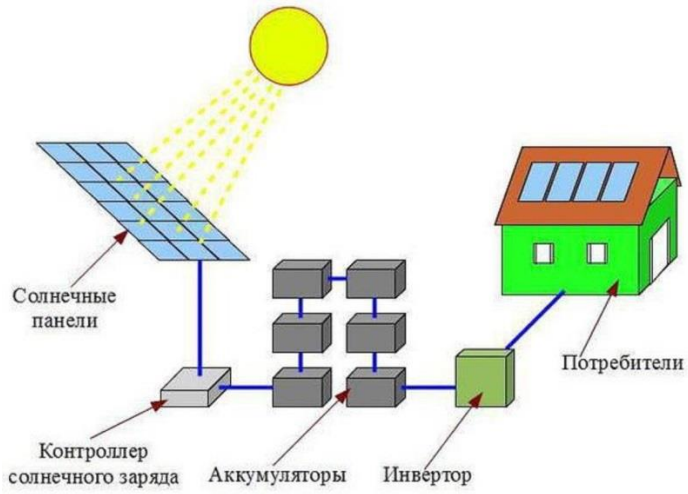


Рис. 1. Схема работы солнечной батареи

В данной работе был проведён анализ выгоды установки гелиопанелей на территории СОШ «МБОУ №86» г. Казань. Были получены данные об энергопотреблении образовательного учреждения за период «сентябрь 2023 – февраль 2024». Среднее энергопотребление здания школы на протяжении учебного года составило 400-450 кВт*ч в день, 1.12 млн/год. Далее был проведён анализ средних погодных условий за прошедшие 3 года, данные представлены на рис. 2.

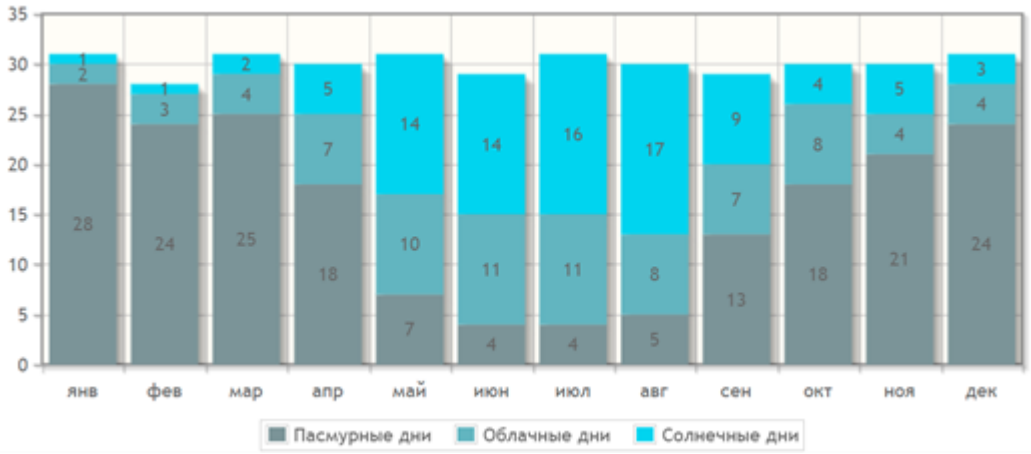


Рис. 2. Погодные условия за период 01.01.2021–31.12.2023 (усреднённые показатели)

Исходя из полученных данных, была рассчитана примерная стоимость установки солнечных панелей и энергохранилища. Стоимость приобретения и установки равна 10.7 млн рублей. Учитывая среднюю стоимость электроснабжения здания школы, которая равна 1.32 млн/год, стоимость обслуживания аппаратуры, срок окупаемости всего комплекса энергоснабжения будет равен 15 годам.

Заключение. Солнечная энергетика является молодой отраслью и составить конкуренцию традиционным отраслям (гидроэнергетика,

топливная энергетика и атомная энергетика) пока ей не удаётся из-за относительно низкого КПД и дороговизны производства. Однако в настоящее время в разработке находится ряд многообещающих проектов, которые смогут решить главные недостатки солнечной энергетики.

Учитывая все проанализированные данные по установке солнечных панелей на территории школы (срок окупаемости проекта 15 лет) и срок их службы в 15-20 лет, пока выгода от установки солнечных панелей незначительна.

Список литературы

1. Яковенко Н. А. и др. Солнечные водонагреватели, гелиоустановки, солнечные батареи и их КПД //Роль научно-исследовательской работы обучающихся в развитии АПК. – 2020. – С. 343-348. – EDN UPOOGF.
2. Чукарина М. В. Солнечные батареи: история, принцип работы, практическое применение // Поколение будущего: Взгляд молодых ученых-2020. – 2020. – С. 363-364. – EDN TOPLSN.
3. Миличко В. А. и др. Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития // Успехи физических наук. – 2016. – Т. 186. – №. 8. – С. 801-852. – DOI 10.3367/UFNr.2016.02.037703.
4. Жильцов С. А. Повышение КПД солнечных батарей // StudNet. – 2021. – Т. 4. – №. 4. 28. – С. 1-8. – EDN KBEDDG.

УДК 622

ПОВЫШЕНИЕ УРОВНЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ РЕГИОНА ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОРОДНЫХ ОТВАЛОВ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Кривцова Л.Д., Жиленко С.Н.
ГБУ «ДОНГИПРОШАХТ», г. Донецк, РФ
a1@dongipro.ru

Введение. Геоэкология добычи угля как одна из главных составляющих комплекса техногенной деятельности шахт не соответствует нормам сохранения благоприятных условий жизни людей и рационального использования земельных, водных, воздушных и других ресурсов. Процессы угледобычи и углепереработки связаны с образованием технологических отходов, которые на поверхности заскладированы в породных отвалах.

Использование и переработка отвальной породы – одно из направлений прекращения вредного воздействия породных отвалов на окружающую среду и восстановления природных ландшафтов. При ряде негативных последствий на окружающую среду породные отвалы

являются ценным источником вторичного сырья, которое может использоваться в различных отраслях промышленности. По вещественному составу породные отвалы представлены горными породами угленосной толщи, вскрышными породами, угольными и угольно-породными шламами и низкосортными углями. Минеральное сырье в отвалах – это огромная и практически бросовая минерально-сырьевая база с запасами, достаточными для создания перерабатывающих производств на многие годы [1].

Целью работы является анализ и обобщение литологического, минералогического и химического составов пород отвалов угольных шахт, которые являются определяющими для выбора основных направлений переработки пород отвалов и дальнейшего их использования.

Основная часть. Для первоочередного использования в качестве техногенного сырья для производственного комплекса приняты не подверженные горению породные отвалы закрытых шахт № 9, № 3-бис, им. К. И. Киселева и отвала ЦОФ «Снежнянская» в Торезско- Снежнянском районе ДНР. Рассматриваемые отвалы являются недействующими и расположены с соблюдением санитарно-защитной зоны до жилой застройки, следовательно, их переработка не окажет непосредственного негативного влияния на здоровье населения прилегающих территорий. Были проанализированы и обобщены пробы отвальных пород шахт им. XVII Партсъезда, № 17, «Донецкая» [2-4].

Основная масса исследованных проб состоит из осадочных пород от проведения горных выработок и переработки горной массы: сланцев песчаных и песчано-глинистых (до 35 %), сланцев глинистых (до 50 %), песчаников (до 5 %), углистого материала (до 9 %), обломков известняка (до 1 %). В незначительном количестве в виде включений в породах присутствуют: сидерит – 0,6 %, пирит – 0,7 %, кальцит – 1,6 %, полевые шпаты, акцессорные, рудные минералы – 0,2 %.

Для решения вопроса о промышленном использовании пород отвалов шахты имени К. И. Киселева ФГБОУ ВО «ДонНТУ» были исследованы пробы, отобранные из горных выработок шахты «Донецкая». Породы представлены глинистыми и песчано-глинистыми сланцами. Анализ показал, что пробы высокозольные: средняя зольность 85,5 – 92,7 %. Содержание серы колеблется от 1,07 до 2,68 %, что не превышает норму для сырья, используемого в производстве стройматериалов. Качество сырья и изделий из него зависят, в первую очередь, от химического состава золы породы. В исследованных пробах содержание кремнезема SiO_2 от 54,2 до 61,8 %, глинозема Al_2O_3 от 21,2–22,4 % и серного ангидрида от 0,3 до 2,4 %.

По химическому составу исследованные породы, в которых кремнезем не превышает 70 %, глинозем – более 12 % и серный ангидрид не более 3 % близки к природному сырью, применяемому в производстве пористых заполнителей и строительной керамики [5].

Кроме того, исследовались пробы глинистых сланцев для использования при производстве керамзита. Результаты анализов, кажущаяся плотность гравия 0,51–0,87 г/см^3 при температуре вспучивания 1200°С, свидетельствуют о возможности производства керамзита из сланца глинистого, по химическому составу близкому к природным видам сырья, используемого в производстве пористых заполнителей и строительной керамики.

Данные исследования направлены на обеспечение экологической безопасности региона и одновременно на получение экономической выгоды при использовании породных отвалов как техногенных месторождений в качестве сырья для промышленности.

Анализ состава породных отвалов Торезско – Снежнянского геолого-промышленного района показал, что содержащееся в них сырье пригодно для широкого промышленного использования. Продукты переработки техногенных месторождений рассматриваемого района предлагается использовать:

– в строительной промышленности (аглопоритовый щебень разных классов крупности);

– в дорожном строительстве (строительный щебень разных классов крупности);

– для получения угольного топлива (используемого в процессе производства аглопорита и бытового топлива).

Заключение. Литологический, минералогический и химический составы пород, слагающих отвалы, являются основными технологическими показателями для определения направлений использования породы и обусловливают целесообразность переработки породных отвалов Торезско – Снежнянского района в качестве вторичного сырья для отраслей народного хозяйства.

Реализация решений по переработке породных отвалов, обеспечит комплексное использование вторичных ресурсов путем полной переработки породных отвалов с организацией производства по выпуску товарных продуктов: бытовое топливо, строительный щебень, аглопоритовый щебень и песок, использование существующей промышленной инфраструктуры ликвидированных шахт, а также снижение факторов, негативно влияющих на окружающую среду.

Концепция организации производства разрабатывается с учетом экологических проблем и вопросов хозяйственной деятельности, направленных на предотвращение возникновения депрессивных территорий в Донбассе, а также возвращение высвобождаемых земель в народнохозяйственное пользование.

Список литературы

1. Мнухин Г. А. Породные отвалы – сырье будущего // Уголь Украины. – 2009. – №5. – С. 28-32. – ISSN 0041 5804.

2. Отчет о разведке месторождений антрацита. Разведка и переоценка запасов антрацита полей шахт № 3-бис, «Объединенная», № 2 и № 43 ГХК «Торезантрацит» / ПО «Укруглегеология». – Госрегистрация № У-99-36/10 – Донецк, 2003. – Книга 1. – 244 с.
3. Геологический отчет о доразведке резервного блока шахты № 9 и полей шахт № 4, 24 комбината «Торезантрацит» / Главное управление геологии и технического бурения / Трест шахтной геологии и технического бурения / Западноантрацитовское управление. – Госрегистрация № 39-74-10/2 – Донецк, 1971. – 316 с.
4. Геологический отчет о переоценке запасов антрацита поля шахты им. К. И. Киселева ПО «Торезантрацит» / ПО «Укруглегеология» / Западноантрацитовская ГРЭ. – Госрегистрация №39-86-16/1 – Донецк, 1987. – Книга 1. – 242 с.
5. Инструкция по изучению и оценке попутных твердых полезных ископаемых и компонентов при разведке месторождений угля и горючих сланцев. – М.: Наука, 1987. – 135 с.

УДК 54.061

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УГЛЕЙ КУЗНЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Кузнецов А.Б.,
Ушаков К.Ю., канд. техн. наук, ORCID 0000-0001-7232-8185
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачёва», г. Кемерово, РФ
shpala_04@mail.ru

Введение. Уголь является важнейшим сырьём для экономики России. Доля угольной отрасли в ВВП РФ превышает 1 %, при этом бóльшая часть экспорта приходится на энергетические угли [1]. Однако, ввиду политики глобальной декарбонизации и углеродной нейтральности, в настоящий момент наблюдается снижение востребованности угля в качестве энергетического носителя. В связи с этим возникает необходимость рассмотрения угля в качестве неэнергетического ресурса путём увеличения глубины его переработки. Сфера применения угольного сырья напрямую зависит от его характеристик, в частности, функциональных групп на поверхности углерода. Известно, что состав функциональных групп оказывает влияние на сорбционную активность сорбентов, которые могу быть получены из рассматриваемых в работе углей.

Цель исследования – изучение ряда энергетических углей Кузнецкого месторождения методом ИК-спектрометрии с целью определения функциональных групп, входящих в их состав.

Основная часть. В качестве исходного сырья рассматривались Кузнецкие угли марок «Д» и «ДГ». С целью определения состава исходного сырья были проведены элементный, технический (табл. 1), а также ИКПФ-анализы (рис. 1, 2).

Таблица 1

Характеристики исходного материала

Образец	Элементный анализ					Технический анализ		
	C^d,%	H^d,%	N^d, %	S^d, %	O^d,% (по разн.)	A^d, %	W^a, %	V^d, %
Уголь «Д»	68,33	4,38	1,77	0,23	25,29	15,36	5,53	32,18
Уголь «ДГ»	70,18	4,79	2,04	0,26	22,73	12,07	4,67	31,37

Рассмотрим ИКПФ-спектр [2] для угля марки «Д». Отчётливо выделяется шесть пиков поглощения: 3438 $см^{-1}$, 2922 $см^{-1}$, 2852 $см^{-1}$, 1627 $см^{-1}$, 1458 $см^{-1}$ и 1031 $см^{-1}$ (табл. 2). Пики в области 1261 $см^{-1}$, 1166 $см^{-1}$, 876 $см^{-1}$ и 679 $см^{-1}$ не рассматривались ввиду низкой интенсивности поглощения.

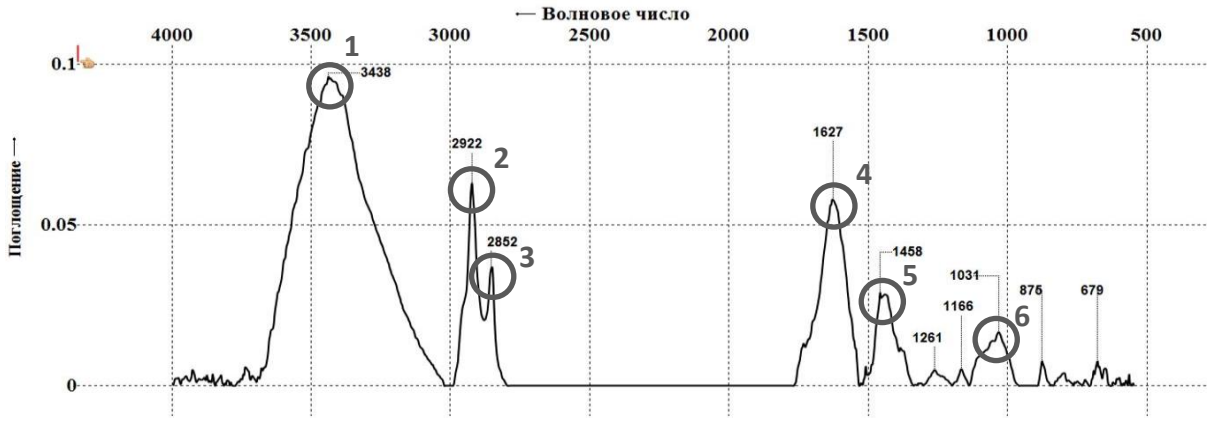


Рис. 1. ИКПФ-спектр угля марки «Д»

Таблица 2

Группы, характерные для данных частот поглощения

№	Область, $см^{-1}$	Возможная группа
1	3438	C=NH, R-NH-R (амины и соли аммония); полимеры; H-O-H.
2	2922	кислоты COOH, $-NH_3$, диазокетоны $–CO-CHN_2$, -CH-.
3	2852	
4	1627	H-O-H, NC=N, $-NH_2$, C=C.
5	1458	$-CH_2-C=C$, -CH-.
6	1031	озониды, сульфоксиды R-S=O, SiO_3, Si=O, S=O, C-O-C

Для угля марки «ДГ» пики интенсивности подобны углю «Д», однако наблюдается более выраженный пик при 1252 $см^{-1}$ (рис. 2).

Т.к. в качестве исходного сырья использовались каменные угли с известными элементным и техническим составами (табл. 1), можно сделать вывод о следующем распределении функциональных групп (рис. 3).

Для сопоставления функционального состава углей был использован коэффициент относительной интенсивности (k_{oi}), который представляет

собой отношение интенсивности исследуемой группы (i) к интенсивности базовой группы (i_b). Интенсивность принималась численно равной площади пика на ИКПФ-спектре.

$$k_{oi} = \frac{i}{i_b}. \quad (1)$$

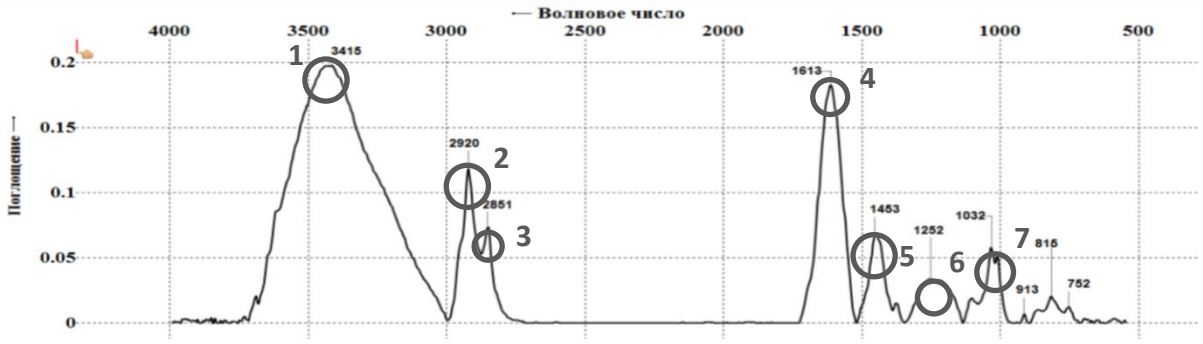


Рис. 2. ИКПФ-спектр угля марки «ДГ»

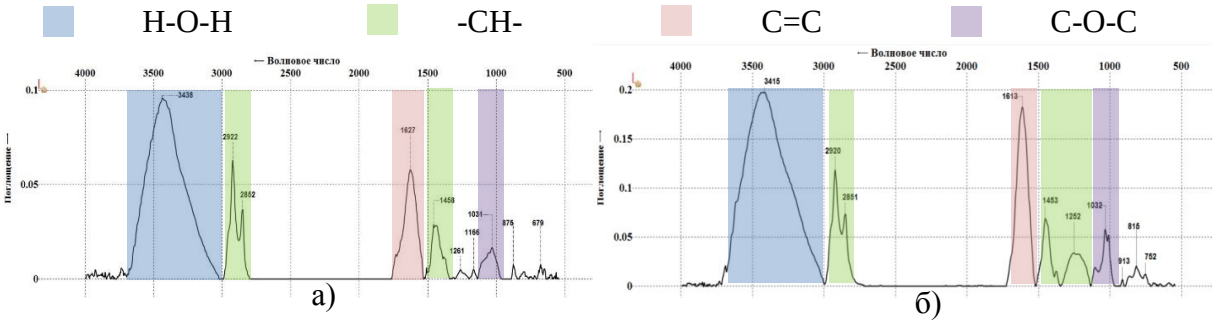


Рис. 3. Распределение функциональных групп для углей «Д» (а) и «ДГ» (б)

В качестве базовой была выбрана группа C=C, т.к. она имеет наиболее высокую силовую константу связи [3] из представленных и тем самым ялвяется наиболее стабильной.

Таблица 2

Сравнение относительной интенсивностей поглощения

Уголь	k_{oi}			
	H-O-H	-CH-	C=C	C-O-C
Д	4,837	1,085	1,000	0,235
ДГ	3,871	1,108	1,000	0,237

Согласно табл. 2 коэффициент относительной интенсивности функциональной группы H-O-H для угля «Д» выше, чем для угля «ДГ», а для групп -CH- и C-O-C наоборот несколько ниже, что сопоставимо с отличиями в их элементном составе по содержанию углерода, водорода и кислорода (табл. 1).

Заключение. В результате исследования был получен состав функциональных групп на поверхности углерода энергетических углей марок «Д» и «ДГ» Кузнецкого месторождения, что позволяет

сформировать более глубокие знания о структуре данного материала и рассмотреть возможную сферу его неэнергетического применения, в том числе для определения области применения сорбентов, полученных из них.

Информация о финансовой поддержке: *работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № 075-03-2023-045/1 (FZES-2024-0001).*

Список литературы

1. Мешков, Г. Б. Итоги работы угольной промышленности России за январь-март 2023 года / Г. Б. Мешков, И. Е. Петренко, Д. А. Губанов // Уголь. – 2023. – № 6(1168). – С. 5-13. – EDN ZJUYWS.
2. Наканиси.К ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ [Текст] / Наканиси.К – . – Москва: Мир, 1965. – 220 с.
3. Гюльмалиев А.М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун. – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. – 556 с.

УДК 622.586.4

К ОБОСНОВАНИЮ ТЕХНОЛОГИИ РАЗРАБОТКИ ПОРОДНЫХ ОТВАЛОВ ДОНБАССА

Маренич О.К., канд. техн. наук, ***Тараненко А.А.***
ГБУ «Донгипрошахт», г. Донецк, РФ
a1@dongipro.ru

Введение. Породные отвалы (ПО) угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий Донбасса являются техногенными месторождениями со значительными запасами полезных ископаемых, что позволяет ставить и решать задачи по их переработке. В этой связи актуальны технические решения в области разработки ПО, сопровождаемой перемещением горной массы на предприятие её переработки. В данном случае речь идёт о технологии, сопровождаемой воздействием на атмосферу, почву и водные ресурсы значительных объёмов горной массы, содержащей токсичные компоненты.

Цель работы – обоснование технологического процесса разработки и перемещение горной массы ПО в рамках соответствия критерию технической и экономической эффективности при минимизации воздействия на окружающую среду.

Основная часть. Процессы, сопровождающие разработку и транспортирование горной массы, могут быть рассмотрены на основе «Методических положений комплексной экологической оценки воздействия породных отвалов шахт на окружающую среду» [1]. В

соответствии с этими положениями во внимание принимаются факторы, обусловленные спецификой обтекания воздухом породного отвала в зависимости от его формы (конус, либо хребтовый отвал). В этом случае процесс конвективно-турбулентного диффузионного переноса пыли представляется математической моделью, относящейся к формированию ПО с некоторыми допущениями:

$$c_n(x,t) = 0{,}5c_n exp\left(\frac{0{,}5u}{D_n}x\right)\left\{exp\left[-0{,}5\left(\sqrt{\frac{u^2}{D_n^2}+\frac{4kw_в}{D_n}}\right)x\right]erfc\left[\frac{0{,}5x}{\sqrt{D_n t}}-\sqrt{0{,}25\left(\frac{u^2}{D_n}+4kw_в\right)t}\right]+\right.$$

$$\left.exp\left[0{,}5\left(\sqrt{\frac{u^2}{D_n^2}+\frac{4kw_в}{D_n}}\right)x\right]erfc\left[\frac{0{,}5x}{\sqrt{D_n t}}+\sqrt{0{,}25\left(\frac{u^2}{D_n}+4kw_в\right)t}\right]\right\} \quad (1)$$

где c_n – концентрация пыли в воздушном потоке, u – средняя скорость воздуха с подветренной стороны ПО, D_n – коэффициент турбулентной диффузии пыли в приземном слое атмосферы, k – коэффициент седиментации, $w_в$ – скорость витания пыли в воздухе.

К числу допущений следует отнести распространение данной модели на участок разработки горного массива ПО и участок транспортировки горной массы, поскольку, с учётом продолжительности нахождения ПО в Донбассе с момента формирования отвалов активная фаза пылеобразования на их поверхности завершена. Из ряда возможных технических решений, относящихся к разработке и перемещению горной массы породных отвалов, критериям эффективности и ограничения воздействия на окружающую среду могут отвечать процессы непрерывной разработки и транспортировки. В этой связи и с учётом значительных объёмов разрабатываемых объектов практическую актуальность представляет рассмотрение возможностей применения роторного стрелового экскаватора совместно с канатно-ленточным конвейером большой протяжённости (рис. 1, рис. 2) [2, 3].

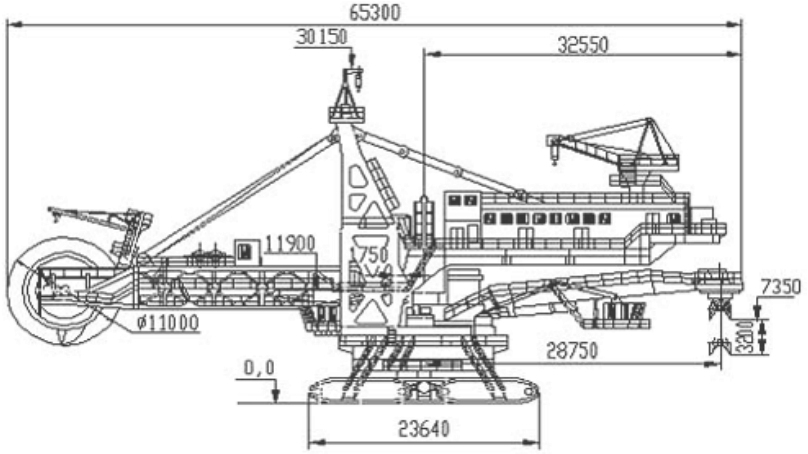


Рис. 1. Карьерный стреловой роторный экскаватор ЭРП-2500. Общая компоновка

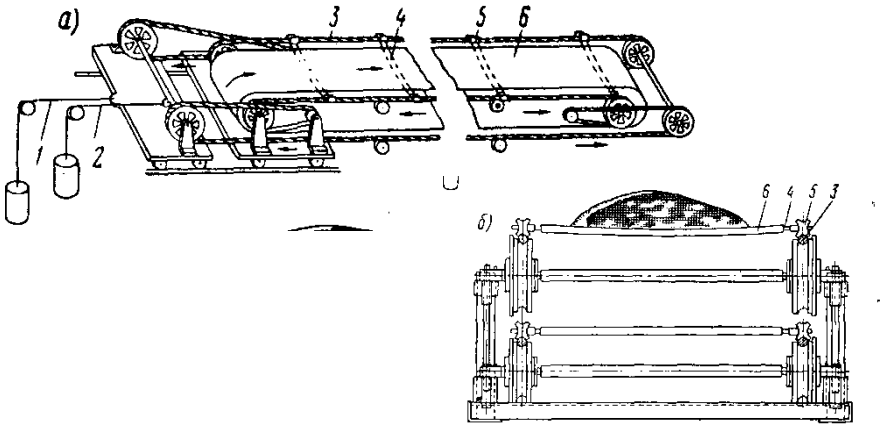


Рис. 2. Канатно-ленточный конвейер: а – общая компоновка, б – поперечный разрез; 1, 2 – 2стройства натяжения каната 3 и ленты 6, соответственно, 4 металлически рёбра ленты, 5 – профильные утолщения бортов ленты

Реальность и положительный эффект практической реализации такого технического решения в условиях Донбасса обусловлены следующим:

– роторные стреловые экскаваторы на гусеничном ходу предназначены для картерных и добычных работ по разработке горного массива с крепостью пород, соответствующей крепости горной массы ПО шахты;

– разработка и серийный выпуск таких роторных экскаваторов освоены на предприятиях Донбасса;

– подводимое напряжение к электрооборудованию роторного экскаватора составляет 6 кВ, что позволяет осуществлять электропитание непосредственно от главной поверхностной подстанции соответствующей шахты при минимизации потерь напряжения в кабеле, что обусловлено отсутствием необходимости преобразования напряжения 6 кВ в низкий уровень;

– площадь активного пылеобразования ограничена параметрами перемещения рабочего органа экскаватора и площадью его транспортёра.

Целесообразность применения канатно-ленточного конвейера (КЛК) обусловлена его повышенным ресурсом вследствие отсутствия трения ленты об элементы трансмиссии. Конструкция КЛК позволяет:

– осуществлять перемещение горной массы на дальние расстояния, исчисляемые километрами с возможностью изгиба траектории перемещения;

– размещать конвейер в закрытом коробе по всей длине, что исключает воздействие горной массы на окружающую среду.

Заключение. Обилие ПО шахт Донбасса, насыщенность горной массы элементами и соединениями, получение которых имеет народнохозяйственное значение, предопределяет целесообразность разработки этих отвалов. Реализация этого процесса должна отвечать критерию минимизации негативного воздействия на окружающую среду и быть

эффективной. Вариантом технического решения, отвечающего данным требованиям, является технология непрерывной разработки и транспортировки горной массы с использованием роторных экскаваторов и канатно-ленточных конвейеров.

Список литературы

1. Ефимов В.И. Методические положения комплексной экологической оценки воздействия породных отвалов шахт на окружающую среду / В.И. Ефимов, Г.В. Стась, Т.В. Корчагина, Д.О. Прохоров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://cyberleninka.ru/article/n/metodicheskie-polozheniya-kompleksnoy-ekologicheskoy-otsenki-vozdeystviya-porodnyh-otvalov-shaht-na-okruzhayuschuyu-sredu/viewer.– Загл. с экрана.
2. Роторный экскаватор ЭРП-250 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://azovmash.com/ru/catalog/232.– Загл. с экрана.
3. Канатно-ленточные конвейеры [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://studfile.net/preview/3936424/page:13/.– Загл. с экрана.

УДК 628.3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ДЛЯ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ХЛОРЕЛЛЫ

***Мещерякова Ю.В.*[1,2],** канд. техн. наук, ORCID 0009-0002-2673-0610

[1]ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов, РФ

[2]ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов, РФ

yulya-belova@yandex.ru

Введение. Простейшая одноклеточная микроводоросль хлорелла Chlorella vulgaris известна с 1890 года, хотя проживает на нашей планете более 2,4 миллиардов лет. Однако широкое ее применение освоили только в 20 веке. Хлорелла занимает лидирующее место по содержанию белка, витаминов и микроэлементов [1]. Она способна поглощать токсины и выводить холестерин из организма, повышает плодородие почв и способствует росту растений и животных. Используется для получения биодизельного топлива, очистки водоемов и различных сточных вод.

Перспективным представляется культивирование хлореллы на сточных водах промышленных предприятий, предприятий сельскохозяйственного назначения, а также хозяйственно-бытовых объектов. В сельскохозяйственных стоках содержатся азотные, фосфорные, сульфатные и другие загрязнения, которые и необходимы для благоприятного развития микроорганизмов.

Существуют несколько ступеней очистки сточных вод. Как правило на первой ступени сточные воды подвергаются механической очистки, затем биологической в системе аэротенков и их отстойников. В этих сооружениях используемые микроорганизмы в ходе своей жизнедеятельности, поглощают кислород и выделяют углекислый газ, т.е. используемые очистные сооружения являются потребителями кислорода. Загрязненные воды, проходя ступени очистки, не всегда соответствуют требуемым предельно-допустимым сбросам. Микроводоросли способны использовать углекислый газ и дезинфицировать [2-5] сточную воду, а полученную биомассу на их основе можно применять в различных отраслях хозяйства.

Основная часть. В настоящей работе культивировали хлореллу на предварительно загрязненной воде в фотобиореакторе (рисунок 1). В фото-биореактор высаживали клетки хлореллы и культивировали в течении 9-10 дней при температуре 29-30 °С и освещенности 14-15 кЛк. Для освещения использовали светодиодные ленты в красном диапазоне длин волн.

Полученную суспензию фильтровали для отделения биомассы. Рост клеток определяли методом прямого подсчета в камере Горяева. Фильтрат суспензии микроводоросли отбирали в течение нескольких дней и оценивали на содержание фосфат и нитрат ионов (ГОСТ 33045-2014, 18309-2014).



Рис. 1. Культивирование *Chlorella vulgaris*

В ходе исследований установлено, что рост клеток происходит как в синтетических, стандартных питательных средах так и на сточных водах, последняя является более рентабельной (рис. 2).

В обоих случаях рост микроводоросли хлорелла согласуется со стандартной S – образной кривой роста. Наблюдается фаза приспособления или адаптации (рост клеток практически не происходит), фаза роста (клетки интенсивно размножаются), фаза замедленного роста (небольшой прирост клеток), стационарная фаза (численность клеток не изменяется) и фаза отмирания (численность клеток сокращается).

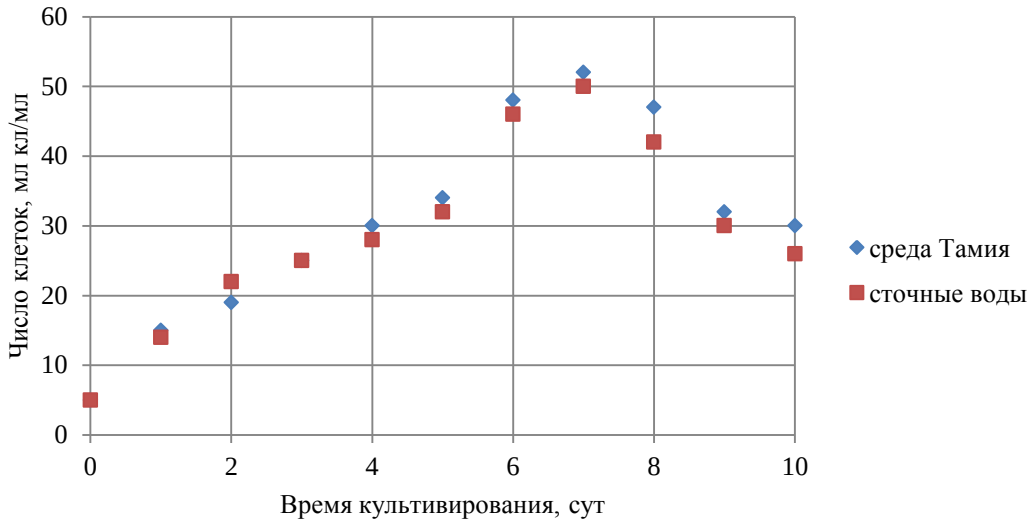


Рис. 2. Прирост биомассы микроводоросли хлореллы

Полученный фильтрат использовали для анализа на содержание ионов. В ходе исследования установлено снижение вредных ионов, в обоих случаях максимальное снижение происходит на 7 день культивирования (рис. 3). Хлорелла в процессе своей жизнедеятельности использует азот и фосфор для питания.

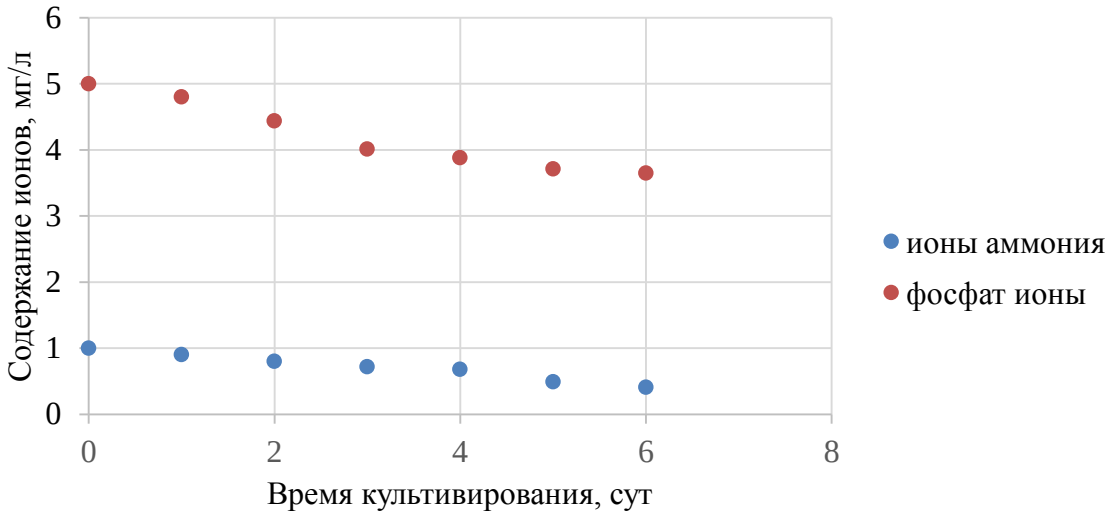


Рис. 3. Изменение содержания ионов

Заключение. Установлено, что культивировать микроводоросль можно как на стандартных синтетических средах, так и на сточных водах в процессе их доочистки, что экономически оправдано. В обоих случаях рост микроводоросли хлорелла согласуется со стандартной S – образной кривой роста. Установлено, что при добавлении хлореллы в сточные воды наблюдается максимальное снижение содержания ионов аммония и фосфат-анионов на 7 день (на 59 % и 29 % соответственно), что вероятнее всего связано с использованием микроводорослью этих элементов для питания и поддержания жизнедеятельности.

Список литературы

1. Упитис, В.В. Макро- и микроэлементы в оптимизации минерального питания микроводорослей [Текст]: монография / В.В. Упитис. – Рига: Зинатне. 1983. – 239 с.
2. Ильинский, В.В. Оценка функциональной активности активного ила локально-очистного сооружения, действующего в условиях Арктического региона / В.В. Ильинский, Е.В. Крамаренко, Е.В. Макаревич // Вестник МГТУ. – 2017. – Т. 20. – № 1/2. – С. 157–164.
3. Использование микроводоросли Chlorella vulgaris ИФР №с-111 для очистки сточных вод / И. В. Маркин, М. А. Еськова, А. С. Ситникова [и др.] // Крымская инициатива – Экологическая безопасность регионов: концептуально-теоретические, практические, природоохранные и мировоззренческие аспекты: Материалы I Всероссийской междисциплинарной научно-практической конференции, Симферополь, 05–07 октября 2017 года. – Симферополь: ООО «Эльиньо», 2017. – С. 142-147
4. Исследование возможности использования микроводоросли Chlorella vulgaris в технологических процессах обеззараживания и доочистки сточных вод / Т.С. Король, Д.Ю. Мартынов, А.И. Новиченко [и др.] // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2017. – № 8(116). – С. 34-40.
5. Перспективы использования культивированных водорослей хлореллы при доочистке и обеззараживании сточных вод на очистных сооружениях / М.В. Карпов, О.В. Наумова, А.А. Жиздюк, А.А. Малышева // Аграрный научный журнал. – 2023. – № 1. – С. 150-154.

УДК 528.8.04

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ МЕТОДОВ И АЛГОРИТМОВ В МОНИТОРИНГЕ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ

Несова А.В., Пометун Е.Д., канд. техн. наук, ORCID 0009-0008-4205-3297
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
arina.nesova@gmail.com, e.pometun.fnpme@mail.ru

Радарная интерферометрия является мощным инструментом дистанционного зондирования Земли, который нашел глобальное применение в строительстве и геодезии. К примерам применения методов радарной интерферометрии можно отнести: обнаружение даже небольших просадок зданий и сооружений, что крайне важно для предотвращения аварийных ситуаций, для контроля, за деформациями мостов, плотин, туннелей и других инженерных сооружений. Метод нашел широкое применение для оценки устойчивости грунтов под зданиями и сооружениями, что необходимо для прогнозирования оползней и просадок, также для контроля над деформациями, вызванными добычей полезных ископаемых, строительством и другими техногенными процессами.

Описание успешных способов применения методов радиолокационной интерферометрии нашли в научных работах [1, 2, 3, 4],

для оценки сдвигов в районах нефтедобычи, а так же в [5, 6] для изучения динамики оползневых и карстовых процессов.

Так как на Донбассе имеется множество угледобывающих предприятий, то рассмотренная выше проблема процессов сдвигов и проседания поверхности весьма актуальна.

На постройках города Донецка, уже были зафиксированы разрушения и трещины из-за тектонических разломов, вследствие пустот (отработанных пространств шахт), оставшихся после столетнего периода добычи угля [7].

В работе [7] Автор указывает на, то, что необходимо обратить особое внимание на изучение района стадиона «Донбасс Арена», так как именно в этом районе происходит сдвиг и пересечение двух тектонических разломов: Французского и Коксового, что приводит к деформациям данного строения.

С марта 2020 года Донецкий национальный университет получил свободный доступ к системе «ВЕГА-Science» разработки ИКИ РАН г. Москва, которая содержит архивы радиолокационных изображений с космического аппарата Sentinel-1, прибор C-SAR в режиме IW (VH, VV), что позволит получать информацию о деформации поверхности и сооружений методом радарной интерферометрии (на рис. 1 для примера показан один из таких снимков сделанный 28 января 2020 г.).

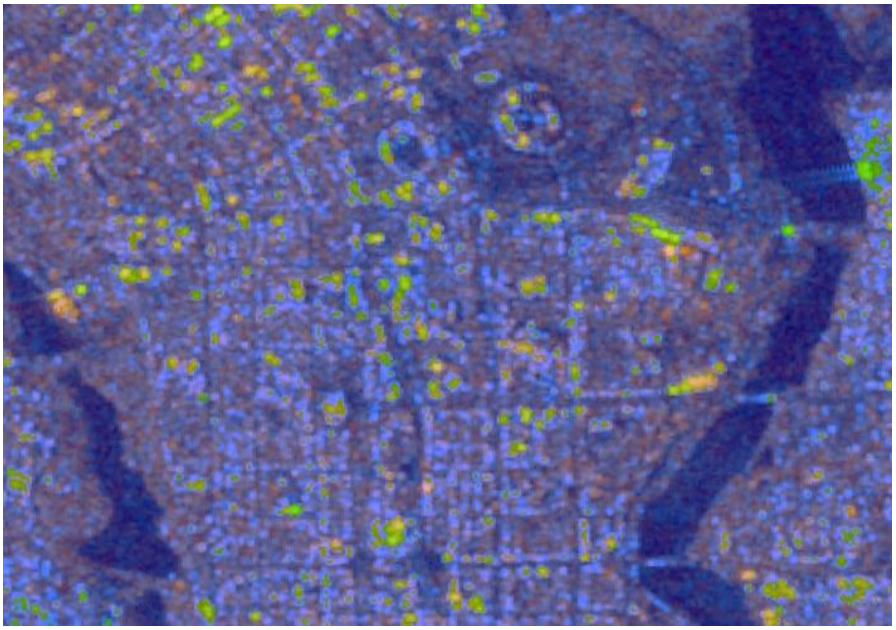


Рис. 1. Поляризация ВВ (а) и ВГ (б) в районе стадиона «Донбасс Арена» на 28.01.2020

На рис. 2 показан результат обработки радарных данных на примере города Донецка, а именно: район стадиона «Донбасс Арена» и результирующее изображение в виде получения оптико-радарного композита.

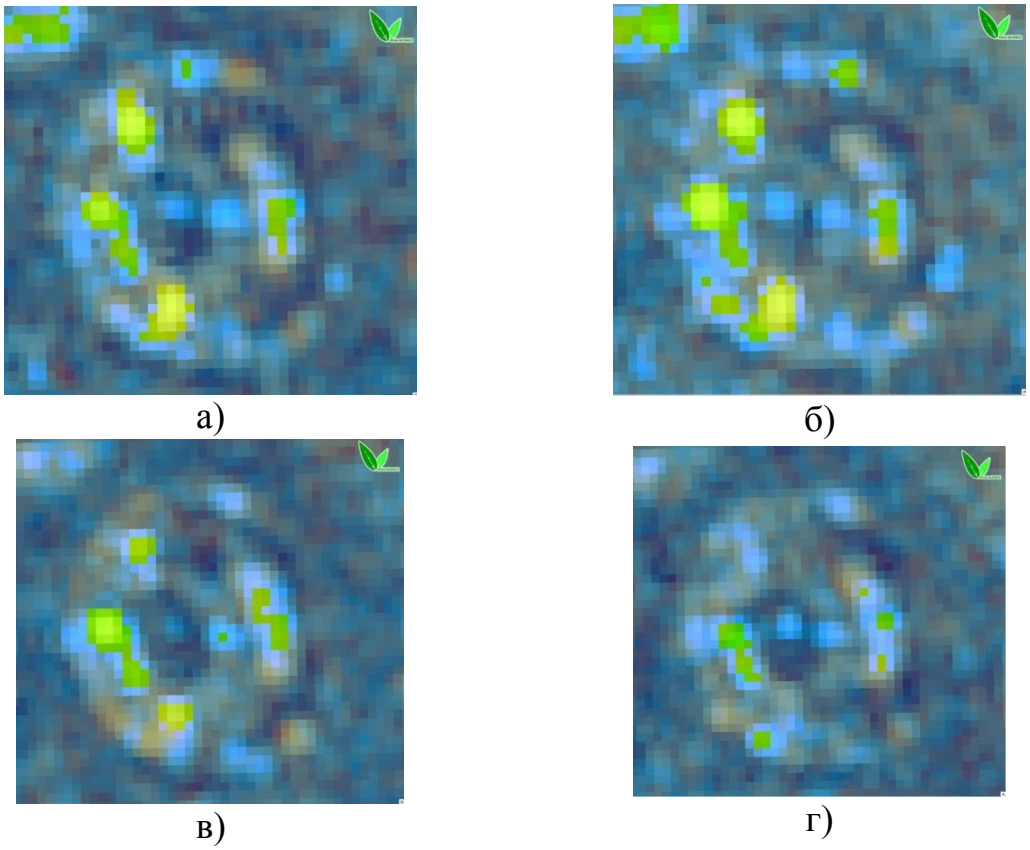


Рис. 2. ОРК в районе стадиона «Донбасс Арена» на 28.01.2020 (а), 03.02.2020 (б), 09.02.2020 (в) и 15.02.2020 (г)

Выводы. Радарная интерферометрия является одним из наиболее перспективных и современных методов дистанционного зондирования Земли для мониторинга зданий и сооружений. Этот метод позволяет получать подробную информацию о деформациях земной поверхности, что необходимо для обеспечения безопасности и долговечности инженерных сооружений. Несмотря на факт ограничений, (таких как: влияние атмосферных явлений, сложность обработки данных, и высокая стоимость радарных данных), радарная интерферометрия продолжает активно развиваться и в ближайшем будущем можно ожидать появления новых алгоритмов и методов, которые сделают этот инструмент еще более эффективным. Также радарная интерферометрии имеет ряд достоинств, таких как: высокая точность, что позволяет измерять деформации с точностью до нескольких миллиметров, большая площадь охвата – все лишь одного пролета спутника хватит охватить большую территорию. Так же к достоинствам следует отнести независимость от погодных условий, так как радарные данные могут быть получены в любое время суток и при любых погодных условиях.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках молодежной лаборатории «Диагностика и механизмы адаптации природных и антропогенно-трансформированных экосистем Донбасса» (№ госрегистрации НИОКТР 124051400023-4).*

Список литературы

1. Евтюшкин А.В., Филатов А.В. Оценка деформаций земной поверхности в районах интенсивной нефтедобычи Западной Сибири методом РСА интерферометрии по данным ENVI\ASAR и ALOS\PALSAR // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса: Физические основы, методы и технологии мониторинга окружающей среды, потенциально опасных явлений и объектов. Сборник научных статей. – Выпуск 6. Том 2. – М.: ООО «Азбука-2000», 2009. – С. 46-53.
2. Баранов Ю.Б., Кантемиров Ю.И., Киселевский Е.В., Болсуновский М.А. Мониторинг смещений земной поверхности на разрабатываемых месторождениях углеводородов с помощью комплекса космических и геодезических методов // Геоматика. – № 1. – 2008. – С. 51-55.
3. Лысков И.А., Мухин В.В., Кашников Ю.А. Мониторинг деформационных процессов земной поверхности методами радарной интерферометрии // Вестник ПГТУ Геология. Нефтегазовое и горное дело. – № 5. – 2010. – С. 11-16.
4. Захаров А.И., Захарова Л.Н. Применение интерферометрии для мониторинга районов добычи и транспортировки нефти и газа // Рогтех. – № 5. – 2006. – С. 58-67.
5. Захаров А.И., Захарова Л.Н., Лебедева М.А. Применение РСА-интерферометрии для мониторинга транспортной инфраструктуры в зонах с опасной динамикой покровов // Журнал радиоэлектроники. – № 10. – 2010. – С. 32-38.
6. Захаров А.И., Хренов Н.Н. Радиолокационные интерферометрические методы наблюдения Земли в задаче мониторинга подвижек газопроводов // Газовая промышленность. – № 3. – 2004. – С. 44-48.
7. Розенвассер Г.Р. Концепция мониторинга уникальных строительных объектов на примере футбольного стадиона «Донбасс Арена» в г. Донецке // Вестник Института гражданской защиты Донбасса. – Выпуск 3 (7). – 2016. – С. 26-35.

УДК 62.621.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА В КАЧЕСТВЕ ТОПЛИВА НА ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОМ ТРАНСПОРТЕ

Рыжова Е.Л., канд. техн. наук, доц., ORCID 0000-0001-7984-2558
ФГБОУ ВО «Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I», г. Санкт-Петербург, РФ
elena-astanovskaja@rambler.ru

Введение. Локомотивы железных дорог России потребляют около 2 миллионов тонн топлива в год. Сегодня использование сжиженного природного газа (СПГ) как моторного топлива тягового подвижного состава железнодорожного транспорта особенно актуально и должно стать приоритетным направлением развития ОАО «Российские железные дороги» [1, 2].

Основная часть. На выбор вида топлива влияют экономические, технические и нормативно-правовые вопросы, а также потенциальная

возможность значительного сокращения операционных затрат при переходе на природный газ в качестве топлива для локомотивов. Газодизель может работать на компримированном (сжатом) природном газе (КПГ), который попадает в двигатель через газовый редуктор, а в случае использования СПГ газ поступает через тепловозный испаритель.

При сжижении природного газа сначала происходит его сжатие, а затем охлаждение. Топливо удобно транспортировать в специальных крио емкостях без потери качества и возможностью поддержания данный температурный уровень более двух месяцев. Перед непосредственным применением СПГ производят обратный процесс разморозки – регазификации, по окончании которого газ возвращается в обычное состояние.

Компримированный газ – природный газ, сжатый при помощи компрессоров в двести раз, за счет чего получается газ достаточно высокого давления – 200 бар/атмосфер, а его объем снижается. При этом очистка газа от различных примесей дает возможность получить чистый продукт с исходным химическим составом, потребительскими и физическими свойствами.

Данные типы газа имеют определенные преимущества перед жидким топливом, поскольку сохраняя основные свойства газа, не выделяют в атмосферу опасные соединения и могут гореть при любых температурах. Не смотря на имеющиеся у СПГ минусы (большее количество финансовых затрат на производство, взрывоопасность и др.), его использование в качестве топлива для тепловозов имеет ряд преимуществ перед КПГ. Эффективность применения СПГ, в частности, на отдаленных и неэлектрифицированных участках железной дороги, где сейчас используются тепловозы на дизельном топливе, позволяет эксплуатировать газотепловозы, которые дешевле, экономичнее и мощнее, более безопасны в экологическом плане, чем локомотивы, работающие на дизельном топливе. [1, 2].

Железнодорожные перевозки сжатого газа экономически не выгодны. Поэтому потребуется доставка топлива автомобильным транспортом. Наряду с дизельным топливом, смазочными и другими экипировочными материалами заправочная станция должна иметь топливо для снабжения газотепловозов СПГ. Тепловозы, работающие на СПГ, отличается от широко применяемых дизельных локомотивов значительной мощностью при небольших габаритах и массе, высокой экологической эффективностью. Таким образом, проведение технико-экономического анализа с учетом капитальных затрат и эксплуатационных расходов при сравнении двух видов газообразного топлива показало преимущество перехода тепловозной тяги с дизельного топлива на СПГ [3].

Чтобы ускорить внедрение газотепловозов, в том числе и в целях улучшения экологической ситуации, необходимо осуществлять газификацию тепловозов, прежде всего в районах с организацией

производства СПГ и проведения магистральных газопроводов. В будущем локомотивы, работающие СПГ, будут эксплуатироваться на Северной, Свердловской, Саратовской железных дорогах [1].

Заключение. Перспективная технология применения сжиженного природного газа в качестве дешевого и экологически чистого топлива для локомотивов позволяет снизить выбросы вредных веществ в атмосферу, уменьшить затраты на приобретение дорогостоящего дизельного топлива, а значит, добиться снижения себестоимости грузоперевозок. Не вызывает сомнений востребованность нового вида тягового подвижного состава на неэлектрифицированных участках железных дорог при условии наличия и доступности газозаправочной инфраструктуры.

Список литературы

1. СПГ на железнодорожном транспорте. – URL: https://tesiaes.ru/?p=7765&ysclid=lzn50a0tgz316574905 (дата обращения: 10.09.2024).
2. Кондратенко С.Е. Сжиженный природный газ как альтернатива дизельному топливу на железнодорожном транспорте. // Газовая промышленность. Спецвыпуск № 1 (766), С. 24-28. – URL: http://vesti-gas.ru/sites/default/files/attachments/1-57-2024-137-142.pdf (дата обращения: 10.09.2024). – EDN VJRYXP.
3. Евстифеев А.А., Ермолаев А.Е. Результаты технико-экономического анализа отдельных вариантов обеспечения ОАО «РЖД» газовым моторным топливом. // Научно-технический сборник Вести газовой науки. № 2 (34) / 2018.– С. 213-224. – URL: https://www.samgups.ru/science/dissertatsionnyy-sovet/dissertatsii/Zhuravlev-A-N/Zhuravlev_A_N.pdf (дата обращения: 10.09.2024). – EDN OWJZQV.

УДК 697.7

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ ЖИЛЫХ КВАРТАЛОВ НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ НАСЕЛЕНИЕМ ДО 20 000 ЧЕЛОВЕК (ЗАМЕНА ИСПОЛЬЗУЕМОГО УГОЛЬНОГО ТОПЛИВА)

Стажок Д.А., Ещенко О.А.
ГБУ «ДОНГИПРОШАХТ», г. Донецк, РФ
a1@dongipro.ru

Введение. Развитие промышленности в нашем регионе негативно сказалось на состоянии воздушного бассейна. Согласно предоставленным данным Центра мониторинга окружающей среды ФГБУ «УГМС» по ДНР химический анализ атмосферного воздуха на октябрь 2023 года показывал превышение ПДК по диоксиду азота (2 класс опасности) в 2,3 раза и пыли (3 класс опасности) в 2,0 раза[1]. Основными источниками выбросов пыли являются неозелененные породные отвалы, озеленение которых

осуществляется при ликвидации шахт. Основными источниками выбросов диоксида азота, который выделяется в атмосферный воздух при сжигании топлива, можно отнести автотранспорт и котельные, особенно работающие на твердом топливе.

Цель исследования – поиск экологически безопасного энергосберегающего альтернативного источника теплоснабжения, который мог бы обеспечивать теплом существующие многоквартирные дома в населенных пунктах ДНР.

Основная часть. Основные выбросы пылевидных частиц, оксидов серы и азота, продуктов неполного сгорания, в том числе CO и канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), тяжелых металлов в атмосферу осуществляются при сжигании твердого топлива, в большей части это относится к теплоэнергетическим установкам малой мощности. Котельные установки выбрасывают в атмосферу в 500 раз больше CO на единицу теплоты, чем ТЭС. При этом, отопительные установки выбрасывают CO в 20 раз больше, чем промышленные котельные [2].

В качестве замены угольного топлива рассматривается возможность использования электрических мощностей, которые освободились при ликвидации шахт. Альтернативными источниками тепла для замены котлов работающих на угольном топливе рассматриваются кавитационные теплогенераторы, теплонасосные установки и различные типы электрических котлов.

Основываясь на технических особенностях рассматриваемого оборудования, можно сделать вывод о неприемлемости применения кавитационных теплогенераторов в существующих условиях. Исследуя российский рынок выпускаемого оборудования, было выявлено, что оборудования данного типа имеет небольшую теплопроизводительность, и для обогрева кварталов населенного пункта необходимо установить не один десяток кавитационных теплогенераторов, что не является целесообразным решением.

Применение тепловых насосов является перспективным направлением в альтернативной теплоэнергетике, учитывая их эффективность и безопасность с экологической точки зрения. Существенным недостатком тепловых насосов в данном случае является низкая температура теплоносителя, что требует замены существующей системы отопления у потребителей, в которой используются классические радиаторы с высокотемпературным теплоносителем на установку теплых полов и радиаторов значительной площади, что не может быть приемлемым решением.

Опыт эксплуатация ТЭНовых котлов показывает, что для них характерно накипеобразование на поверхности электронагревателей, что значительно снижает КПД и приводит к необходимости частой их замены

и негативно сказывается на дальнейшей работе котла, в связи с нарушением его герметичности. Также существенным негативным фактором является то, что при применении этого типа котлов необходимо строительство дополнительной трансформаторной подстанции, а, следовательно, значительно увеличивается его стоимость в сравнении с индукционными котлами, которые работают от сети с напряжением 6-10кВ.

Применение электролизных котлов требует особые меры электрозащиты, специальные требования ко всем элементам отопительной системы, так как электролит агрессивная среда. Электролизные котлы подвержены накипеобразованию на электродах, что резко понижает теплопроизводительность и приводит к быстрому износу оборудования. При применении этого типа котлов не рекомендуется врезка в существующую отопительную систему. Основываясь на вышеперечисленных особенностях электролизных котлов применение в существующих условиях, считаем не целесообразным.

Опыт эксплуатации различных типов электрических котлов показывает, что наиболее практичным является применение индукционных котлов, так как в данном случае не наблюдается отложение накипи на поверхности нагревательных элементов котла, что позволит сохранить высокий КПД на протяжении всего периода эксплуатации. Также важным показателем является долговечность данного оборудования и безопасность эксплуатации, так как теплоноситель нагревается магнитным полем. Питание индукционных котлов осуществляется от сети 6кВ, что не требует дополнительных затрат на строительство трансформаторной подстанции.

На основании проведенных расчетов была подобрана блочно-модульная электрическая котельная максимальной заводской готовности с индукционными котлами КЭВ мощностью 2000 кВт / 6-10 кВ. Данные котельные компактны и собираются из готовых модулей, имеют высокое качество за счет сборки в производственных заводских условиях. Высокий уровень технологической оснащенности обеспечивает безаварийное использование, не требуют постоянного присутствия обслуживающего персонала за счет высокой степени автоматизации. Блочно-модульная котельная комплектуется всеми необходимыми устройствами, системой охранно-пожарной сигнализации, системами безопасности, автоматикой и блокировками, согласно действующим нормам и правилам. Капитальные затраты на демонтаж котельной с оборудованием, дымовой и установку блочно-модульной котельной составят 106155,83 тысяч рублей.

Основываясь на расчетных данных, эксплуатационные затраты угольной котельной в сравнении с блочно-модульной электрической котельной за отопительный сезон ниже в 0,89 раза. Недостатками угольной котельной являются необходимость в доставке топлива, в некоторых случаях его ручная подача, несоответствие требуемым параметрам, что

отрицательно сказывается на параметрах теплоносителя, выбросы вредных веществ в атмосферу, которые образуются в процессе сжигания, образование отходов (пыль неорганическая), которые необходимо вывозить и размещать на полигонах.

Заключение. В качестве экологически безопасного альтернативного источника тепла существующим угольным котельным оптимальным вариантом будет использование индукционных котлов, работающих от сети 6-10 кВ, наиболее удобными являются блочно-модульные котельные, которые поставляются готовыми модулями и в сжатые сроки устанавливаются на месте, имеют высокий уровень технологической оснащенности. С экономической точки зрения, замена угольных котельных целесообразна в тех случаях, когда вблизи населенного пункта не расположены действующие шахты.

Список литературы

1. Государственный комитет по экологической политике и природным ресурсам при Главе Донецкой Народной Республики: официальный сайт. – Донецк, 20023. – URL: https://gkecopoldnr.ru/informacziya-o-sostoyanii-atmosfernogo-vozduha-v-doneczke-v-oktyabre-2023-goda/?ysclid=m0nz8s7w6u737584856 (дата обращения 28.08.2024).
2. «ИнЭкА-консалтинг»: [сайт] – 2000 – г.Новокузнецк, Кемеровская обл., 2000 – URL: https://ineca.ru/?dr=library&library=bulletin/2000/0053/004 (дата обращения 02.09.2024).

УДК 697.7

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ НА ВОДООТЛИВНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЛИКВИДИРУЕМЫХ ШАХТ

Стажок Д.А., Ещенко О.А.
ГБУ «ДОНГИПРОШАХТ», г. Донецк, РФ
a1@dongipro.ru

Введение. Согласно данным ВОЗ загрязнение атмосферы занимает первое место в мире по сокращению продолжительности жизни человека, вызывая развитие опасных и обострение имеющихся хронических заболеваний. Лидирующее место по объемам выбросов в атмосферу занимает топливно-энергетический комплекс, что служит основанием для поиска альтернативных источников энергии, не оказывающих негативного воздействия на окружающую среду.

Цель исследования – поиск энергосберегающих источников теплоснабжения на территории ДНР, не оказывающих негативного воздействия на окружающую среду.

Основная часть. Спад угледобычи, вызванный ухудшением горно-геологических условий, связанных с ростом глубины разработки, старением шахтного фонда, недостаточными капиталовложениями на развитие и реконструкцию угольных предприятий привел к ликвидации значительного количества шахт [1]. Ликвидация шахт приводит к подтоплению территорий, по этой причине возникает необходимость отведения шахтных вод.

Откачка шахтной воды с ликвидированных и ликвидируемых шахт в настоящее время решается с помощью строительства водоотливных комплексов (ВОК) с погружными насосами. Погружные насосы откачивают шахтную воду на поверхность. После обеззараживания, и при необходимости отстаивания, шахтная вода сбрасывается в гидрографическую сеть. Характерными особенностями шахтной воды являются ее высокая минерализация, повышенное солесодержание, наличие взвешенных веществ и постоянная температура в пределах +8 … +15 °С на протяжении всего года. С шахтными водами в окружающую среду поступает значительное количество низкопотенциальной энергии, которую возможно утилизировать с помощью тепловых насосов на нужды отопления близлежащих зданий.

Тепловые насосы можно отнести к одним из наиболее перспективных альтернативных источников тепла. Процесс получения тепла в тепловых насосах не оказывает негативного воздействия на окружающую среду, что соответствует требованиям постановления №1473 от 9 сентября 2023 года «Об утверждении комплексной государственной программы Российской Федерации «Энергосбережение и повышение энергетической эффективности» и Стратегии социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года, утвержденной распоряжением Правительства Российской Федерации от 29 октября 2021 г. № 3052-р.

Тепловой насос представляет собой агрегат, реализующий обратный термодинамический цикл, в результате чего осуществляется перенос теплоты от менее нагретых тел к более нагретым. В зависимости от сочетания вида источника низкопотенциальной теплоты и нагреваемой среды тепловые насосы делятся на следующие типы: воздух-воздух (теплота забирается из окружающего воздуха, а в качестве теплоносителя в системе теплоснабжения выступает воздух), воздух-вода, грунт-воздух, грунт-вода, вода-воздух, вода-вода. Типы данных тепловых насосов отличаются конструктивным исполнением теплообменной части и температурными режимами реализуемых термодинамических циклов [2].

Исходя из того, что источником низкопотенциальной теплоты на ВОК будет служить откачиваемая погружными насосами шахтная вода, то приемлемыми будет два типа тепловых насосов: вода-воздух и вода-вода.

По типу использования внешнего контура тепловые насосы делятся на два типа: открытый и закрытый. Так как шахтная вода является

высокоминерализированной, применение ее в системе с открытым контуром без предварительной очистки является нежелательным и перед использованием шахтная вода должна подвергаться определенной обработке. Исходя из всего вышесказанного, для реализации на ВОК предлагается устанавливать тепловые насосы с закрытым контуром типа вода-вода и вода-воздух. Внешний контур теплового насоса устанавливается внутри отводящего трубопровода ВОК как показано на рис. 1.

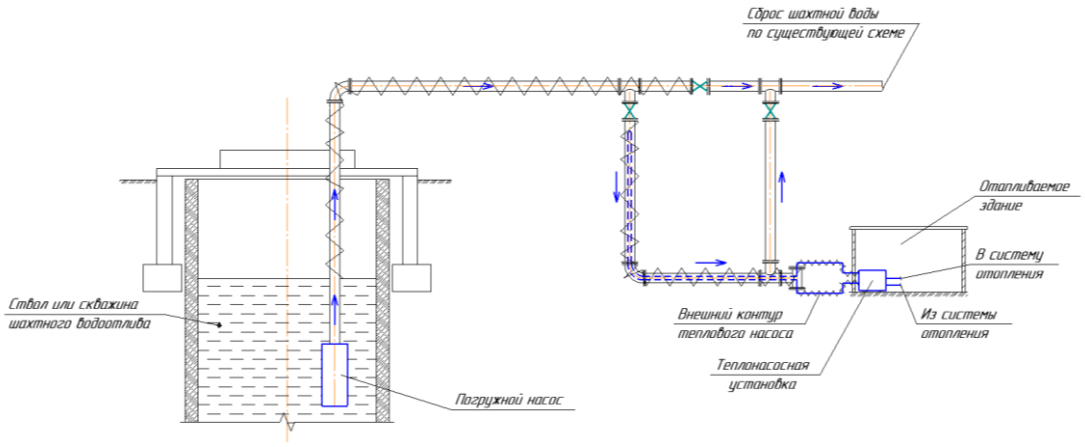


Рис. 1. Схема установки теплового насоса

Рекомендуется применять установку тепловых насосов на ликвидированных шахтах с установившимся физико-химическим составом шахтной воды (с допустимыми концентрациями по взвешенным веществам и солесодержанию). Как правило, стабилизация состава шахтной воды (уменьшение количества взвешенных веществ и солесодержания) происходит через 5-7 лет после ликвидации шахты и начала работы ВОК.

Схема установки теплового насоса выглядит следующим образом: погружными насосами шахтного водоотлива исходная вода с температурой + 8-15 °С выдается на поверхность (площадку ВОК) и после обеззараживания сбрасывается в гидрографическую сеть. От ствола под остаточным напором погружных насосов шахтная вода по внутриплощадочным напорным трубопроводам подается за пределы площадки ВОК для дальнейшего отведения в гидрографическую сеть. С целью сохранения исходной температуры воды рекомендуется участки трубопроводов шахтной воды до места расположения установки с тепловыми насосами теплоизолировать.

Технологические трубопроводы установки тепловых насосов врезаются в напорный трубопровод на участке после узла обеззараживания шахтной воды. Для гибкости схемы работы тепловых насосов в местах врезки в исходный трубопровод предусматривается запорная арматура.

Заключение. Утилизация тепла сбрасываемых шахтных вод с помощью тепловых насосов позволит отапливать близлежащие здания, не

осуществляя выбросов в атмосферу, при этом значительно снизится себестоимость выработки тепловой энергии.

Список литературы

1. Сапицкая, И.К. Формирование жизненного цикла угольной промышленности Донбасса / И.К. Сапицкая. – Текст: электронный // Экономика промышленности. – 2009. – Выпуск 2009-3(46). – С. 45–52. – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/formirovanie-zhiznennogo-tsikla-ugolnoy-promyshlennosti-donbassa (дата обращения 15.01.2024).
2. Подскребкин, А.Д. Опыт использования тепловых насосов в мире и в России / А.Д. Подскребкин, В.Ф. Дягелев, С.Т. Полищук. – Текст: электронный // Естественные и Технические науки. – 2016. – Выпуск 2016-4 (19). – С. 17-21. – URL: http://www.nauteh-journal.ru/files/e4a42299-06a1-4fec-813f-4e83f5976f72 (дата обращения 01.04.2024).

УДК 656.13

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕТОНАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ БЕНЗИНОВ – НОВАЯ КОНЦЕПЦИЯ В ЭКОЛОГИЗАЦИИ АВТОТРАНСПОРТА И ЕГО ИНФРАСТРУКТУРЫ

Сытник Е.С., канд. техн. наук
Автомобильно-дорожный институт (филиал) ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка, ДНР, РФ
e.s.sytnik@yandex.ru

Введение. Качество автомобильных бензинов является ключевым фактором, детерминирующим эффективность и экологичность работы двигателей внутреннего сгорания (ДВС). Высококачественное топливо обеспечивает полное и эффективное (без детонации) сгорание топливо-воздушной смеси, что повышает мощность ДВС, его топливную экономичность и снижает количество вредных выбросов автомобильным транспортом в атмосферу. Качество топлива влияет на износ деталей ДВС, от чего зависит срок его эксплуатации. Бензин низкого качества нередко содержит вещества, которые вызывают коррозию и износ компонентов топливной системы (топливных насосов, форсунок, клапанов), что может привести к увеличению периодичности технического обслуживания (ТО) и ремонтов, а также сокращению срока службы ДВС. Низкое качество бензина может вызвать задержки в зажигании, проблемы с запуском ДВС, его нестабильную работу, особенно в холодное время года.

Для обеспечения соответствующих характеристик топлив и предотвращения проблем, связанных с его низким качеством, необходимы

меры контроля как непосредственно на автозаправочных станциях (АЗС), так и в процессе транспортировки топлива. Это позволит оперативно выявлять и устранять несоответствия требованиям стандартов качества, включая экомониторинг и природоохранную деятельность [1].

Цель работы – сравнительное исследование традиционного и ИК-спектрального методов определения детонационной стойкости бензинов с акцентом на их экологичность, экономичность и эффективность.

Основная часть. Качество бензина определяется целой гаммой физико-химических и эксплуатационных показателей, основными среди которых являются: октановое число (ОЧ) бензина (указывается в его марке), экологический класс топлива (содержание неактивных соединений S), фракционный состав, индукционный период и др.

Для оценки показателей качества бензина применяется комплекс современных методов исследования, включая химические, физические, физико-химические подходы, а также квалификационные испытания [1, 2].

Одним из ключевых факторов, регламентирующих качество автомобильного бензина, является его ОЧ. Согласно ГОСТ 511-2022, ОЧ представляет собой показатель детонационной стойкости топлива, полученный в стандартизованном ДВС с искровым зажиганием или модели испытаний, путем сравнения интенсивности детонации испытуемого бензина с таковой эталонных топлив при стандартных условиях эксперимента. Оценка ОЧ бензинов, как правило, выполняется моторным и исследовательским методами. Для проведения исследований этими методами необходимы:

– моторные установки УИТ-85М (РФ) [3] или Waukesha CFR F-1/F-2 (США) [4], в состав которых входят одноцилиндровый двигатель и контрольно-измерительная аппаратура;

– первичные эталонные смеси (1,5-2,0 л);

– топливо для испытаний (0,5 л).

Традиционный метод, несмотря на свою высокую точность, сопряжен с большим расходом ресурсов, негативным воздействием на оборудование (вибрация, повышенный износ двигателя, шум) и окружающую среду (выброс отработавших газов в атмосферу во время испытаний). Кроме того, применяемые моторные установки довольно громоздки и сложны в эксплуатации и требуют модернизации – замены ДВС на современные.

Инновационный подход к определению детонационной стойкости бензинов [5] основан на ИК-спектральной оценке ОЧ топлив. Для реализации этого наукоемкого подхода необходимо располагать:

– инфракрасным спектрофотометром для сканирования ИК-спектров в ближней области λ=1100-1300 нм (регистрирует интенсивность поглощения квантов света веществом в зависимости от его концентрации и λ ИК-диапазона);

– эталонными образцами бензинов для калибровки оборудования;

– небольшими пробами анализируемых образцов бензина (0,5-1 мл);

– программным обеспечением для идентификации состава, строения и свойств сложных многокомпонентных систем.

Очевидно, этот метод требует значительно меньших объемов проб бензина, не производит их сжигания, не воздействует на окружающую среду, однако нуждается в высокотехнологичном оборудовании и программном обеспечении. С помощью спектрофотометра сканируются ИК-спектры в ближней области 1100-1300 нм, а затем, применяя пакеты прикладных программ, анализируются состав, строение и свойства многокомпонентных систем. Спектрофотометр отличается компактностью и удобством в использовании, что делает его идеальным для современных лабораторий. В сочетании с компьютером оптический прибор позволяет проводить анализ быстрее и с меньшими затратами, обеспечивая при этом достаточную точность и другие метрологические характеристики [2].

Оба метода имеют свои преимущества и области применения. Традиционный метод остается стандартом в промышленности благодаря своей точности и надежности. Инновационный подход на основе ИК-спектроскопии предлагает значительные преимущества в контексте экономии ресурсов и снижения экологического воздействия. Выбор метода зависит от конкретных требований и условий исследования и нередко диктуется потребителем.

Дальнейшие исследования в области использования ИК-спектроскопии могут привести к совершенствованию метода (разработка мобильных октаномеров) и его более широкому внедрению в инфраструктуру АТ. Системы контроля целесообразно устанавливать на АЗС, для проверки качества топлива перед его продажей конечному потребителю, в лабораториях для анализа, сертификации, проведения научных исследований, на транспортных (автосервис, экодиагностика) и логистических предприятиях для проверки качества топлива, поступающего на склад и другие объекты автотранспортной инфраструктуры. Развитие и внедрение ИК-спектроскопии может обеспечить не только улучшение качества топлива, но и оптимизацию работы ДВС, их экономических и экологических показателей и, как следствие, повышение общей эффективности работы системы АТ.

Заключение. При сопоставлении традиционного и физико-химического методов оценки детонационной стойкости бензинов выявлены экологические и экономические преимущества последнего. Сформулирована и апробирована новая концепция в решении экологических проблем автомобильного транспорта и его обширной инфраструктуры.

Список литературы

1. Базаянц Г. В. Физическая химия и методы анализа в природоохранной деятельности: монография / Г. В. Базаянц. – Донецк: ГВУЗ ДонНТУ, 2014. – 252 с.

2. М. Отто. Современные методы аналитической химии. Москва: Техносфера, 2021. – 656 с. – ISBN 978-5-94836-615-9.
3. УИТ-85М. Установка для определения октановых чисел. – Текст: электронный // НПП Алером: [сайт]. – URL: https://nppalerom.ru/oborudovanie/analiz-nefteproduktov/ustanovka-uit-85m/ (дата обращения 28.07.2024).
4. Комбинированная установка CFR F1/F2 XCP для определения детонационных характеристик топлив. – Текст: электронный // ООО «Аврора»: [сайт]. – URL: https://www.avrora-test.ru/detail/?ID=1077 (дата обращения 28.07.2024).
5. Сытник, Е. С. ИК-спектральная оценка октановых чисел бензинов – инновационный подход в решении экологических проблем автотранспортной отрасли / Е. С. Сытник // Научно-технические аспекты развития автотранспортного комплекса: Материалы X Международной научно-практической конференции в рамках 10-го Международного научного форума Донецкой Народной Республики 31 мая 2024 г., – редкол.: Д.Н. Самисько и др. – Горловка: Автомобильно-дорожный институт (филиал) ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет» в г. Горловка, 2024. – С. 67-71.

УДК 552.574

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ШИХТЫ УГЛЕЙ

Фадеев П.И., Ушаков К.Ю., канд. техн. наук, ORCID 0000-0001-7232-8185
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева», г. Кемерово, РФ
pavelfadeew4509@mail.ru

Введение. Главной особенностью работы электростанций является их ориентация на использование угля местных месторождений с обеспечением максимальной эффективности его сжигания, обусловленной спецификой котельного оборудования. В настоящее время большинство ТЭС используют непроектный уголь в связи изменениями на рынках угольной продукции, что негативно сказывает на организации процесса горения в топке котла. Например, в Кузбассе был осуществлён переход крупных электростанций на использование углей марки «Д», хотя котельные агрегаты были спроектированы под использование угля «СС». В свою очередь к перспективным способам использования углей на электростанциях относится сжигание твердотопливной смеси (композитного топлива) в факельных топках энергетических котлов. Так в работе [1] проводились испытания сжигания бинарной смеси угля с разной степенью метаморфизма на котлах типа ТП-15 Дарницкой ТЭЦ и ТПП-210А Трипольской ТЭС. По результатам исследований для перевода котла ТП-15 на работу сжигания смеси необходимо произвести модернизацию системы пылеприготовления, а в котле ТПП-210А есть возможность работы на смеси без конструктивных доработок. При этом состав

композитного топлива может быть разным (что определяет его технические характеристики) и необходимо исследование его влияние на топочные процессы. Такого рода исследования могут быть проведены с использованием программных обеспечений ANSYS Fluent, SigmaFlame и др. Но для проведения моделирования топочных процессов необходимы знания по техническим характеристикам композитного угольного топлива.

Цель настоящей работы – исследование влияния состава шихты бинарного угольного топлива на его технические характеристики.

Основная часть. В планах развития Приморской ГРЭС имеется необходимость реконструкции котлов для сжигания смеси проектного и непроектного углей. В работе в качестве сырья для бинарной шихты топлива используются бурый уголь Бикинского и Новошахтинского месторождений Приморского края технические характеристики и элементарный состав представлен в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Технический анализ образцов

Характеристика	Бурый уголь	
	Бикинский	Новошахтинский
Влажность, W, %	32,19	31,51
Зольность A, %	28,54	22,56
Выход летучих V, %	25,84	49,32
Теплота сгорания Q, ккал/кг	2508	2943

Таблица 2

Элементарный состав

Уголь	C	H	N	S	O
Бикинский	43,1 %	8,04 %	0,84 %	0,28 %	47,7 %
Новошахтинский	41,8 %	8,87 %	0,74 %	0,20 %	48,4 %

Анализируя технические характеристики можно сделать вывод, что проектный уголь Бикинского месторождения имеет меньшую теплоту сгорания и выход летучих, при этом большую зольность по сравнению с углю Новошахтинского месторождения, который является основным топливом Приморской ГРЭС в настоящее время. Различия в технических характеристиках могут оказать существенное влияние на топочные процессы при использовании смеси углей. В работе были подготовлены бинарные смеси в следующих соотношениях углей (Биникский/Новошахтинский): 80/20, 60/40, 40/60 и 20/80. После проведения технического анализа шихты выяснилось, что соотношения 80/20 и 20/80, где первым компонентом является проектное топливо, не имеют кардинальных отличий от исходных образцов. Поэтому далее представлена информация о смесях 60/40 и 40/60 (табл. 3.).

Таблица 3

Теплотехнические характеристики шихты угля

Характеристика	Шихта	
	60/40	40/60
Влажность, W, %	28,35	25,87
Зольность A, %	26,67	24,73
Выход летучих V, %	44,49	46,27
Теплота сгорания Q, ккал/кг	2645	2765

Таблица 4

Элементарный состав смеси

Смесь	C	H	N	S	O
60/40	45,0 %	8,12 %	0,99 %	0,26 %	45,7 %
40/60	44,7 %	7,78 %	0,87 %	0,25 %	46,4 %

Также было определено влияние состава шихты топлива на характеристики золы, а именно на температуру плавкости золы (табл. 5).

Таблица 5

Плавкость золы

Образец	Температура деформации	Температура сферы	Температура полусферы	Температура растекания
Бикинский	1380	1402	1408	1412
Новошахтинский	1412	1481	1488	1491
60/40	1377	1424	1444	1449
40/60	1385	1445	1455	1465

По результатам исследования можно сделать вывод о влиянии концентрации компонентов шихты проектного и непроектного топлива на технические характеристики бинарного топлива. Так, значения выхода летучих, теплоты сгорания и температурные характеристики золы для различных концентраций находятся в промежутке между исходными углями и изменяются пропорционально составу шихты.

Заключение. Полученные результаты исследований будут использованы при проведении моделирования топочных процессов в котле типа БКЗ-220 для сжигания смеси бурых углей с помощью программного обеспечения **«SigmaFlame»** для определения целесообразности использования данного композитного топлива в промышленных масштабах на предприятиях топливно-энергетического комплекса и отладки процессов горения смеси топлива в топке котла.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № 075-03-2023-045/1 (FZES-2024-0001).*

Список литературы

1. Капустянский А.А. Исследование факельного сжигания непроектных бинарных угольных смесей в паровых котлах // Теплоэнергетика. – 2017. – № 7. – С. 83-90. DOI: 10.1134/S0040363617070025.

УДК 614.841.4 : 504.6

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ НАСЕЛЕНИЯ ПРИ ПОЖАРАХ В ЖИЛЫХ МАССИВАХ

Хазипова В.В., канд. техн. наук, доц., ORCID 0009-0001-5383-1831,
Кипря А.В., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0002-7649-7530,
Мнускина Ю.В., канд. хим. наук, доц., ORCID 0009-0004-2345-8273,
Гороховский А.В.
ФГКОУ ВО «Донецкий институт Государственной противопожарной службы МЧС России», г. Донецк, РФ
agz@mail.dnmchs.ru

Введение. Для прогнозирования экологической безопасности населения при пожарах в жилых массивах необходимо провести исследование параметров пожарной и экологической опасности жилых зданий. Увеличение числа случаев возгораний в жилых массивах ставит под угрозу здоровье и жизнь населения. Современная городская жизнь обладает многими преимуществами, но в тоже время сталкивается с серьезными вызовами, связанными с безопасностью и качеством жизни. Пожарная безопасность зданий зависит от их конструкции, используемых материалов. На фоне быстрого роста числа городов и увеличения их населения важно осознавать, что комфорт и безопасность не всегда совпадают.

Статистистические данные свидетельствует о том, что пожары в жилых помещениях представляют собой серьезную проблему, как с точки зрения человеческих жертв, так и с точки зрения экономических ущербов и экологических рисков. На долю последствий пожаров в жилом секторе Российской Федерации ежегодно приходится 72 % от их количества, 62 % ущерба и 85 % гибели и травмирования людей.

Несмотря на существующее законодательство и меры по повышению безопасности, необходимо уделить больше внимания следующим аспектам: данным о количественных и качественных характеристиках материалов, использованных в быту; оценке пожарной нагрузки жилых зданий, что позволит более точно определить риски и разрабатывать эффективные меры по их снижению; измерению и анализу процесса дымообразования веществ и материалов в жилищном секторе во время пожара.

Цель данной работы – изучить качественный и количественный состав пожарной нагрузки современного жилья и провести ее расчет по основным категориям горючих материалов.

Основная часть. При изучении пожарной нагрузки городских агломераций можно выделить несколько фундаментальных положений.

Во-первых, большинство семей в городах России проживает в 2 – комнатных квартирах.

Во-вторых, пожарная нагрузка в основном представлена искусственными полимерными и синтетическими материалами, которые

обладают высокой воспламеняемостью. Эти материалы выделяют токсичные продукты при горении.

В-третьих, величина коэффициент дымообразования в современных квартирах зависит от вида горючих материалов.

Из множества факторов, характеризующих пожарную опасность, необходимо выделить такие, как:

– сложную планировку и наличие большого количества помещений затрудняющие координацию действий пожарных;

– использование современных материалов способствует быстрому распространению огня и дыма;

– наличие сложных систем вентиляции, кондиционирования и электроснабжения усложняет локализацию очага возгорания и создает дополнительные пути распространения огня и дыма;

– высотность зданий затрудняет доступ пожарных к верхним этажам и требует специального оборудования;

– неуклонный рост городского населения на единицу площади территории и тенденции повышения этажности;

– постоянно возрастающая концентрация материальных ценностей на единицу площади;

– процесс роста городов и городского населения, сопровождающийся концентрацией материальных ценностей на ограниченной территории;

– рост пожароопасности за счет внедрения в строительство и в быт новых синтетических материалов, которые зачастую являются легковоспламеняемыми.

Серьезные вызовы для обеспечения эффективного пожаротушения и безопасности людей создают современные архитектурные решения, высокая плотность населения в городах и рост жилищного строительства.

Проведенные исследования показали высокую пожарную нагрузку в среднестатистической квартире площадью 40 м^2. Типичный состав и величина пожарной нагрузки современной двухкомнатной квартиры площадью 40 м^2 в большинстве случаев представляется следующим образом:

– мебель (диван, кресла, шкафы, столы, кровати и т.д.) – около 400-600 кг горючих материалов (дерево, пластик, текстиль);

– отделочные материалы (ламинат, обои, линолеум, пластиковые панели и т.д.) – 100-200 кг горючих материалов;

– текстиль (шторы, постельное белье, ковры) – около 50-100 кг горючих материалов;

– бытовая техника (телевизор, холодильник, стиральная машина и т.д.) – 50-100 кг горючих материалов;

– декор, игрушки, книги и прочие предметы – около 50-100 кг горючих материалов.

Пожарная нагрузка определялась отношением массы горючих материалов к площади квартиры (таблица).

Таблица

Пожарная нагрузка современной двухкомнатной квартиры

№п/п	Помещение	Пожарная нагрузка, кг/м^2
1	Зал	75
2	Спальня	90
3	Кухня	45
4	Прихожая	65
5	Санитарная комната	35

Одним из опасных факторов пожаров является задымление. Особенно негативно данный фактор пожара проявляется в современных зданиях, где широко используются синтетические и полимерные материалы с высокой дымообразующей способностью. По дымообразующей способности горючие материалы в зависимости от значения коэффициента дымообразования подразделяются на следующие группы: с малой дымообразующей способностью ($Д_1$); умеренной дымообразующей способностью ($Д_2$) и высокой дымообразующей способностью ($Д_3$).

Современные полимерные и синтетические материалы, широко применяемые в квартирах, характеризуются высокой дымообразующей способностью согласно нормативам. Они характеризуются согласно нормативам (ст.13, п.9) [1] высокой дымообразующей способностью, т.е. значение коэффициента дымообразования D_3 свыше 500 м² кг $^{-1}$. Это может приводить к серьезным негативным последствиям разного рода.

Сильное задымление ухудшает видимость, снижает содержание кислорода, что создает опасные условия для людей, маскирует реальную картину происходящего, затрудняя оказание помощи пострадавшим, вызывает панику среди людей, находящихся в помещении.

Заключение. Необходимы меры по снижению пожарной нагрузки, применению более безопасных материалов, а также совершенствование систем противопожарной защиты.

Список литературы

1. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федеральный закон Рос. Федерации от 22 июля 2008 г. № 123. – М., 2008. – 128 с.

УДК 504.75

СОСТОЯНИЕ ЗДОРОВЬЯ НАСЕЛЕНИЯ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ЗУЕВСКОЙ ТЭС

Хазипова В.В., канд. техн. наук, доц., ORCID 0009-0001-5383-1831,
Кипря А.В., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0002-7649-7530,
Мнускина Ю.В., канд. хим. наук, доц., ORCID 0009-0004-2345-8273,
Сополькov А.В.
ФГКОУ ВО «Донецкий институт Государственной противопожарной службы МЧС России», г. Донецк, РФ
agz@mail.dnmchs.ru

Введение. Состояние здоровья населения характеризуется следующими показателями: возрастной состав, заболеваемость, связываемая с загрязненностью природной среды, рождаемость, аномалии при рождении, смертность, естественный прирост.

На состояние здоровья оказывают влияние многие факторы, основными из которых являются: объемы, структура, качество и стандарты потребления, состояние окружающей среды, условия труда, процессы, протекающие в обществе и природной среде, эффективность функционирования системы здравоохранения.

Наличие многочисленных факторов, влияющих на состояние здоровья населения, затрудняет выделение из общей суммы воздействий доли, приходящейся на загрязнение окружающей среды Зуевской ТЭС, и установление связей между отдельными загрязняющими веществами и видами болезней.

Цель исследования – оценить влияние загрязнений Зуевской ТЭС на состояние здоровья населения в зоне ее влияния.

Основная часть. Уровень загрязнения атмосферного воздуха, воды, почвы прямо связан с численностью сердечно-сосудистых заболеваний с преобладанием ишемической болезни сердца и гипертонии, впервые установленных диагнозов злокачественных новообразований, заболеваний верхних дыхательных путей, рахитом, холециститом.

По данным ВОЗ предполагаемое влияние загрязнения воздуха на здоровье и бытовые условия жизни населения при разной концентрации взвешенных веществ и диоксида серы характеризуется такими данными: при содержании 0,5 мг/м^3 взвешенных веществ в течение суток в воздухе отмечается повышение частоты обращения населения в больницу и смертность; при дозе 0,25 мг/м^3 ухудшается состояние пациентов с легочными заболеваниями; при дозе 0,1 мг/м^3 (среднегодовая) – ухудшается дыхательная функция организма, при дозе 0,08 мг/м^3 (среднегодовая) – изменение видимости и ухудшение комфорта. Для диоксида серы этим состояниям соответствуют концентрации 0,5 и 0,25 мг/м^3; 0,1 и 0,08 мг/м^3.

Негативное влияние на состояние здоровья наблюдается и при воздействии шума. Последствия шумового воздействия проявляются в ухудшении самочувствия людей при длительном воздействии; неблагоприятном психологическом и физиологическом воздействии на человека при периодическом интенсивном воздействии; торможение роста растений.

Наиболее неблагоприятное воздействие на человека оказывают высокие частоты шума (свыше 80 Гц). Нормированными параметрами шума является уровень (в децибеллах, дБ) звуковых давлений в диапазоне звуковых частот от 63 до 8000 Гц [1]. Допустимые уровни звукового давления в полосах частот и уровни звука на территории жилой застройки определяются санитарными нормами. Для предприятий энергетики шумоопасной зоной являются ряд производственных помещений площадки ТЭС и прилегающей селитебной территории.

По результатам анализа современного состояния шумового режима работы Зуевской ТЭС выявлено, что на рабочих местах и на отдельных участках технологического процесса уровни звукового давления в октавных полосах частот и уровни звука превышают допустимые нормы. В то же время в центре промплощадки уровень звукового давления превысил норму на 10 дБА, несмотря на то, что складывается из многих составляющих.

За территорией промплощадки ТЭС, на границе жилой зоны, а также на удалении 1000 м от границ станции превышения звукового давления в октавных полосах частот и уровня звука не выявлено; шумовые характеристики снижаются с приближением к границе промплощадки, с приближением к жилой зоне становятся ниже уровня допустимых санитарно-гигиенических норм (таблица).

Таблица

Результаты измерений уровня шума за пределами промплощадки Зуевской ТЭС

Территория замеров	Уровни звукового давления, дБ в октавных полосах частот со средними значениями, Гц									Уровень звука, дБА	Допустимые уровни дБА
	31.5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000		
Центр промплощадки	81	90	87	88	93	81	82	86	85	90	80
Граница промплощадки (территория ТЭС)	49	56	60	46	42	38	24	21	14	47	80
Граница жилой зоны	32	36	18	21	30	24	28	14	12	31	45
Удаление 1000 м от границы промплощадки	30	28	22	24	40	22	24	18	16	29	45

Воздействие электроустановок ТЭС и ЛЭП на окружающую природную среду характеризуется создаваемой ими напряженностью электрического и магнитного полей. Трансформаторные подстанции и распределительные устройства находятся в санитарно-защитной зоне ТЭС и не оказывают вредного воздействия на людей, проживающих за пределами этой территории. Нормативными документами предусмотрено ограничение времени пребывания людей в местах с напряженностью ЭМП выше 5 кВ/м. Эти требования безопасности на Зуевской ТЭС соблюдаются.

Как известно, загрязнение атмосферного воздуха приводит к разушению лесных массивов. Высокая санитарно-гигиеническая роль леса определяется фитонцидами. Обобщающим показателем оздоровительной роли лесов служит показатель смертности населения. Снижение лесистости территории с 60 до 20% приводит к увеличению смертности от сердечно-сосудистых заболеваний, онкозаболеваний и туберкулеза.

Уровень загрязнения примесями атмосферного воздуха, воды, почвы прямо связан с численностью:

– сердечно-сосудистых заболеваний с преобладанием ишемической болезни сердца и гипертонической болезни;

– больных с впервые установленными диагнозами злокачественного новообразования (прежде всего, рак легкого);

– заболеваний верхних дыхательных путей (пневмония, бронхиальная астма), а также частотой заболевания рахитом, холециститом.

Показателями итогового влияния загрязнения окружающей среды на здоровье населения служат изменения уровня смертности на 1000 жителей;

детской смертности; смертности в трудоспособном возрасте.

Показатели состояния здоровья населения в зоне влияния Зуевской ТЭС приводятся по данным, представленным Шахтерским горисполкомом по г. Шахтерску. По данным главного врача Шахтерской центральной городской больницы в структуре смертности жителей г. Шахтерска ведущее место занимают заболевания сердечно – сосудистой системы (59,8 %), злокачественные новообразования (11,5 %). Удельный вес трудоспособного населения в структуре смертности достиг 30,6 %. Младенческая смертность в 2023 г. составила 1,4 чел. на 1000. Заболеваемость взрослого населения в 2023 г. составила 6055 чел. на 100 000 населения. Велика заболеваемость злокачественными новообразованиями 298 на 100 000 населения.

Заключение. Приведенные данные о состоянии здоровья населения г. Шахтерска свидетельствуют о весьма неблагополучных экологических условиях, в которых оно проживает. Очевидно, общие тенденции, проявляющиеся в этой области, характерные для г. Шахтерска, аналогичны и для всей территории зоны влияния Зуевской ТЭС.

Список литературы

1. Стандарт организации НП «ИНВЭЛ» Тепловые электрические станции. Экологическая безопасность. Акустическое воздействие (шум). Нормы и требования.

УДК 622.02:539.2/.8

ПРАКТИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ВМЕЩАЮЩИХ МАССИВ ГОРНЫХ ПОРОД

Шевченко Е.Н., канд. техн. наук
ФГБНУ «Республиканский академический научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт горной геологии, геофизики, геомеханики и маркшейдерского дела», г. Донецк, РФ
shen_don@mail.ru

Введение. Подавляющее большинство закрытых угольных шахт Донбасса ликвидированы методом «мокрой консервации», которая предполагает управляемый или неуправляемый подъем уровня подземных вод до проектной отметки затопления, либо до самоизлива подземных вод на земную поверхность. Под управлением гидродинамическим режимом подземных вод понимается процесс перераспределения и перенаправления водопритоков путем применения погружных насосов для принудительного водопонижения, формирование гидравлических уклонов, недопущения перетока по существующим гидравлическим связям и т.д. При этом основополагающее значение при принятии решений по управлению гидродинамическим режимом подземных вод имеют фильтрационные свойства вмещающих массив горных пород, которые являются при этом и самыми трудноопределяемыми на практике в силу крайне высокой стоимости проведения натурных испытаний.

Цель. Поэтому целью данной работы является определение фильтрационных параметров вмещающих массив горных пород и водоносных горизонтов, участвующих в обводнении шахт.

Основная часть. Оценка фильтрационных свойств водоносных горизонтов, участвующих в обводнении шахт, приобретает особое значение в тех случаях, когда гидравлические связи между шахтами в процессе затопления осуществляются преимущественно путем перетоков через толщу горных пород, залегающих в зоне барьерных целиков.

Как правило, для оценки фильтрационных параметров используются результаты гидрогеологической части опытных геолого-разведочных работ, выполненных на шахтном поле и примыкающих к нему площадях, и результаты наблюдений за водопритоками в горные выработки при

эксплуатации месторождения. В случаях, когда гидрогеологические условия разработки шахтного поля или отдельного пласта удается удовлетворительно схематизировать под ту или иную расчетную схему, предпочтение отдается оценочным значениям фильтрационных параметров, полученным по результатам наблюдений за фактическими водопритоками, как наиболее представительным и достоверно описывающим реальные фильтрационные процессы.

Существуют и аналитические методы получения фильтрационных характеристик подработанного массива. Например, в работах [1-2] предложен подход к определению коэффициента фильтрации многократно подработанного массива горных пород путем решения обратной задачи рассеянья на базе диффузионно-дисперсионной модели распределения вредных загрязняющих веществ (ВЗВ). Обратим внимание, что применение подобных моделей на практике напрямую связано с наличием экспериментальных данных о концентрациях поллютантов. Еще одним информативным методом получения фильтрационных характеристик массива является индикаторный (трассерный) метод. Суть метода заключается в запуске или нагнетании меченой (цветной) жидкости с одновременным забором и анализом проб на наличие и концентрацию трассера по всей исследуемой площади.

Отметим, что водовмещающие породы Донбасса характеризуются очень неоднородной и в целом невысокой проницаемостью. Распределение значений коэффициента фильтрации песчаников обычно колеблется в диапазоне $10^{-4} \div 10^{-1}$ м/сутки и подчиняется логнормальному закону распределения с большими значениями среднеквадратичных отклонений, что свойственно водоносным горизонтам весьма неоднородным по фильтрационным параметрам. Для достоверной оценки средних значений коэффициента фильтрации требуется весьма крупная выборка в каждом расчетном интервале глубин, в силу повсеместного отсутствия которой в качестве расчетных значений рекомендуется принимать усреднённые данные по углепромышленному району. Проницаемость каменноугольных песчаников существенно повышается в зонах тектонических нарушений и в долинах рек, наследующих в своём развитии ослабленные зоны породного массива. Последнее подтверждается более высокой обводненностью шахт, поля которых пересекаются врезами речных долин и крупных балок. Отмечено, что водопритоки шахт, поля которых характеризуются высокой степенью изрезанности овражно-балочной сетью, в 3-4 раза выше, чем шахт, расположенных на высоких гипсометрических отметках и отличающихся слабым развитием гидрографической сети. При определении фильтрационных параметров также следует учитывать дуализм воздействия теконических структур и анизотропность последних по проницаемости. Например, в работе [3] установлено, что при загрязнении массива горных пород, геометрия тела

загрязнения наследует сходные элементы залегания основных тектонических структур по простиранию и падению и пространственно ограничена плоскостями их сместителей. При этом разрывные нарушения задают общее движение миграционного потока в блоке и представляют собой «миграционный коридор». Однако тектонические нарушения с направлением падения сместителя противоположным направлению падения углепородной толщи выполняют функцию тектонического экрана (барьера) при распространении ВЗВ. Это связано с тем, что тектонические нарушения типа надвигов, сопровождающиеся мощными зонами дробления, как правило, отличаются очень низкой проницаемостью и в направлении перпендикулярном плоскости сместителя являются слабопроницаемыми экранами, затрудняющими гидравлическую связь. Также оценить обобщенное значение водопроводимости k_m (объёмно взвешенное в границах депрессии и горных работ) возможно на основании данных о водопритоках и параметрах горных выработок, используя формулу «большого колодца». Водопроводимость водоносных горизонтов, обводняющих отдельные угольные пласты, в этом случае может быть оценена исходя из соотношения водопритоков по отдельным пластам или же – из соотношения мощностей этих горизонтов (с учетом горно-геологических параметров выработок по разрабатываемым платам).

Заключение. Определение фильтрационных параметров массива горных пород является ключевым и самым сложным вопросом, определяющим точность составления гидрогеологического прогноза. Применяемые на данный момент на практике методы определения значений коэффициента фильтрации обеспечивают достаточную точность для безопасной эксплуатаций недр и земной поверхности при ликвидации целых групп угледобывающих шахт Донбасса.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (номер темы № FRSR-20230006).*

Список литературы

1. Дрибан, В. А. Метод определения фильтрационных характеристик многократно подработанного массива [Текст] / В.А. Дрибан, Н. А. Дуброва // Сборник научных трудов Укрними Випуск 15 / Под. общ. ред. А.В. Анциферова. – Донецк, УкрНИМИ НАН Украины, 2015. – С. 192-208.
2. Дрибан, В.А. Модель распределения вредных загрязняющих веществ в многократно подработанных горных массивах [Текст] / В.А. Дрибан, Н.А. Дуброва // Донецкие чтения 2023: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Материалы VII Международной научной конференции (Донецк, 25–27 октября 2023 г.). – Том 2: Физические и технические науки / под общей редакцией проф. С.В. Беспаловой. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2023. – С. 55-58.
3. Дьяченко, Н.А. Влияние тектонических структур на ореолы рассеяния загрязняющих веществ в подработанном массиве горных пород [Текст] / Н.А. Дьяченко, Н.А. Дуброва // Збірник наукових праць УкрНДМІ. Випуск 9 (часть 1) / Під. заг. ред. А.В. Анциферова. – Донецьк, УкрНДМІ НАН України, 2011. – С. 485-501.

Теоретическая физика и нанотехнологии

УДК 539.2

ЭКСИТОНОПОДОБНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ОДНОМЕРНОЙ МИКРОРЕЗОНАТОРНОЙ РЕШЕТКЕ ПРИ РАВНОМЕРНОЙ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Безус Ю.А., канд. физ.-мат. наук, ***Федоров С.А.,*** канд. физ.-мат. наук,
Румянцев В.В., д-р физ.-мат. наук, проф.
ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
paladyan0108@yandex.ru

Введение. Концепции, разработанные в физике кристаллических тел, в значительной степени применимы к фотонным суперкристаллам. В этой связи некоторые многообещающие перспективы могут открыть так называемые поляритонные кристаллы [1], которые представляют собой особый тип фотонных кристаллов, отличающийся сильной связью между квантовыми возбуждениями (экситонами) и электромагнитными волнами. Примером поляритонной структуры является массив связанных микрорезонаторов [2]. Оптические режимы в микрорезонаторных системах привлекают значительное внимание в связи с прогрессом в создании новых оптоэлектронных устройств [3, 4]. Значительный интерес представляют работы, связанные с возможностью управления распространением электромагнитных возбуждений в композитных структурах путем изменения их физических свойств в результате внешних воздействий (например, упругая деформация).

Цель. Цель работы заключается в проведении численного моделирования влияния упругой деформации на спектр возбуждений цепочки микрорезонаторов содержащих квантовые точки, так и без них.

Основная часть. Основываясь на подходе, развитом в работах [1, 5], рассмотрим электромагнитные возбуждения в решетке микрорезонаторов, состоящей из s-подрешеток. Предполагается, что каждый из туннельно-связанных микрорезонаторов обладает одной оптической модой. При упругих напряжениях гамильтониан $\hat{H}\left(\hat{\varepsilon}\right)$ локализованных в резонаторе электромагнитных возбуждений является функцией тензора деформации $\hat{\varepsilon}$.

Чтобы проиллюстрировать наши идеи, рассмотрим одномерную решетку с микропорами, подвергнутую упругому напряжению (растяжению или сжатию), направленному вдоль цепочки. При однородной деформации, описываемой тензором $\hat{\varepsilon}$, каждая полость изменяет свое положение, а постоянная $d\left(\varepsilon\right)$ решетки имеет вид:

$$d\left(\varepsilon\right)=\left(1+\varepsilon\right)d_0, \qquad (1)$$

где d_0 – соответствует ненапряженной структуре и ε является соответствующей составляющей тензора $\hat{\varepsilon}$. Постоянная обратной решетки $b(\varepsilon)$ определяется из очевидного соотношения:

$$b(\varepsilon)\cdot d(\varepsilon)=2\pi. \qquad (2)$$

В дальнейшем будем предполагать, что массив микрорезонаторов состоит из двух подрешеток. Положение микрорезонаторов определяется равенством $r_{n\alpha}(\varepsilon)=r_n(\varepsilon)+r_\alpha(\varepsilon)$, и, следовательно, их положения в нулевой ячейке первой и второй подрешеток ($r_{n=0}=0$) соответственно равны: $r_{01}=0$ и $r_{02}(\varepsilon)=a(\varepsilon)$. Уравнение для спектра экситоноподобных возбуждений $\Omega(k,\varepsilon)$ приобретает в этом случае следующий вид:

$$\begin{Vmatrix} \hbar\Omega(k,\varepsilon)-\hbar\omega_1^{ph} & A_{12}(k,\varepsilon) \\ A_{21}(k,\varepsilon) & \hbar\Omega(k,\varepsilon)-\hbar\omega_2^{ph}(\varepsilon) \end{Vmatrix}=0. \qquad (3)$$

Величины $A_{\alpha\beta}(k,\varepsilon)$ в уравнении (3) являются преобразованиями Фурье матрицы $A_{n\alpha m\beta}(\varepsilon)$ резонансного взаимодействия: $A_{\alpha\beta}(k,\varepsilon)=\sum_m A_{n\alpha m\beta}(\varepsilon)\exp\left\{ik\left[r_{n\alpha}(\varepsilon)-r_{m\beta}(\varepsilon)\right]\right\}$.

В рамках нашей модели в приближении ближайшего соседа элементы матрицы $A_{\alpha\beta}(k,\varepsilon)$ принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} A_{12}(k,\varepsilon)&\cong A_{12}\left[a(\varepsilon)\right]\exp\left[-ik\cdot a(\varepsilon)\right]+A_{12}\left[d(\varepsilon)-a(\varepsilon)\right]\exp\left\{-ik\cdot\left[d(\varepsilon)-a(\varepsilon)\right]\right\},\\ A_{21}(k,\hat{\varepsilon})&=A_{21}\left[a(\varepsilon)\right]\exp\left[ik\cdot a(\varepsilon)\right]+A_{21}\left[d(\varepsilon)-a(\varepsilon)\right]\exp\left\{ik\cdot\left[d(\varepsilon)-a(\varepsilon)\right]\right\}\end{aligned} \qquad (4)$$

Дальнейшие расчеты выполнены для одноосной деформации однородной изотропной одномерной среды. Для дальнейших расчетов используются следующие параметры: частоты резонансных фотонных мод в полостях (независимо от деформации ε) были приняты равными $\omega_1^{ph}=2\pi\times 311ТГц$ и $\omega_2^{ph}=2\pi\times 331ТГц$ и $A_{12}(a)/2\hbar=3.5\cdot10^{14}Гц$, $A_{12}(d-a)/2\hbar=1.2\cdot10^{14}Гц$, $a=1\cdot10^{-7}м$, $d=9\cdot10^{-7}м$. На рис. 1 показана зависимость $\Omega_\nu(k,\varepsilon),(\nu=1,2)$ деформированной одномерной решетки для различных значений ε. Заштрихованная область в плоскости (k,ε) соответствует первой зоне Бриллюэна.

Важным свойством фотонных структур с запрещенными зона является их способность генерировать так называемый “медленный свет”. Это имеет важное применение при разработке квантово-оптических устройств обработки информации. Было показано, что достаточно эффективное снижение групповой скорости квазичастиц происходит в связанных волноводных оптических резонаторах [6] и в различных типах многослойных полупроводниковых структур. Ключевую роль в уменьшении групповой скорости играет поведение эффективной массы квазичастиц $m_{эфф(\nu)}$ $(\nu=1;2)$ как функции от ε.

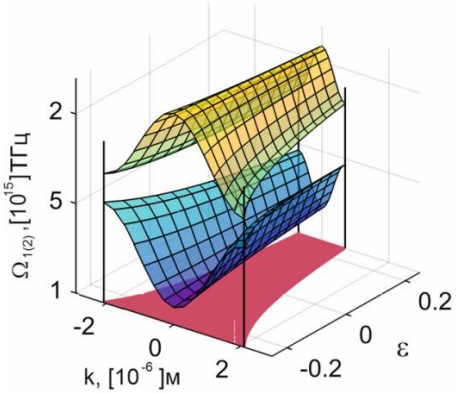


Рис. 1. Зависимости $\Omega_{1(2)}(k,\varepsilon)$ деформированной одномерной решетки

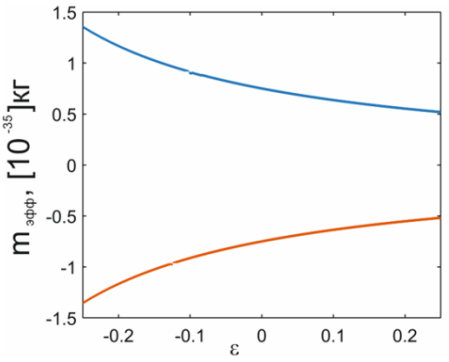


Рис. 2. Зависимость эффективной массы экситоноподобных возбуждений от степени деформации

На рис. 2 приведена зависимость эффективной массы $m_{эфф(\nu)} = \hbar\left[\left.\frac{\partial^2\Omega_\nu(k,\varepsilon)}{\partial k^2}\right|_{k=0}\right]^{-1}$ экситоноподобных возбуждений от степени деформирования. Ее анализ показывает, что соответствующим выбором ε можно добиться необходимых параметров “медленного света”.

Заключение. Изучение спектра элементарных электромагнитных возбуждений в одномерном массиве туннельно связанных микрорезонаторов показывает, что воздействие на систему контролируемой упругой деформации является эффективным инструментом для изменения ее энергетической структуры и оптических свойств. Данный вывод справедлив как для массивов микрорезонаторов со встроенными квантовыми точками, так и для решеток без квантовых точек. Наличие деформаций и структурных дефектов может привести к увеличению эффективной массы соответствующих возбуждений и, следовательно, к уменьшению их групповой скорости. Результаты численного расчета, выполненного на основе построенной модели, облегчают процесс моделирования нового класса функциональных материалов – фотонно-кристаллических систем, состоящих из связанных микрорезонаторов.

Список литературы

1. Sedov E. S., Alodjants A. P., Arakelian S. M., LinY.Y., Lee R.-K. Nonlinear properties and stabilities of polaritonic crystals beyond the low-excitation-density limit // Phys. Rev. – 2011. – A 84: 013813.
2. Vahala K.J. Optical microcavities // Nature. – 2003. – 424: 839.
3. Kaliteevskii M.A. Coupled vertical microcavities // Tech. Phys. Lett. – 1997. – V. 23(2), 120-121.
4. Golubev V.G., Dukin A.A., Medvedev A.V., Pevtsov A.B., Sel’kin A.V., Feoktistov N.A. Splitting of resonant optical modes in Fabry-Perot microcavities // Semiconductors. – 2003. – 37:832.

5. Rumyantsev V.V, Fedorov S.A., .Gumennyk K.V, Sychanova M., V., Kavokin A.V. Exciton-like electromagnetic excitations in non-ideal microcavity supercrystals // Nature. Scientific Reports. – 2014. – No 4. – P. 6945.
6. Shiqi Xia, Ajith Ramachandran, Shiqiang Xia et al. Unconventional Flatband Line States in Photonic Lieb Lattices // Phys Rev Lett. – 2018. – V. 121. – P. 263902.

УДК 880.3:539.386

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ КАНАЛА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ В ОЧАГЕ ДЕФОРМАЦИЙ ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ

***Гангало А.Н.*[1,2]**, канд. техн. наук, ORCID 0000-0001-5683-1346,
***Мирошниченко С.В.*[1]**, ORCID 0000-0003-1362-6283
[1]ФГБНУ «Донецкий Физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
[2]ФГБНУ «Институт физики горных процессов», г. Донецк, РФ
al-gangalo@yandex.ru, svmiro@mail.ru

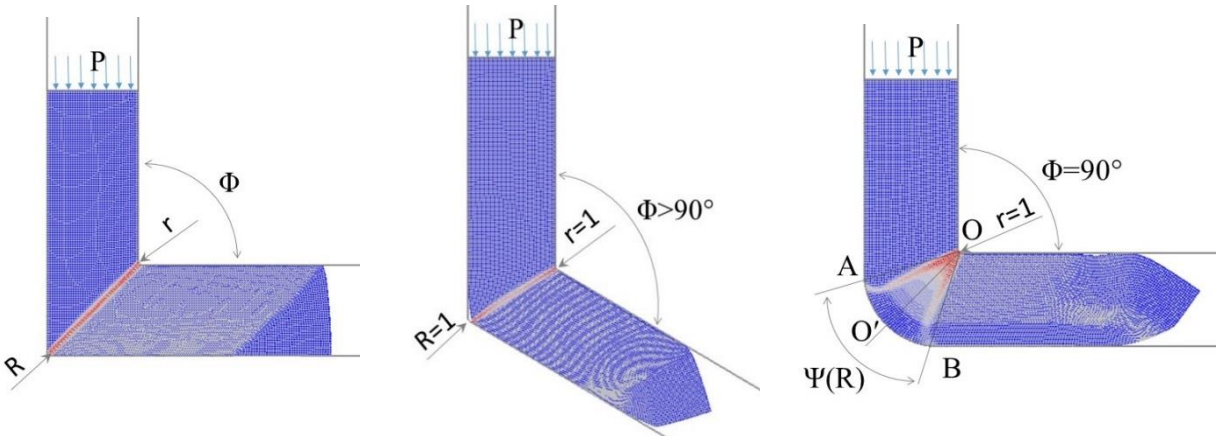
Введение. Метод равноканального углового прессования (РКУП) является одним из наиболее распространённых процессов деформационного измельчения зеренной структуры. Оптимальное сочетание конструктивных параметров и режимов РКУП позволяют достичь в объемных образцах однородных структур нанокристаллического масштаба, наделяя материал многофункциональными свойствами [1,2]. Такие материалы имеют большие перспективы в различных областях машиностроения, электронике и в медицинской практике [3].

Одним из важнейших пунктов в перечне условий эффективного измельчения зерен является высокий уровень гидростатического давления [2,3], влияние которого детально представлено в работе [4]. Однако, вопрос влияния значимых для структурообразования факторов РКУП, как угол пересечения каналов (Ф) и угол (Ψ) внешнего закругления каналов, на распределение гидростатического давления в очаге пластических деформаций остается открытым. Исследования, направленные на решение данного вопроса, являются актуальными.

Цель данной работы – изучение распределения гидростатического давления в очаге деформаций при изменении угловых параметров канала по результатам расчетов методом конечных элементов.

Основная часть. Для реализации поставленной цели проведены две серии численных экспериментов, учитывающие в первом случае влияние угла пересечения каналов матрицы (Ф) и угла внешнего радиуса (Ψ) – во втором. Соответствующие им расчетные модели показаны на рис. 1. Угловые значения варьировали в интервалах Ф=(90º,95º…120º) и Ψ(R)=(0º÷90º).

Расчет выполнен на базе ПК Deform-2D в предположении о плоской деформации с использованием модели идеально-пластического тела.



а *б* *в*

Рис. 1. Деформационные модели РКУП с угловыми параметрами:
а – Φ = 90°; б – Φ = 120°; в – Φ = 90°, Ψ= 67°; (R и r – радиусы внешнего и внутреннего закругления каналов)

Условия трения описаны моделью Кулона с коэффициентом μ=0.1. Длина заготовки – 100мм, диаметр – 20мм, скорость движения пуансона – 1мм/с, температурный режим – 20°С.

Картины деформированного состояния заготовки (рис.1) совпадают с результатами модельных решений других авторов, например, [5], что говорит о возможности дальнейшего использования созданной модели.

Мониторинг данных проводили в пределах очага деформаций, границы которого определяли по достижению эквивалентным напряжением Мизеса (σ_{eff}) величины напряжения течения материала (σ_S).

В качестве исследуемых параметров рассматривали величину гидростатического давления, соответствующую величине среднего напряжения: $p_o = -\sigma_0$; степень неоднородности p_0 оценивали известными статистическими характеристиками: показателем неоднородности (С) и коэффициентом вариации (V).

Сравнение полей σ_0 (рис. 2, а-г) показало существеннее различие в характере их распределения под влиянием зоны концентрации напряжений на нижней поверхности канала, усиливающимся с увеличением угла Φ.

Влияние угла Ψ проявляется расширением очага деформаций с формированием объема с градиентным снижением p_0 (рис. 3, а-в).

Расчет показателей С и V указывает на то, что наибольшая однородность гидростатического давления выявлена для вариантов выдавливания через угол Φ=95º (рис. 2, д) и при значениях Ψ в пределах 13º (рис. 2, г). Увеличение углов до значений Φ=120º и Ψ=90º приводит к существенному перепаду гидростатического давления в очаге деформаций, что отразилось в росте показателя неоднородности (С) в 3 раза для Φ и почти в 8 раз для Ψ.

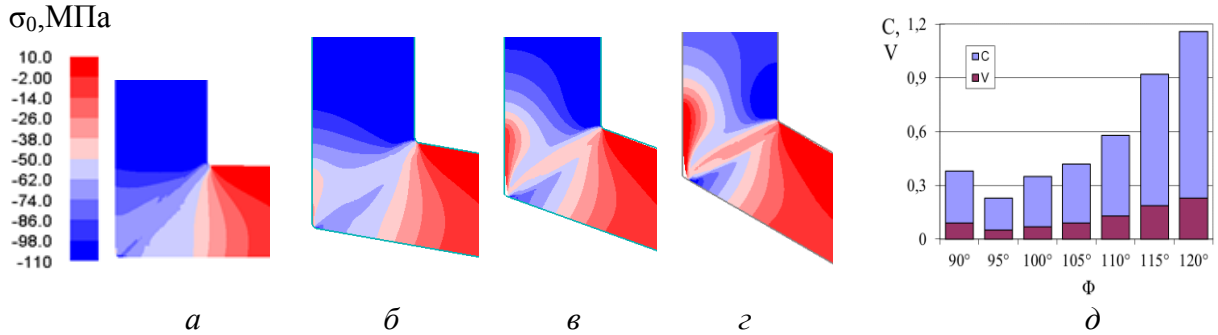


Рис. 2. Поля средних напряжений (а-г) и показатели однородности их распределения (*д*) в очаге деформации в зависимости от величины внутреннего угла (Ф):
а – 90°, б – 100°, в –110°, г –120°

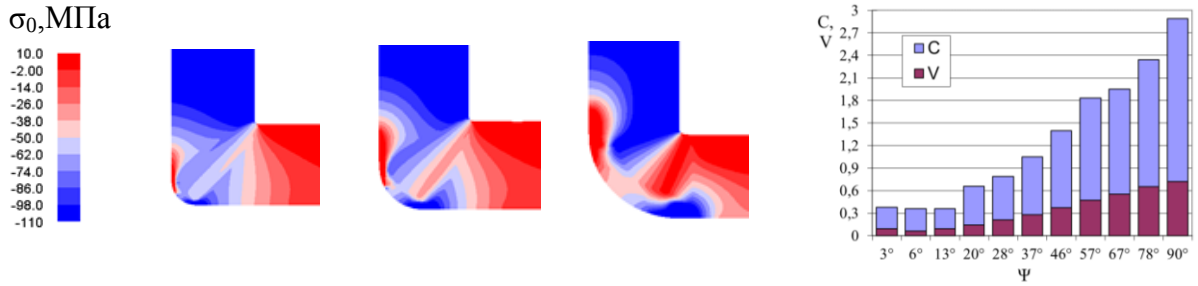


Рис. 3. Поля средних напряжений (σ_0) (*а-г*) и однородность их распределения в очаге деформации (*д*) в зависимости от величины внешнего угла (Ψ):
а – 6°, б – 20°, в – 37°, г – 90°

Заключение. Результаты исследования показали, что увеличение размеров внутреннего и внешнего улов рабочего канала приводит к падению уровня гидростатического давления в очаге деформаций и возрастанию неоднородности распределения такового.

Список литературы

1. Валиев, Р. З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – Москва: Логос, 2000. – 271 с. – ISBN 5-88439-135-8.
2. Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения / Р. З. Валиев, А. П. Жиляев, Т. Дж. Лэнгдон. – Санкт-Петербург: Эко-Вектор, 2017. – 479с. – ISBN 978-5-906648-34-1.
3. Сабиров, И.Н. Объемные наноструктурные материалы с многофункциональными свойствами / И. Н. Сабиров, Н. А. Еникеев, М. Ю. Мурашкин [и др]. – Санкт-Петербург: Эко-Вектор, 2018. – 135с. – ISBN 978-5-906648-71-6.
4. Утяшев, Ф. З. Деформационное наноструктурирование металлов и сплавов: монография / Ф. З. Утяшев, Г. И Рааб, В. А. Валитов. – Санкт-Петербург: Наукоемкие технологии, 2020. – 185с. – ISBN: 978-5-6044793-9-1.
5. Li, S. Finite element analysis of the plastic deformation zone and working load in equal channel angular extrusion / S. Li, M.A.M. Bourke, I.J. Beyerlein [at all] // Materials Science and Engineering A: 382. – 2004. – P. 217-236. – DOI 10.1016/j.msea.2004.04.067.

УДК 880.3:539.386

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРЕССОВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА АМЦ

***Гангало А.Н.*[1,2],** канд. техн. наук, ORCID 0000-0001-5683-1346,
***Суровицкий В.Д.*[1],** ORCID 0009-0009-0722-4035,
***Сенникова Л.Ф.*[1],** ORCID 0000-0002-6021-2318
[1]ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
[2]ФГБНУ «Институт физики горных процессов», г. Донецк, РФ
al-gangalo@yandex.ru

Введение. Алюминиевый сплав АМц обладает высокой устойчивостью к коррозии имеет хорошую пластичность, высокие параметры по электро и теплопроводности. Применяется в автомобилестроении, строительной отрасли, пищевой промышленности, а также в судостроении. Однако невысокие прочностные свойства уменьшают область его применения.

Как известно, высокие пластические деформации позволяют повысить прочностные характеристики металлов. Одним из наиболее распространённых методов накопления деформаций является процесс равноканального углового прессования (РКУП) [1]. Он позволяет сформировать нанокристаллическую структуру деформируемого материала, что в значительной степени повышает уровень его механических свойств. Обзор последних достижений в области РКУП алюминиевых сплавов и изменения их механических свойств дан в работах [2].

Процесс РКУП не является формообразующим методом и для придания нужной формы заготовок необходимо проводить дополнительную обработку используя традиционные методы монотонной деформации. Для этого можно применить, например, процесс гидропрессования (ГП) [3]. Однако совокупное влияние данных процессов прессования на изменение свойств материалов изучено недостаточно.

Цель работы – исследовать влияние равноканального углового прессования и гидропрессования на механические свойства сплава АМц.

Основная часть. Для достижения цели в работе использовалась установка для РКУП, которая устанавливалась на прессе силой 100т. Рабочий диаметр каналов 20мм, они пересекались под углом 90^0, угол внешнего закругления каналов $\Psi=37^0$, что обеспечивало деформацию за проход $\varepsilon\approx1$. Длина исходных заготовок равнялась 100 мм, диаметр соответствовал диаметру контейнера 20 мм. Перед деформацией заготовки отжигались 400 ^{0}С в течении 1 ч. Образцы деформировалась по маршруту B_C, после каждого переходом поворачивалась на 90^0 вокруг своей оси. Согласно литературным данным этот маршрут наиболее эффективен для

получения равноосной ультрамелкозернистой структуры и обеспечивает наиболее высокие механические свойства материалов [1].

На рисунке 1 показано влияние числа циклов обработки РКУП на изменение твердости по Виккерсу сплава АМц. В исходном состоянии твердость сплава соответствовала значению 401 МПа. После первого цикла РКУП твердость значительно увеличилась до 576 МПа. При последующих циклах прессования интенсивность приращения твердости существенно снижается и достигает максимального значения в 650 МПа на восьмом цикле обработки. Дальнейшее деформирование не приводит к повышению твердости.

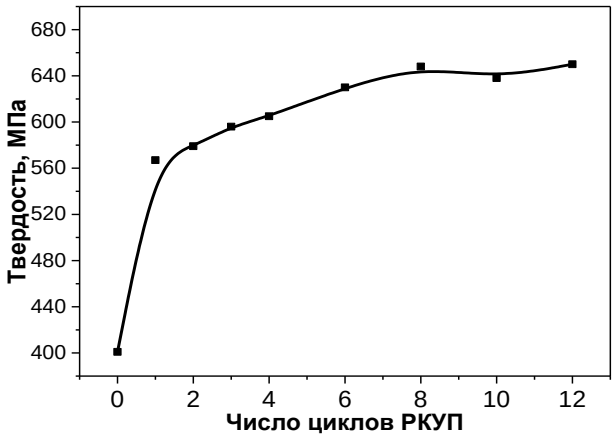


Рис. 1. Влияние числа циклов РКУП на твердость алюминиевого сплава АМц

После достижения максимального упрочнения сплава АМц процессом РКУП (8 циклов деформирования), образцы подверглись гидропрессованию. Для реализации ГП использовалась установка с рабочим диаметром контейнера 22мм. Заготовки продавливались через конические матрицы с углом $2\alpha=20^0$ с различными степенями деформации. В качестве рабочей жидкости использовалось индустриальное масло И30.

На рисунке 2 показано влияние разовой степени деформации ГП на механические свойства сплава АМц предварительно деформированного РКУП с максимальным упрочнением. Из рисунка видно, что предел прочности АМц, который можно достичь, используя процесс РКУП 218 МПа. Применение в дальнейшем процесса ГП, даже с малыми степенями деформации $\varepsilon=0,3$ приводит к повышению прочностных свойств образцов. Максимальное упрочнение получено при ГП с деформацией $\varepsilon=1,2$, предел прочности вырос на 19 % и достиг 260 МПа, твердость увеличилась на 13 % и выросла до 700 МПа.

На рисунке 3 показан график изменения пластических характеристик сплава АМц от деформации ГП. Видно, что снижение пластичности сплава на уровне 5 %, относительное удлинение уменьшилось с 14,1 до 13,4 %, а относительное сужение с 63 до 60 %.

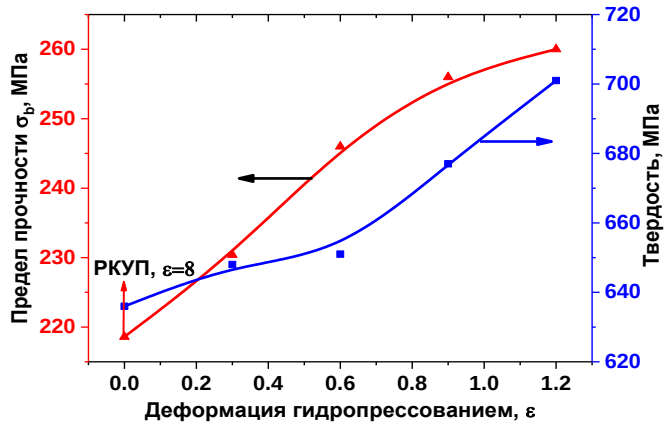


Рис. 2. Влияние разовой степени деформации ГП на прочность сплава АМц

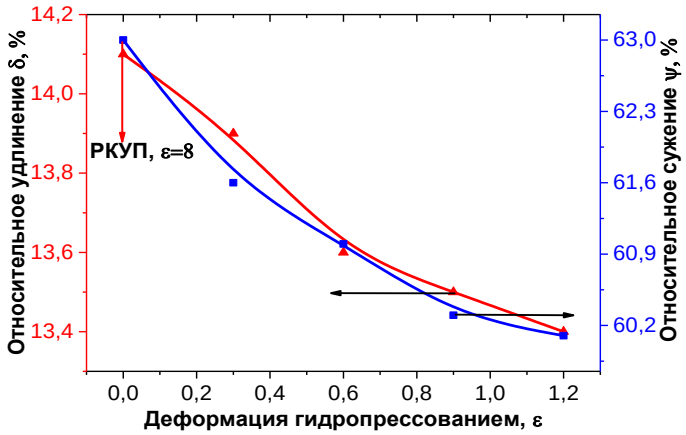


Рис. 3 Влияние разовой степени деформации ГП на пластичность сплава АМц

Заключение. Исследовано влияние процессов равноканального углового прессования и гидропрессования на механические свойства сплава АМц. Показано, что максимальное упрочнение в процессе РКУП до 218 МПа достигается после восьми циклов обработки. Последующее применение процесса гидропрессования позволяет дополнительно увеличить прочность на 19 %.

Список литературы

1. Валиев Р.З. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы применения. / Р.З. Валиев, А.П. Жиляев, Т. Дж. Лэнгдон. – Санкт-Петербург, Эко-Вектор, 2017. – 479 с.
2. Edalati K. Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances / Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V. A., Beygelzimer Y., Blank V. D. // Materials Research Letters. – 2022. – № 10. – P. 163-256. DOI:10.1080/21663831.2022.2029779
3. Белошенко В. А. Теория и практика гидроэкструзии. / В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк. – К.: Наук. думка, 2007. – 245 с. – 978-966-00-0658-4.

УДК 681.586

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Дьячков А.Д., ORCID 0009-0007-6286-8330,
Шашин Д.Е., канд. техн. наук, доц., ORCID 0000-0002-8222-2824,
Романов А.Л., ORCID 0009-0007-9981-511X
ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет»,
г. Йошкар-Ола, РФ
addyachkov@gmail.com

Введение. В последние годы в мире повысился интерес к способам очистки воздуха и воды. Большое внимание уделяется исследованию материалов, способных к фотокатализу. Это связано с тем, что ряд задач промышленного, медицинского, экологического характера можно легко, просто, дешево и безопасно решать именно с помощью данного эффекта. Диоксид титана TiO_2 среди этих металлов представляет большой интерес, т.к. его пленки обладают высокой стабильностью свойств, обусловленной высокой химической стойкостью, а так же набором особых оптических свойства. На эффективность фотокатализа влияет целый ряд параметров. В данной же работе внимание будет акцентированно лишь на одном – т морфологии поверхности пленок, так как по данному показателю можно оценить степень кристалличности, получившейся тонкой пленки.

Цель работы – исследование влияния времени напыления тонкой пленки диоксида титана на ее кристалличность.

Основная часть. Морфологию поверхности можно исследовать с помощью атомно-силовой микроскопии. Данный метод отличается своей простотой, а так же высоким разрешением получаемых изображений. Но несмотря на плюсы, у метода все же есть пара недостатков: 1) небольшой размер поля сканирования, так как максимальный перепад высот может составлять несколько микрон, а максимальное поле сканирования в лучшем случае составляет порядка 150×150 микрон; 2) качество получаемого изображения зависит от выбранного зонда. Если первый минус в случае данной работы можно игнорировать (толщина экспериментальных пленок составляет несколько сотен нанометров), то во втором случае качество измерения будет целиком и полностью зависеть от опыта работы оператора микроскопа.

Формирование серии тонких плёнок TiO_2 проводилось на модернизированной под магнетронное распыление вакуумной установке УВН-71П3. В ходе экспериментального напыления было получено четыре варианта тонкой плёнки TiO_2 при следующих технологических параметрах: 1. время напыления – 5 мин, 2. давление – 1 Па, 3. температура

подложки – 100 С°, 4. ток на мишени – 1 А. Отличались же такой параметр, как состав газовой смеси (Ar/O_2) – 90 %/10 %, 70 %/30 %, 50 %/ 50% и 30 %/70 % соответственно для 1, 2, 3 и 4 образцов.

На рисунке 1 представлены спектры пропускания экспериментальной серии пленок TiO_2, результаты исследования которых представлены в предыдущей работе [1]. Данные графики были получены на спектрофотометре СФ-2000 и нужны для подтверждения сходимости результатов эксперимента.

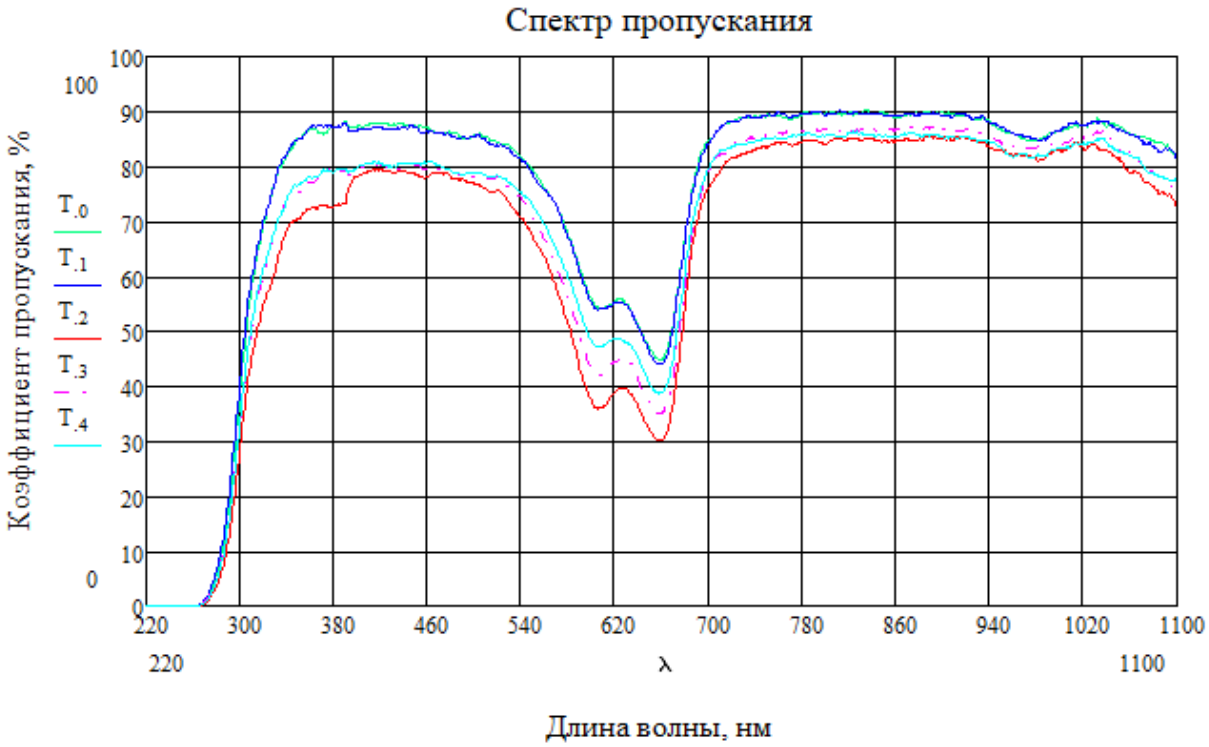


Рис. 1. Зависимость процента пропускания от длины волны: T_0 – раствор до разложения; T_1 – напыление с соотношением газовой смеси 90% Ar, 10% O_2; T_2 – напыление с соотношением газовой смеси 70% Ar, 30% O_2; T_3 – напыление с соотношением газовой смеси 50 % Ar, 50 % O_2; T_4 – напыление с соотношением газовой смеси 30 % Ar, 70 % O_2

В ходе работы было проведено исследование поверхности экспериментальной серии пленок на силовом зондовом микроскопе NT-MDT NTEGRA Prima. Были получены следующие изображения поверхности образцов, представленные на рисунке 2. Площадь, которая была исследована в ходе работы, составляет 10x10 мкм. По полученным изображениям можно сделать вывод о том, что более совершенная поверхность наблюдается на рисунках 2(а) и 2(б), что соответствует соотношениям газов (90 % Ar, 10 % O_2) и (30 % Ar, 70 % O_2) соответственно. Это также подтверждается результатами, полученными по спектрам пропускания [1, 2].

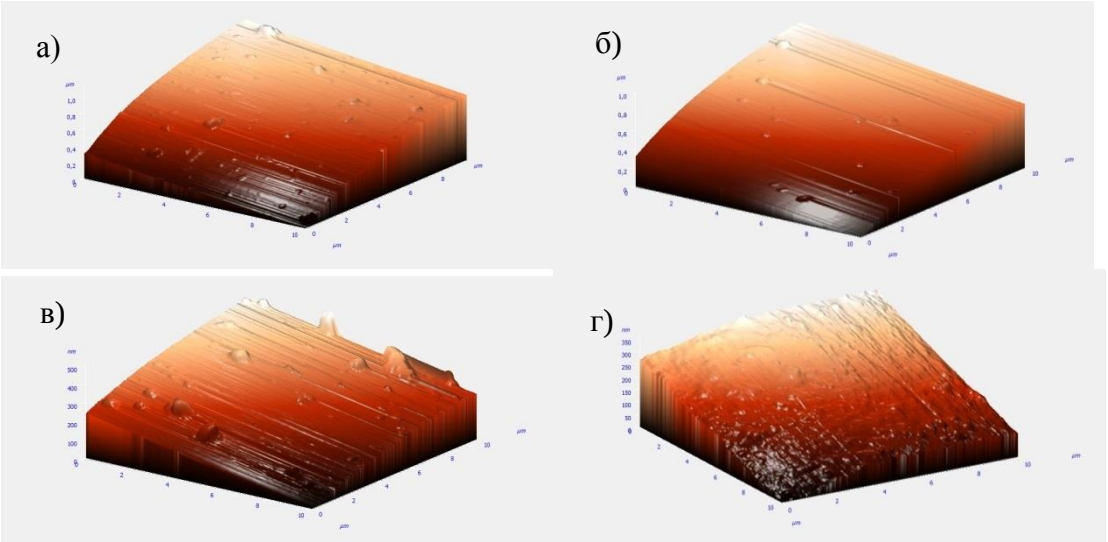


Рис. 2. Изображения поверхности пленок TiO_2 на стеклянной подложке, полученное с помощью сканирующего зондового микроскопа NT-MDT NTEGRA Prima, где а) – напыление с соотношением газовой смеси 90 % Ar, 10 % O_2; б) – напыление при 30 % Ar, 70 % O_2; в) – напыление при 50 % Ar, 50 % O_2; г) – напыление при 70 % Ar, 30 % O_2

Заключение. В ходе данной работы было исследовано влияние времени напыления тонкой пленки диоксида титана на ее кристалличность. Как показали результаты исследования морфологии поверхности пленок, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, более совершенная поверхность наблюдается на рисунках 2(а) и 2(б), что соответствует соотношениям газов (90 % Ar, 10 % O_2) и (30 % Ar, 70 % O_2) соответственно. Это говорит о том, что равное, или близкое к равному соотношение газовой смеси приводит к появлению аморфных структур, и как, следствие к снижению эффективности фотокатализа на поверхности диоксида титана.

Список литературы

1. Дьячков, А. Д. Особенности формирования фотокаталитических пленок двуокиси титана, полученных способом магнетронного напыления / А. Д. Дьячков // Научному прогрессу – творчество молодых. – 2023. – № 2. – С. 8-11. – EDN HNVXEO.
2. Особенности получения фотокаталитических тонких плёнок TiO2 методом магнетронного распыления / Н. И. Сушенцов, Д. Е. Шашин, Е. В. Михеева, А. Д. Дьячков // Вакуумная техника и технологии – 2022: труды 29-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Санкт-Петербург, 21–23 июня 2022 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), 2022. – С. 282-285. – EDN KFBUIM.

УДК 669.017.165

ВЛИЯНИЕ ВОЛОЧЕНИЯ Cu-Ti БИМЕТАЛЛА НА ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МАТЕРИАЛОВ

***Кононенко В.В.*[1],** канд. физ.-мат. наук, ORCID 0009-0008-1554-9780,
***Барда А.А.*[1],** ORCID 0009-0006-9904-942X,
***Гангало А.Н.*[1,2],** канд. техн. наук, ORCID 0000-0001-5683-1346
[1]ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
[2]ФГБНУ «Институт физики горных процессов», г. Донецк, РФ
vvkononenko89@yandex.ru

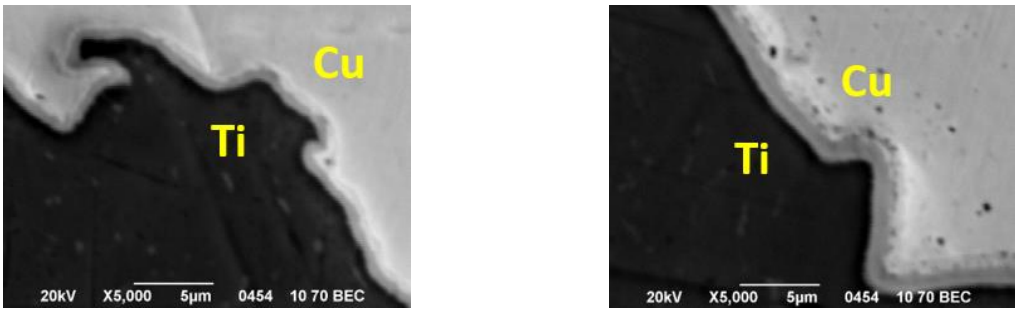
Введение. Перспективным в техническом и медицинском плане материалом для имплантов являются сетки, изготовленные из титановой проволоки высокой степени чистоты диаметром 50-140 мкм. Титановые сетки широко применяются в герниологии, травматологии, гинекологии и челюстно-лицевой хирургии [1].

В ряде работ для облегчения процесса деформирования при получении титановой микропроволоки используют медную оболочку. Применение такого подхода позволило получить титановую микропроволоку диаметром 24 мкм [2]. Использование медной оболочки при получении микропроволоки приводит к образованию на поверхности титана слоя куприда титана. И как показано в работе [3] при получении титановой микропроволоки диаметром 50 мкм для очистки боковой поверхности от соединения титана с медью необходимо убрать не менее 4 мкм слоя. Однако, влияние процесса волочения биметалла на формирование интерметаллидного слоя на границе раздела материалов недостаточно изучено.

Цель настоящей работы – оценить влияние волочения биметалла на формирование интерметаллидного слоя на границе Cu-Ti.

Основная часть. В качестве материалов для исследования использовались медно-титановые биметаллы диаметром 7,5 мм с толщиной медной оболочки 0,9 мм. Чтобы оценить влияние исходного размера интерметаллидного слоя на его формирование в процессе волочения биметаллические заготовки получены методом горячего прессования при температурах 650 ºС и 850 ºС.

Границу раздела медь-титан биметаллических заготовок, исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV с использованием волнового спектрометра INCA Wave (рис. 1). Как видно из рисунка перед волочением в исследуемых образцах на границе раздела материалов сформирован однородный интерметаллидный слой толщиной примерно 0,5 мкм для температуры прессования 650 ºС и в два раза больше для 850 ºС – 1 мкм.

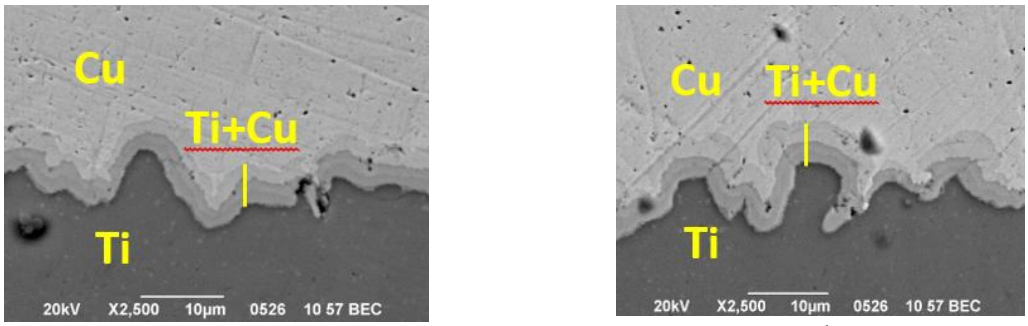


а *б*

Рис. 1. Граница раздела медно-титанового биметалла в исходных образцах с толщиной интерметаллидного слоя Ti-Cu: *а* – 0,5 мкм, *б* – 1 мкм

Биметаллические образцы проволочили до диаметра 1,5 мм (коэффициент вытяжки μ=25) и 0,3 мм (μ=625). Волочение осуществили на волочильных станах однократного волочения с диаметрами тянущего барабана 550мм и 350мм используя твердосплавных волок с разовым обжатием 10–15 %, в качестве смазки использовали мыльный раствор. После накопления деформации 50–60 % проводился отжиг в муфельной печи по режиму 30 мин при 630 ºС.

На рисунке 2 показана граница раздела материалов медно-титанового биметалла после волочения с коэффициентом вытяжки μ=25. Видно, что независимо от исходной толщины интерметаллида после волочения толщина медно-титановых соединений в обоих случаях возрастает до 6,5– 7,5 мкм. При этом, в отличие от исходного состояния (рис. 1), в процессе волочения однородный интерметаллидный слой разделяется на три с толщинами 2–2,5 мкм.



а б

Рис. 2. Граница раздела материалов медно-титанового биметалла после волочения с μ=25. Исходная толщина медно-титанового интерметаллида: а– 0,5мкм, б –1 мкм

Увеличение коэффициента вытяжки при волочении до μ=625 не приводит к изменению размеров и состава зоны образовавшихся медно-титановых интерметаллидов. Толщина соединения Ti-Cu остается на уровне ~7,5 мкм и сохраняется разделенной на 3 интерметаллидных слоя порядка ~2,5 мкм. По-видимому, в процессе волочения после формирования интерметаллидного слоя граница раздела материалов

приходит в равновесное состояние: толщина слоя уменьшается за счет вытяжки и увеличивается за счет диффузии.

Для качественной оценки фазового состава, сформированного волочением интерметаллидного слоя на границе раздела материалов, использовался волной спектрометр. Исследуемый образец показан на рисунке 3, результаты оценки приведены в таблице.

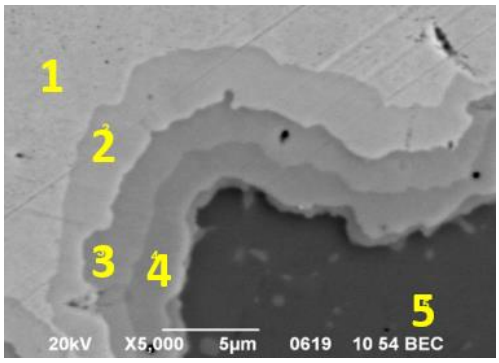


Рис. 3. Граница раздела материалов медно-титанового биметалла с исходной толщиной интерметалидного слоя 0,5 мкм после волочения с μ=625

Таблица

Результаты химического состава материала в различных точках

Точка	Элемент	Количество % (по массе)	Погрешность, %	Фаза
1	Ti	0,16	1,62	Cu
	Cu	98,84	1,42	
2	Ti	15,99	1,23	$TiCu_4$
	Cu	84,01	1,42	
3	Ti	33,47	1,38	Ti_2Cu_3
	Cu	66,53	1,33	
4	Ti	42,86	1,54	TiCu
	Cu	57,14	1,51	
5	Ti	99,69	1,26	Ti
	Cu	0,31	1,24	

Заключение. В процессе волочения биметалла медь-титан с коэффициентом вытяжки 25 и более на границе формируется интерметаллидный слой толщиной около 7,5 мкм, который разделен на фазы по 2-2,5 мкм независимо от начальной толщины слоя.

Список литературы

1. Коллеров М.Ю. Проблемы и перспективы применения титановых сплавов в медицине / М.Ю. Коллеров, В.С. Спектор, А.М. Мамонов, С.В. Скворцова, Д.Е. Гусев, Г.В. Гуртовая // Титан. – 2015. – Т. 48, № 2. – С. 42-53.
2. Пат RU 2315674 C2. Способ изготовления микропроволоки из труднодеформируемых материалов, В.Л. Колмогоров, А.Г. Залазинский, В.Л. Колмыков, М.Ю. Глазунова, 2008 г.
3. Гангало А.Н. Анализ качества боковой поверхности титановой микропроволоки/ А.Н. Гангало, Л.Ф. Сенникова и др. // ФТВД. – 2022. – Т. 32, № 3. – С. 109-113.

УДК 537.226.4/.1+53.092

ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОГО СЖАТИЯ НА КОМПЛЕКСНУЮ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КЕРАМИЧЕСКОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА $BaTiO_3$

Кузенко Д.В., канд. физ.-мат. наук, ORCID 0000-0003-3295-9075
ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», г. Донецк, РФ
danil.kuzenko.84@yandex.ru

Введение. Вопрос изучения влияния механических одноосных нагрузок на стабильность электрофизических свойств сегнетоэлектриков носит как прикладной характер, так и имеет глубокое фундаментальное значение, вследствие физической взаимосвязи электрической поляризации и деформации кристаллической решетки сегнетоэлектрика.

Цель работы – изучить поведение мнимой и действительной частей комплексной диэлектрической проницаемости керамического сегнетоэлектрика $BaTiO_3$ в зависимости от величины одноосного механического сжатия в поляризованном и неполяризованном состоянии.

Основная часть. В качестве объекта исследования использован образец керамического сегнетоэлектрика $BaTiO_3$ в виде диска высотой 1,1 мм и диаметром 12 мм с серебряными электродами. Методом импедансной спектроскопии на широкополосном анализаторе иммитанса Е7-28 при измерительном напряжении 1 В на частоте 1 кГц измерены фазовый угол φ и модуль комплексного сопротивления Z исследуемых образцов в условии роста одноосных сжимающих напряжений от 0 до 95 МПа. Из этого определены зависимости действительной ε' и мнимой ε'' частей комплексной диэлектрической проницаемости от величины одноосного сжатия $\sigma_{сж}$. Зависимости $\varepsilon'(\sigma_{сж})$ и $\varepsilon''(\sigma_{сж})$ получены для в поляризованном и неполяризованном (деполяризованном отжигом) состояниях при трех циклах механического одноосного сжатия (Рисунок 1).

Установлено, что в случае воздействия одноосного сжатия на термически деполяризованный (неполяризованный) образец зависимости $\varepsilon'(\sigma_{сж})$ и $\varepsilon''(\sigma_{сж})$ имеют максимумы при первом цикле сжатия. При втором цикле сжатия амплитуды зависимостей снижаются. Для поляризованного образца зависимости $\varepsilon'(\sigma_{сж})$ и $\varepsilon''(\sigma_{сж})$ имеют такой же характер поведения. Однако в случае неполяризованного образца относительное изменение действительно диэлектрической проницаемости значительно больше. При этом мнимые части диэлектрической проницаемости, отвечающая за проводимость образца, отличаются не столь значительно. Для всех отмеченных зависимостей наиболее подходящей аппроксимирующей функцией является квадратичная функция:

$$\varepsilon\,(\sigma_{сж}) = a_1 \cdot \sigma_{сж}^2 + a_2 \cdot \sigma_{сж} + a_3.$$

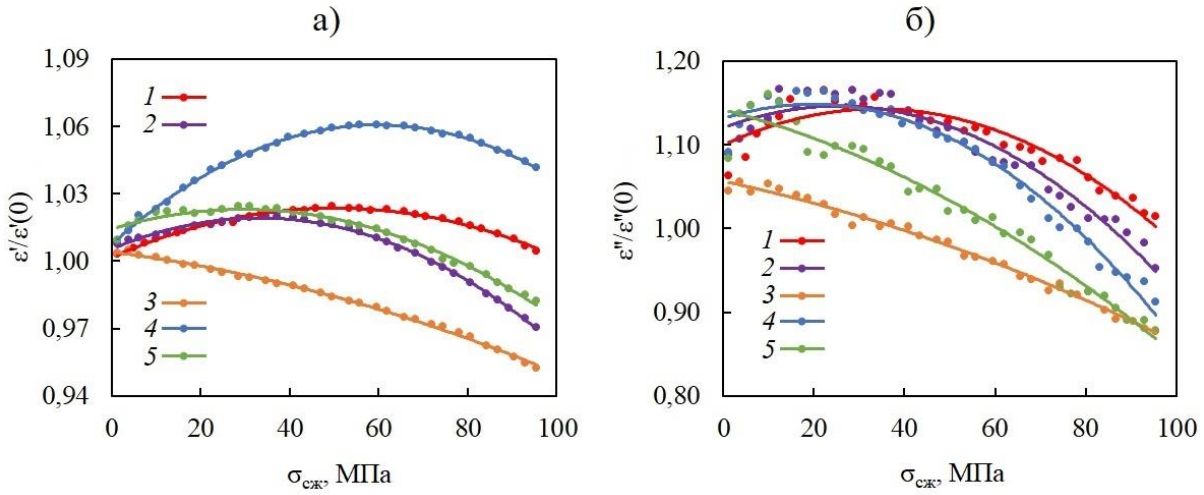


Рис. 1. Зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости (приведенных к их значению до сжатия) от усилия одноосного сжатия керамического сегнетоэлектрика $BaTiO_3$. 1-3 – поляризованный образец (1-й, 2-й, 3-й циклы сжатия соответственно); 4, 5 – термически деполяризованный образец (1-й, 2-й циклы сжатия соответственно). Точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация.

Анализ экспериментальных результатов показал, что между максимальным значением диэлектрической проницаемости и соответствующим ему критическим значением одноосного сжатия (рис. 1) также существует зависимость (рис. 2):

$$\varepsilon_{max}(\sigma_{сж\,кр}) = b_1 \cdot \sigma^2_{сж\,кр} + b_2 \cdot \sigma_{сж\,кр} + b_3.$$

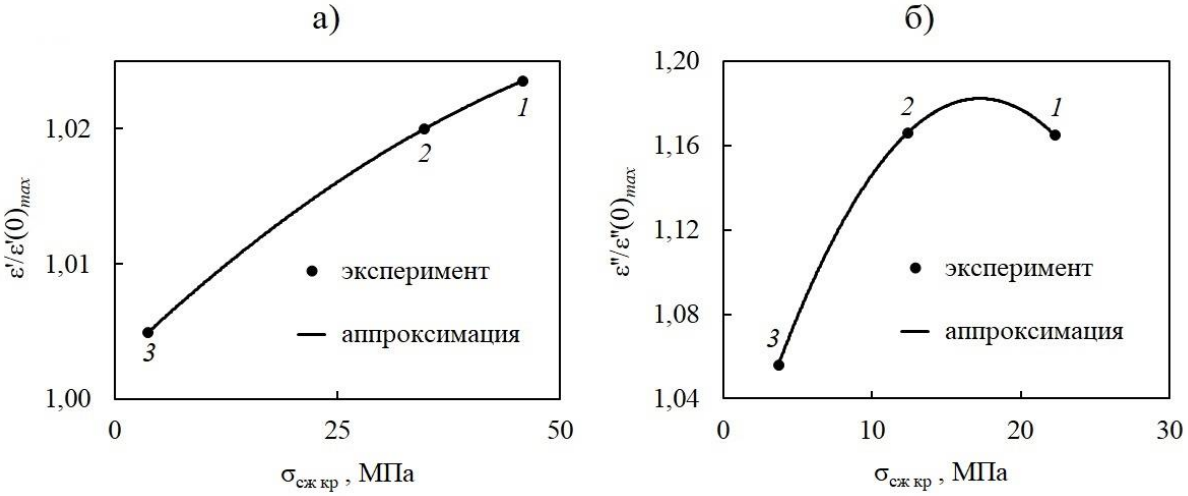


Рис. 2. Зависимости максимальных значений действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости (приведенных к их значению до сжатия) поляризованных образцов $BaTiO_3$ от критических усилий одноосного сжатия. 1-3 – соответствует количеству циклов сжатия образца на рис. 1.

Как видно из рисунка 2, увеличение циклов одноосного сжатия керамического образца $BaTiO_3$ приводит к снижению максимального значения диэлектрической проницаемости и соответствующего ему критическому значению величины одноосного сжатия. Это видно и на

рисунке 3а, где величина критического одноосного сжатия переведена в критическую энергию $W_{кр}$ единичного элемента структуры образца.

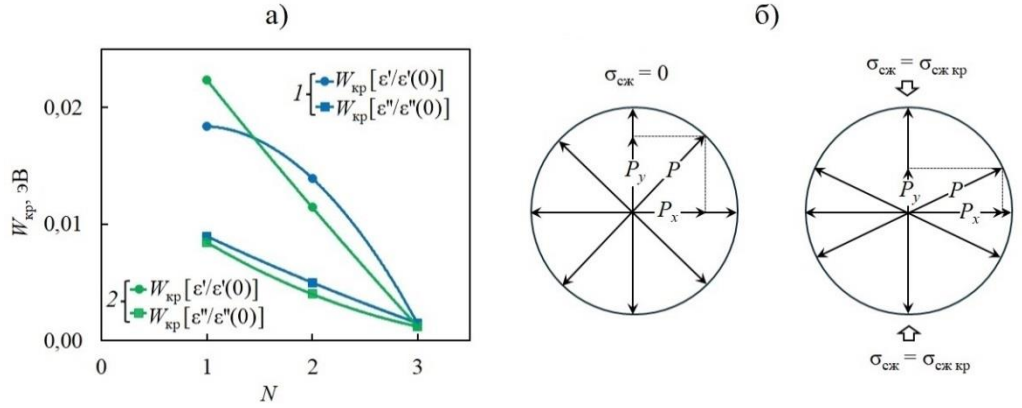


Рис. 3. а) Зависимость критической энергии изменения действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости керамики $BaTiO_3$ от числа циклов одноосного сжатия: 1 – поляризованный образец; 2 – термически деполяризованный образец. б) Пространственное распределение векторов электрической поляризации поликристаллического сегнетоэлектрика без одноосного сжатия ($\sigma_{сж} = 0$) и при наличии критического одноосного сжатия ($\sigma_{сж} = \sigma_{сж\ кр}$)

Заключение. Для объяснения полученных результатов использованы существующие научные представления о доменной структуре сегнетоэлектрических кристаллов [1,2], а также результаты наших ранних исследований [3]. В несжатом состоянии доменная структура неполяризованной керамики имеет сферическое распределение, а для поляризованной близка к эллипсоидной. При критическом значении величины одноосного сжатии $\sigma_{сж\ кр}$ происходит частичный разворот доменов, энергия доменных стенок которых сравнима с определенной нами $W_{кр}$ (Рисунок 3б). Это приводит к выключению из диэлектрического отклика вдоль оси сжатия части кристалла и дальнейшего снижения его диэлектрической проницаемости с ростом величины одноосного сжатия. Дальнейшие циклы одноосного сжатия образца усиливают этот эффект.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания «Активационные механизмы фазовых переходов в сегнетоэлектрических материалах» (номер госрегистрации 224021300007-7).*

Список литературы

1. Фесенко Е. Г. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов / Е. Г. Фесенко, В. Г. Гавриляченко, А. Ф. Семенчев; Сев.-Кавк. науч. центр высш. шк. – Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1990. – 192 с. – ISBN 5-7507-0181-6.
2. Сидоркин А. С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах / А. С. Сидоркин; Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2000. – 239 с. – ISBN 5-9221-0095-5. EDN UGLBXX.
3. Kuzenko D. V. Long-Time Aftereffects and Relaxation in Piezoelectric Ceramics. 1. Linear Reversible Processes / D. V. Kuzenko, V. M. Ishchuk, A. I. Bazhin, N. A. Spiridonov // Ferroelectrics. – 2011. Vol. 413, No. 1. – P. 29–36. – DOI 10.1080/00150193.2011.542698. – EDN XKKUIX.

УДК 533.922, 533.924, 539.234, 67.02

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ $CN_x:Eu_yO_z$, ВЫРАЩЕННОЙ С ПОМОЩЬЮ DC-МАГНЕТРОНА.

***Лавренюк А.С.*[1,2], *Недёркин В.В.*[1,2],**
***Шемченко Е.И.*[2],** канд. физ.-мат. наук, ORCID 0000-0001-9773-9394,
***Петренко А.Г.*[1]**, д-р физ.-мат. наук, проф.,
***Милославский А.Г.*[1],** д-р физ.-мат. наук, проф.
[1] ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
[2]ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
shemal@mail.ru

Методами атомно-силовой микроскопии было проведено исследование морфологии поверхности углеродных плёнок, выращенных в атмосфере азота, и легированных трёхвалентным оксидом европия ($CN_x:Eu_yO_z$), состоящих из плотноупакованных пучков многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) [1-3].

Целью работы было исследовать морфологию поверхности плёнок $CN_x:Eu_yO_z$ с необычным, линейно-упорядоченным расположением пучков углеродных нанотрубок.

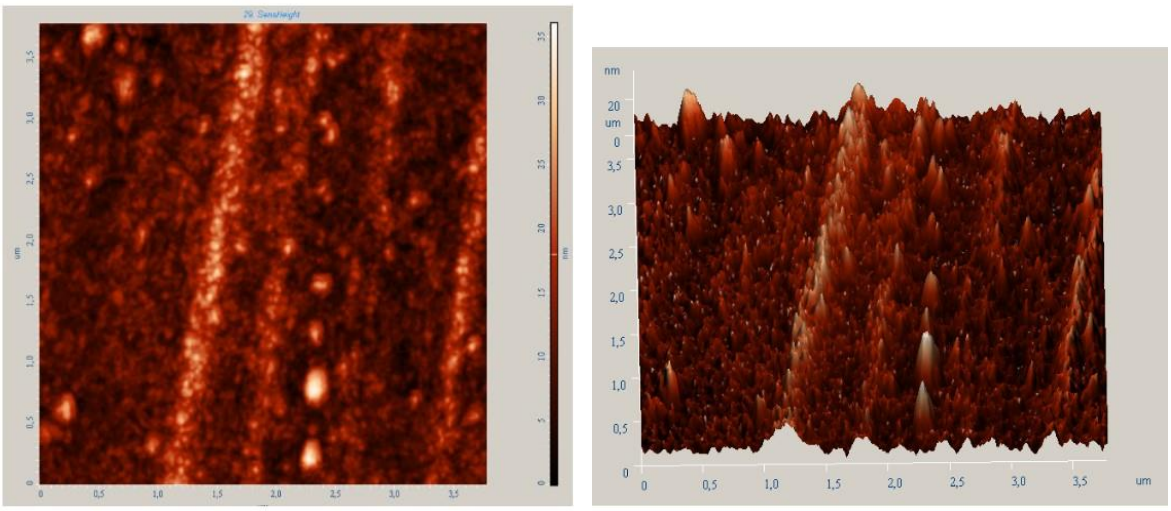
Образцы были получены на модернизированной серийной вакуумной установке ВУП-5М методом ионно-плазменного сораспыления комбинированной углерод-металлооксидной мишени в азотной атмосфере. Был применён планарный DC-магнетрон с индукционной стабилизацией плазмы. В качестве мишени использован графит, на котором располагали примесь в виде подготовленного порошка Eu_2O_3.

АСМ-изображения плёнок $CN_x:Eu_yO_z$ были получены с помощью зондовой лаборатории NTEGRA Aura. Обработку и анализ АСМ изображений осуществляли в программе «Image Analysis 3.5.0.16814», которая позволяет выделять и измерять геометрические характеристики по заранее заданным параметрам неоднородностей на поверхности образца – зёрна, являющиеся частями нанотрубок, выступающих над сплошной поверхностью плёнки.

При исследовании морфологии поверхности образцов было обнаружено, что наноструктурные элементы располагаются в виде почти параллельных полос (рис. 1).

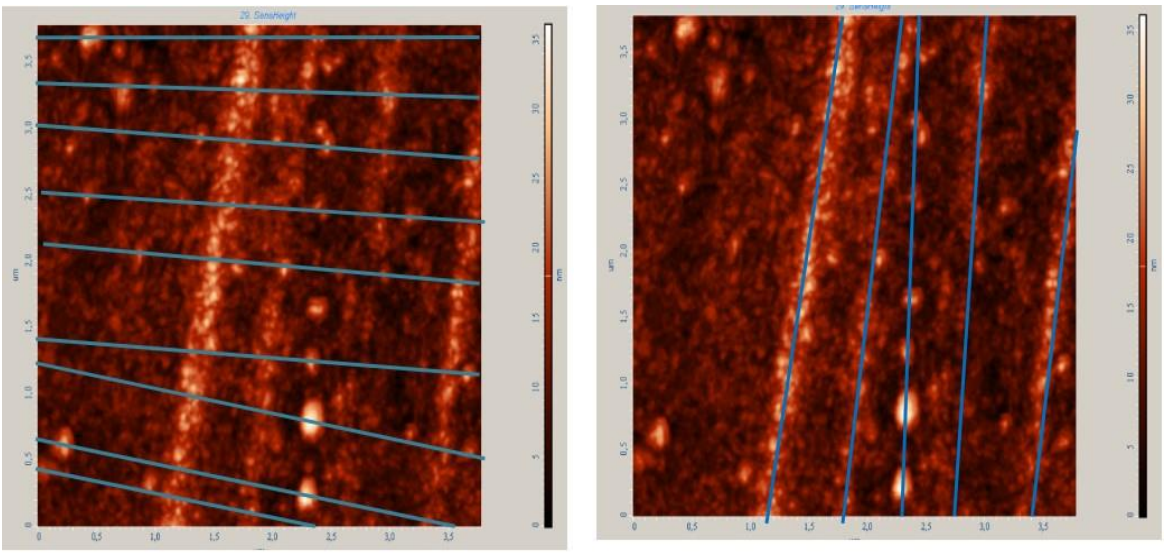
Было проведено измерение геометрических параметров нанотрубок в каждой из полос в программе ImageAnalys (НТ-МДТ) (рис. 2).

При измерении геометрических характеристик зёрен по выделенным направлениям (рис. 2) выполнялся срез на некотором заданном уровне, определяемом коэффициентом k_{SL} равным отношению заданной высоты сечения к высоте глобального максимума поверхности пленки. Вычисленные параметры были получены при k_{SL} =0.5.



а б

Рис. 1. Поверхность образца, полученная методами АСМ: а – 2D изображение; б – 3D изображение плёнки CN_x:Eu_yO_z



а б

Рис. 2. Вертикальные и горизонтальные линии, по которым проводились измерения геометрических характеристик МУНТ в пленке CN_x:Eu_yO_z: а – горизонтальные; б – вертикальные ряды МУНТ

Полученные значения параметров нанотрубок в одном ряду хорошо коррелировали между собой и значительно отличались со значениями в других рядах. В целом, значения геометрических характеристик нанотрубок в рядах с достаточно высокой точностью соотносятся с теоретическими расчётами [2-6].

Чтобы объяснить получившую картину, которая отражает в «замороженном» виде характерные колебания плотности и агрегатного состава распылённого потока материала мишени, необходимо учитывать, что DC-магнетрон распыляет мишень в виде отдельных кластеров, которые формируются из материала мишени, в плазме буферного газа – азота.

Включение разряда в системе напыления, состоящей из DC-магнетрона, подложкодержателя с подложкой и вакуумной камеры ВУП-5М, сопровождается появлением на вольтамперной характеристике DC-магнетрона участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением S-типа и генерацией колебаний напряжения на электродах. При наличии в потоке ионов или заряженных кластеров, эти колебания возбуждают продольные ионно-звуковые волны в плазме, которые модулируют приток кластеров на подложку, не влияя на сам процесс роста плёнки, обеспечивая прямую связь между явлениями в плазме [4-6].

Список литературы

1. Schultrich B. Tetrahedrally Bonded Amorphous Carbon Films / B. Schultrich. – Berlin: Springer. – 2018. – 752 p.
2. Mazzanti S. Carbon Nitride Thin Films as All-In-One Technology for Photocatalysis / S. Mazzanti, G. Manfredi, A.J. Barker [et al.] // ACS Catalysis. – 2021. – V. 11. – P. 11109-11116.
3. Ferrari A.C. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides / A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson // Physical Review (B). – 2003. – V. 67. – P. 155306.
4. Окунев В.Д., Ионно-звуковые волны и левитация потока частиц в магнетронной плазме: кластеризация плазмы и «замороженные» колебания в пленках $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-x}$ / З.А. Самойленко, Ю.М. Николаенко, Т.А. Дьяченко, А.С. Корнеевец, В.В. Бурховецкий // ФТВД. – 2024. – Т. 24, № 2. – С. 37-50.
5. Кадомцев Б.Б. Коллективные явления в плазме. – М.: Наука, 1988.
6. Окунев В.Д. Формирование кластеров La0.7Sr0.3MnO3 в магнетронной плазме при воздействии ионно-звуковой волны на поток частиц / З.А. Самойленко, Ю.М. Николаенко, Т.А. Дьяченко, А.С. Корнеевец, Е.И. Пушенко // Письма в ЖТФ. – 2020. – Т. 46, № 1. – С. 47-51.

УДК 538.931, 53.096

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ СЕГРЕГАЦИОННОГО СЛОЯ ПРИМЕСИ НА СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Мельник Т.Н., канд. физ.-мат. наук, ORCID 0009-0009-1270-6557,
Юрченко В.М., д-р физ.-мат. наук, проф., ORCID 0000-0003-3698-2854,
Давыдова И.М., ORCID 0009-0006-2509-0876
ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
ttt_meln@rambler.ru

Введение. Прогресс в области разработки микро- и наноразмерных электронных устройств стимулирует неослабевающий интерес к изучению особенностей процессов массопереноса в твердых телах ограниченных и малых размеров. При этом особое внимание уделяется перемещению примесей в пленочных структурах, которые являются базовыми объектами

многих современных технологий. Эффекты, встречающиеся при изготовлении и эксплуатации тонких металлических и полупроводниковых пленок, привлекают к себе более активное внимание исследователей.

Развитый аппарат классических уравнений массопереноса позволяет эффективно описывать и прогнозировать появление специфических черт сегрегации примесей в системах, характеризующихся малыми размерами зерен (в поликристаллах) или малой толщиной пленки.

Основные соотношения. На внешней поверхности пленки толщиной d образуется сегрегационный слой δ, $d >> \delta$. Движение примеси описывается уравнением диффузии. В начальный момент концентрация примеси в пленке c_0, а концентрация примеси в сегрегационном слое c_s равна нулю. Принимая во внимание ограниченную емкость сегрегационного слоя и взаимодействие между атомами примеси, граничным условием следует выбрать изотерму Фаулера [1]:

$$c(d,t) = \frac{2\delta}{d} c_s(t) + \frac{c_s(t)}{(1-c_s(t))} \exp\left(-\frac{T_k}{T}\left(\gamma + 4c_s(t)\right)\right) \qquad (1)$$

где z – координационное число в сегрегационном слое, u - разность энергий атома примеси в пленке и на поверхности, u_s - энергия межатомного взаимодействия примеси в сегрегационном слое, $T_k \equiv z|u_s|/4$ и $\gamma \equiv |4u/zu_s|$.

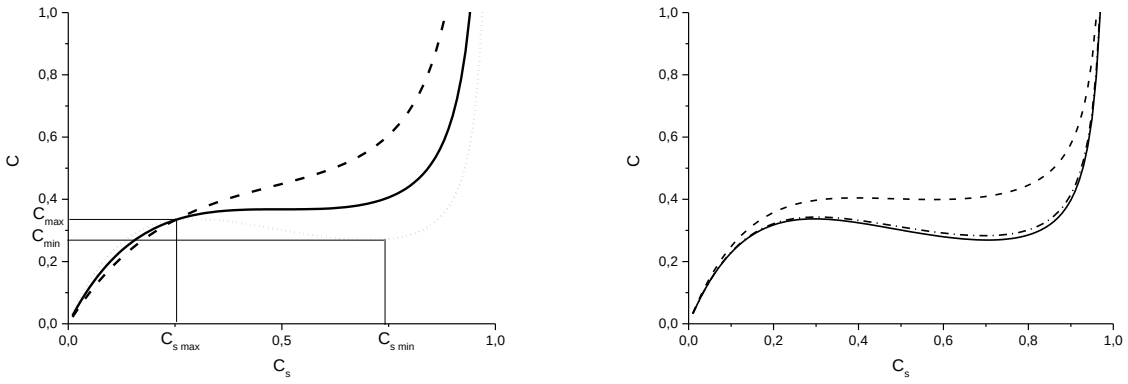
Анализ кинетики сегрегации. Зависимость концентрации примеси в сегрегационном слое от времени подчиняется интегральному уравнению [1, 2]:

$$c_s(t) = \frac{1}{\delta}\sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{c_m(\tau) - c(d,\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau, \qquad (2)$$

где D – коэффициент диффузии, $c_m(t) = c_0 - \delta c_s(t)/d$ – текущая средняя концентрация примеси в пленке. Здесь и далее координата измеряется в единицах δ, а время – δ^2/D.

На рис. 1а представлена изотерма Фаулера, рассчитанная для полубесконечного образца (при γ=1). В образце ограниченного размера (рис.1б) изотерма существенно изменяет свою форму при соотношении $\delta/d \sim 0.1$. Оценка толщины пленки, которую можно считать тонкой, как $\delta/d = 0.001$, приведенная в [2], представляется завышенной.

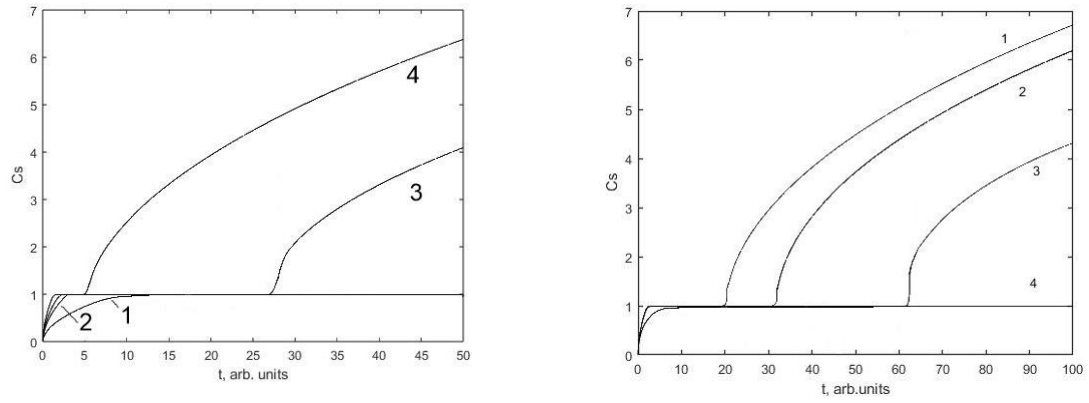
Кинетика сегрегации на поверхности пленки при температуре ниже критической, также подобна процессу в полубесконечном образце. Концентрация примеси вначале растет по закону $\sim t^{1/2}$, а затем приближается к равновесному значению как $t^{-1/2}$. Если начальная концентрация c_0 ненамного превышает $c_{\max}$, наблюдается замедление сегрегации на промежуточной стадии по закону $t^{-1/4}$ [1].



а) б)

Рис. 1. Изотерма Фаулера, рассчитанная для полубесконечного образца (а) (сплошная линия – $T=T_k$, штриховая линия – $T>T_k$, пунктирная линия – $T<T_k$) и для пленки при $T<T_k$ (сплошная линия – полубесконечный образец, пунктирная линия – $\delta/d=0.001$, штрихпунктирная линия – $\delta/d=0.01$, штриховая линия – $\delta/d=0.1$)

Если c_0 превышает максимум на изотерме при $T < T_k$, точка равновесия переходит на правую восходящую ветвь [3]. На кривой $c_S\,(t)$ формируется горизонтальный участок (см. рис. 2), длительность которого оценивается как $t_* \sim \left(c_0 - c_{\max}(T)\right)^{-2}$. Видно, что только крайне тонкая пленка с $\delta/d=0.1$ демонстрирует отсутствие плато на графике. В более массивных пленках сегрегация при $T < T_k$ проходит по пути формирования промежуточных метастабильных состояний, существующих тем дольше, чем ближе начальная концентрация к максимуму изотермы. При $T > T_k$, как и в крайне тонкой пленке, подобных особенностей не наблюдается.



а) б)

Рис. 2. Сегрегация примеси в полубесконечном образце (а) при $T_k/T=1.2$ и различных начальных концентрациях: 1 – c_0=0.2, 2 – c_0=c_{max} = 0.337, 3 – c_0=0.4, 4 – c_0=0.5 и поверхности пленок различной толщины (б) при c_0=0.4 и $T_k/T=1.2$: 1 – $\delta/d=0.0001$, 2 – $\delta/d=0.001$, 3 – $\delta/d=0.01$, 4 – $\delta/d=0.1$

Выводы. Анализ кинетики накопления примеси на свободной поверхности тонкой пленки показал, что в большинстве случаев скорость и результат сегрегации совпадают с теми, что рассчитываются в модели полубесконечного материала. Существует область параметров, в которой реализация промежуточных состояний, отличных от равновесных, становится возможной, что подтверждается доступными экспериментальными данными. Исключение составляют особо тонкие пленки (когда толщина моноатомного сегрегационного слоя всего на порядок меньше толщины пленки) или случаи малого запаса примеси. Этот факт целесообразно учитывать при прогнозировании эксплуатационных характеристик пленок и устройств на их основе.

Список литературы

1. Мельник Т.Н. Роль латерального взаимодействия и борьбы за места в кинетике сегрегации примесей на межкристаллитных и межфазных границах // Т.Н. Мельник, Э.П. Фельдман, В.М. Юрченко // МФ и НТ. – 1999. – Т. 21, № 4. – С. 28-34.
2. Krajnikov, A.V. Impurity segregation in thin films: effect of lateral interaction and site competition / A.V. Krajnikov, V.M. Yurchenko, E.P. Feldman, D.B. Williams // Surface Science. – 2002. – V. 515. – P. 36-44.
3. Watanabe K. A quantitative analysis of surface segregation and in-depth profile of copper-nickel alloys / K. Watanabe, M. Hashiba, T. Yamashina // Surface Science. – 1976. – Volume 61, Issue 2. – P. 483-490.

УДК 539.21

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ В СИСТЕМЕ Cu-Ag

***Метлов Л.С.*[1,2]**, д-р физ.-мат. наук, проф., ORCID 0000-0003-2876-0768,
***Гордей М.М.*[1]**, ORCID 0009-0008-6187-0612,
***Яшарова Е.В.*[1,2]**, ORCID 0009-0002-8780-0918
[1]ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
[2] ГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
lsmet@donfti.ru

Введение. В работе [1] модель неравновесной эволюционной термодинамики (НЭТ) [2] была адаптирована для описания эволюции растворения серебра в меди в системе Cu-Ag при отжиге из любого произвольного (неравновесного, по сути) состояния. Значения коэффициентов в разложении эффективной внутренней энергии (термин впервые введен в [2]) по плотности растворенного серебра h_L выбирались произвольно. В то же время с привлечением метода молекулярной динамики имеется возможность осуществить более строгую оценку этих коэффициентов.

Основная часть. Если рассматривать атом растворенного серебра, как своего рода точечный дефект в матрице меди, то разложение эффективной внутренней энергии по параметрам задачи будет иметь стандартный для НЭТ вид [1]

$$\acute{u}(h_L) = u_0 + \varphi_0 h_L - \frac{1}{2}\varphi_1 h_L^2 - \varphi_{eq} h_L \quad (1)$$

где u_0 – внутренняя энергия бездефектной фазы, φ_0 – энергия, связанная с искажением решетки одним замещенным изолированным атомом, φ_1 – уменьшение энергии данного атома за счет расслабляющего влияния остальных примесных атомов, а φ_{eq} – энергия примесного атома в стационарном состоянии.

В силу ангармоничности взаимодействия атомов и одновременного роста кинетической и потенциальной энергии с повышением температуры, энергетические коэффициенты могут также определенным образом зависеть от температуры. Так как для определения энергии образования точечных дефектов (вакансий) часто используются методы молекулярной динамики [3, 4], то по аналогии для уточнения зависимости энергетических коэффициентов от температуры можем воспользоваться пакетом программ для молекулярной динамики LAMMPS.

Для этого можем воспользоваться термостатом Берендсена, представленным в изобаро-изотермическом ансамбле (npt) для достижения равновесного состояния при заданной температуре, а затем перейти к микроканоническому ансамблю (nve). Переход к другому ансамблю нужен в силу того, что погрешность, возникающая при пересчёте скоростей всех частиц в процессе термостатирования, может сказаться на результатах при расчёте энергии примесного атома.

В таком случае среднюю энергию примесного атома $\langle E_p(T) \rangle$ можем определить как разницу между средней энергией бездефектной системы $\langle E^{pure}(T) \rangle$и отрелаксированной системы после замены одного атома $\langle E^{def}(T) \rangle$:

$$\langle E_p(T) \rangle = \langle E^{def}(T) \rangle - \langle E^{pure}(T) \rangle. \quad (2)$$

Это утверждение может быть реализовано согласно эргодической гипотезе, которая гласит об эквивалентности усреднения по ансамблю и усреднения по времени.

Однако не все системы являются эргодическими, и чтобы использовать данный метод, убедимся в эргодичности рассматриваемой системы. Для этого можем воспользоваться формулой

$$\langle E_p^f(k) \rangle = \frac{1}{k}\left(\sum_{i=1}^{k}\left(E_i^{def} - E_i^{pure}\right)\right) \quad (3)$$

где $\langle E_p^f(k) \rangle$ – среднее значение энергии за k шагов, E_i^{def} – энергия системы с дефектом на i-том шаге, E_i^{pure} – энергия системы без дефекта на i-том шаге, k – количество шагов.

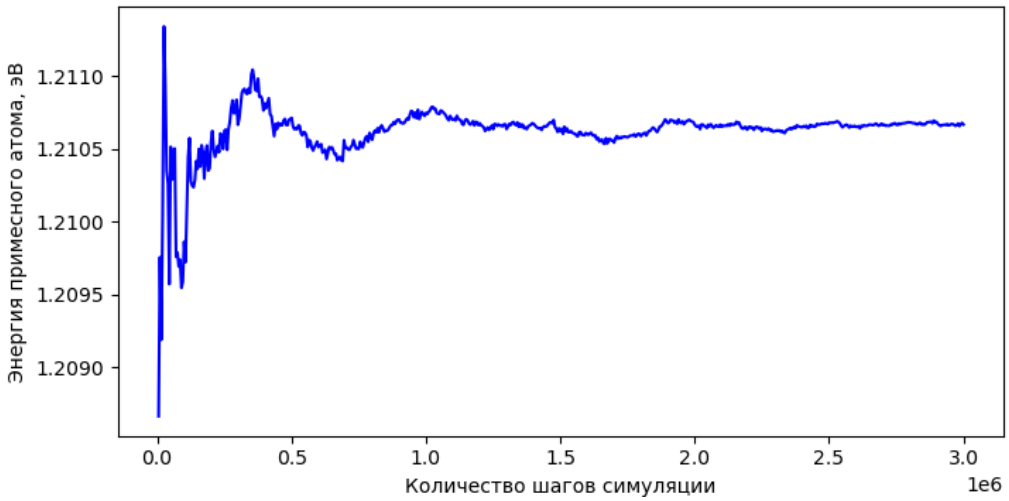


Рис. 1. Зависимость энергии от количества шагов симуляции

Из рис. 1 следует, что система является эргодической и предложенный метод может быть использован. Для получения более точных результатов можем определить размер симуляционной ячейки, опираясь на стандартное отклонение температуры σ_T, которое определяется следующей формулой

$$\sigma_T = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{k}\left(T_i - \acute{T}\right)^2}{k-1}} \tag{4}$$

где $\acute{T}$ – средняя температура, T_i – температура на i-ом шаге, k – количество шагов в симуляции.

Проведём расчёты с переменным количеством атомов:

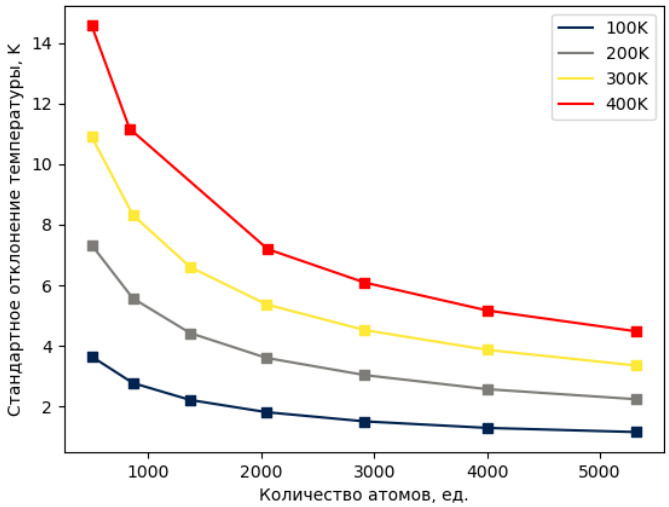


Рис. 2. Зависимость отклонения температуры от количества атомов при различных температурах

По данным из рис. 2 видно, что с увеличением размера системы температурные колебания становятся меньше, что позволяет более точно определять среднюю энергию, но растет требуемое для симуляции время.

Для соблюдения баланса между точностью расчетов и затрачиваемым временем для гранецентрированной кубической решетки была выбрана ячейка размером 10×10×10, содержащая 4000 атомов. При низких температурах этот размер позволяет минимизировать отклонения, а при высоких температурах можно компенсировать увеличенные отклонения за счет увеличения времени моделирования.

Заключение. Предложенный метод может быть использован для уточнения зависимости энергетических коэффициентов от температуры и дальнейшего улучшения модели системы Cu-Ag с использованием НЭТ.

Список литературы

1. Метлов Л. С. Модель отжига сплава Cu-Ag в терминах эффективной внутренней энергии / Л. С. Метлов, М. М. Гордей, А. Г. Петренко // Физика и техника высоких давлений. – 2024. – Т. 34. № 2. – С. 5–11. – EDN: DPJFOK.
2. Metlov L. S. Nonequilibrium evolution thermodynamics of vacancies / L. S. Metlov // Phys. Rev. Lett.. – 2011. – V. 106. – P. 165506. – DOI 10.1103/PhysRevLett.106.165506.
3. Honguelet A. S. D. Study of the Effect of Operating Temperatures (1320 K, 1420 K and 1520 K) on the Vacant Sites of TiN Alloy in B2 Structure at 45 %, 50 % and 55 % N by MEAM Method / Y .J. M Mimboui., R. B. Ondongo, T. Nsongo // Advances in Materials Physics and Chemistry. – 2023. – Т. 13. – С. 135–149. – DOI: 10.4236/ampc.2023.137010.
4. Немирович-Данченко Л. Ю. Исследование вакансий и их комплексов в металлах с ГЦК-структурой / А. Г. Липницкий, С. Е. Кулькова // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. вып. 6. – С. 1026–1032. – EDN: RCRDJV.

УДК 880.3:539.386

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕВЕРСИВНОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГРАДИЕНТА СВОЙСТВ В ЗАГОТОВКАХ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Мирошниченко С.В., ORCID 0000-0003-1362-6283
ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
svmiro@mail.ru

Введение. В поиске новых путей в усовершенствовании процесса реверсивного выдавливания (РВ) для получения в заготовках градиентных микроструктур с уменьшением зерна в радиальном направлении от микронных до субмикронных размеров [1,2] использованы аналогичные решения в области достижения высокопрочных состояний методами интенсивной пластической деформации [3] с их адаптацией под поставленную задачу. Поэтому к традиционной схеме РВ [2] добавлены два новых маршрута, сочетающие в одном цикле три схемы выдавливания:

с обратным, радиальным и центробежным истечением материала, отличающиеся последовательностью выполнения операций. Ожидаемое преимущество предлагаемых маршрутов заключается в повышении эффективности структурообразования за счет увеличения суммарной деформации за один цикл обработки и многократной смены главных осей деформации и их направлений, обусловленных чередованием операций.

Цель исследования – оценка эффективности маршрутов РВ путем сравнения основных деформационных характеристик алюминиевых заготовок после четырех циклов обработки по результатам компьютерного моделирования.

Основная часть. Решение осуществляли в среде программного комплекса Deform-2D. Рассчитывали заготовки с соотношением высоты (*H*) к диаметру (*D*) равным 1. Глубина внедрения пуансона (Δh) при формировании стакана составляла 0,5H, при выдавливании с центробежным истечением металла: Δh=1/3H. Отношение диаметра пуансона к диаметру заготовки принимали равным 0.5. Величина противодавления – 200 МПа.

Один цикл РВ по трем маршрутам (*A*,*B*,*C*) с расчетными полями интенсивности деформаций Мизеса (ε_{eff}) представлен на рис. 1,*б*. Расчет выполнен на основе физически-содержательной модели материала (сплава АД1) [4].

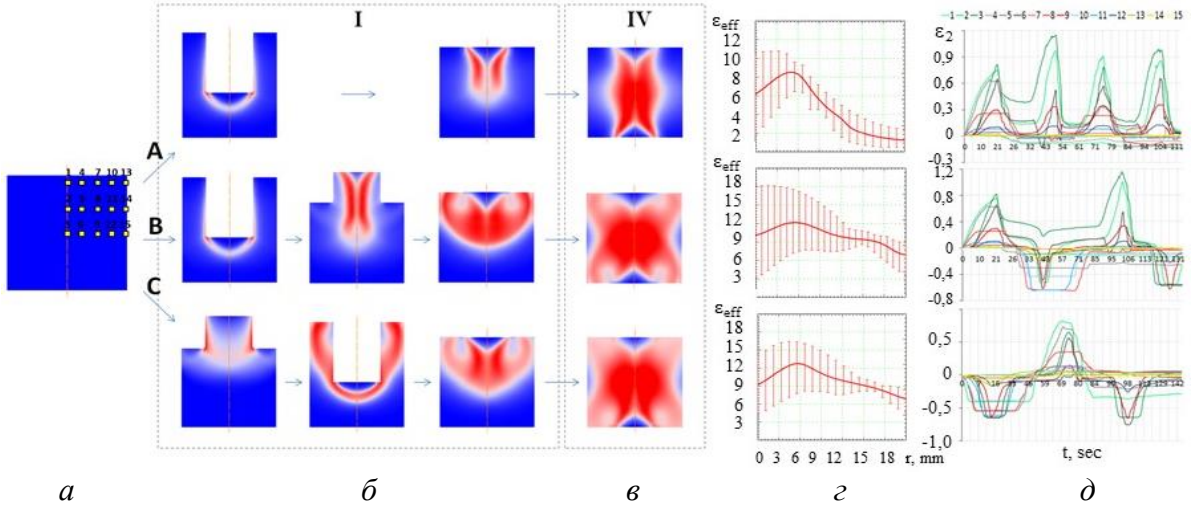


Рис. 1. Деформированное состояние заготовки при четырех цикловой обработке РВ в зависимости от маршрута (*A*, *B*,*C)*: *а* – положение контрольных точек; *б,в* – поля интенсивности деформаций (ε_{eff}) по этапам I-го цикла и на последнем шаге IV-го цикла, соответственно; *г* – распределение значений интенсивности деформации ε_{eff} в радиальном направлении; *д* – изменение компоненты ε_2 по шагам четырех циклов

Поскольку центральная роль в формировании структуры и свойств металлических материалов принадлежит деформированному состоянию, картину внутренних преобразований контролировали посредством основных деформационных характеристик, отражающих возможность

формирования и распространение структурных элементов субмикроуровня. Оценивали степень накопленной деформации (ε_{eff}), ее распределение по радиусу заготовки (рис. 1, *б,в,г*) и характер изменения средней главной компоненты тензора деформаций ε_2 в материальных точках деформируемого объема по шагам четырех циклов (рис. 1, *д*).

Приведенные поля (ε_{eff}) (рис. 1, *б, в*) качественно свидетельствуют о сравнительно однородном распределении деформаций при решении задачи по маршрутам *B* и *C*, в то время как маршрут *A* представляет удовлетворительные результаты по формированию очага деформации высокой интенсивности в центральной зоне заготовки.

Количественная оценка деформированного состояния (рис. 1, *г*) показала, что наименьшая величина суммарных деформаций в приосевой зоне заготовки достигнута при обработке по варианту *A*. Однако, более высокий уровень накопленных деформаций для маршрутов *B, C* не усиливает градиент распределения деформации в радиальном направлении из-за расширения области интенсивных деформаций на периферийные слои заготовок.

Характер изменения компоненты ε_2 в контрольных точках (рис. 1, *а*) на маршрутах *B, C* позволяет ожидать более эффективного формирования равноосных ультрамелких зерен в сравнении с традиционным реверсивным выдавливанием (*A*) из-за регулярной смены знака деформации (рис. 1 *д*).

В условиях многоцикловой деформации с высокими степенями обязательным является контроль резерва пластичности. Исходя из того, что РВ проходит в условиях немонотонного деформирования, расчет ресурса пластичности (Ψ) проводили с использованием тензорного критерия [5,6], результаты которого представлены на рис. 2.

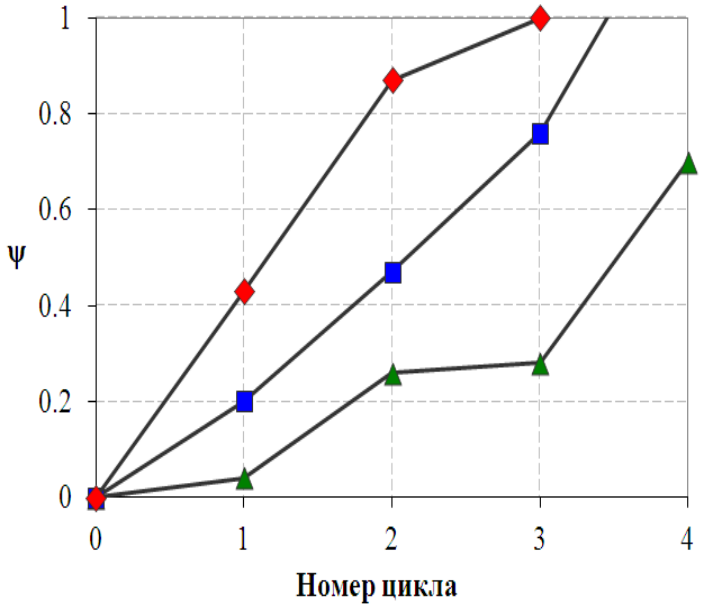


Рис. 2. Степень исчерпания ресурса пластичности (ψ) в заготовках, обработанных по трем маршрутам: Δ – *A*, □ – *B*, ◊ – *C*

Из графиков видно, что использование маршрута *A* оставляет резерв пластичности (ψ=0,3) для реализации более высоких степеней деформации. Исчерпание ресурса пластичности (ψ=1) на маршрутах *B,C* наступает при достижении сверхвысоких значений суммарных деформаций на этапах ужесточения схемы напряженного состояния, что требует проведения дополнительных исследований с корректировкой параметров деформирования.

Заключение. Сформированный в радиальном направлении градиентный характер деформации в совокупности с высокими показателями ресурса пластичности, делает технологию РВ перспективной для получения заготовок с изменяющимися по радиусу свойствами в случае реализации маршрута *A*. Выполнение маршрутов *B*, *C* при определенной регулировке глубины выдавливания сделает данную технологию перспективной для формирования в объеме заготовки как однородной, так и градиентной структуры.

Список литературы

1. Прокофьева, О.В. Формирование в металлах внутренней архитектуры с субмикро- и крупнокристаллическими компонентами методом винтовой экструзии / О.В. Прокофьева, Д.В. Прилепо, Г.Д. Бокучава [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2018. – Т.28, № 1. – С. 13-22.
2. Прокофьева, О.В. Формирование в металлических материалах внутренней архитектуры типа оболочка-сердечник методами интенсивной пластической деформации / О.В. Прокофьева, С.В. Мирошниченко, Д.В. Прилепо [и др.] // Вестник ЛНУ им. Даля. – 2017. – № 2(4), Ч.1. – С. 219-223.
3. Шибаков, В.Г. Неоднородность напряженно-деформированного состояния при интенсивной пластической деформации многократным выдавливанием / В.Г. Шибаков, Д.Л. Панкратов, А.П. Андреев [и др.] // Механика и физика материалов. – 2015. – Т.22, № 2. – С. 170-175.
4. Грешнов. В.М. Физико-феноменологическая модель пластичности металлов при сложном и циклическом нагружении с большими деформациями – основа расчета технологии холодной объемной штамповки / В.М. Грешнов, И.В. Пучкова // Вестник УГАТУ. – 2009. – Т.13, № 1. – С.146-153. EDN: KZHIQX.
5. Дель, Г.Д. Технологическая механика / Г. Д. Дель. – Москва: Машиностроение, 1978. – 174 с.
6. Сивак, Р.И. Пластичность металлов при немонотонном нагружении / Р.И. Сивак, Е.И. Коцюбивская // Наукові праці ВНТУ. – 2011. – № 1. – С. 1-6.

УДК 537.638

ВОЗБУЖДЕНИЕ МАГНИТНЫХ АВТОКОЛЕБАНИЙ В ГАДОЛИНИИ И ПЛЕНКАХ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

Непочатых Ю.И., канд. физ.-мат. наук, ORCID 0000-0002-0824-9885
ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
nepo@bk.ru

Введение. Динамика магнитокалорического эффекта (МКЭ) вызывает растущий интерес [1] вместе с возрастающими перспективами его практического применения. В магнетиках вблизи точки фазового перехода можно предполагать формирование условий сужения петли гистерезиса в переменных магнитных полях и возможность создания ее участка с отрицательным магнитосопротивлением. Примером такого эффекта может служить генерация высокоамплитудного движения вектора намагниченности, связанного с его перескоками между близкими по энергии равновесными положениями вектора намагниченности [2]. В пленке железо-иттриевого граната (ЖИГ) в области полей ориентационного перехода скачки постоянной частоты возбуждались и поддерживались лишь малым высокочастотным (ВЧ) полем.

С целью обнаружения подобных эффектов при охлаждении-нагреве гадолиния, материале с большим значением МКЭ, исследуем воздействие ВЧ поля с амплитудой ~0,01 Oe, служащего также пробным сигналом измерительной установки. Использован образец гадолиния 0,4x0,5x4мм, достаточно малый для необходимого проникновения в него ВЧ поля. Постоянное поле и ВЧ поле автодина в процессе измерений были направлены вдоль длинной оси образца. Температура измерялась прижатой к образцу термопарой медь-константан с точностью около ±1K.
На рис. 1 приведены зависимости от температуры изменений частоты автодина глубины низкочастотной (НЧ) модуляции его амплитуды, магнитной проницаемости гадолиния при охлаждении и нагреве в постоянном внешнем поле 6 Oe пульсирующем с амплитудой 2 Oe и частотой 330 Hz. Отметим, что все кривые демонстрируют инверсное поведение. Их изменения опережают себе подобные при смене нагрева и охлаждения. Обычно же наблюдается задержка таких изменений, в частности для нашего образца – при измерении этих же величин в полях более 200 Oe. Высокие пики кривых 1 и 1’ проявляются на частоте внешней модуляции поля 330 Hz и определяют максимумы $\left|d\mu/dT\right|$ и dv/dT. Малые пики на кривых 1 и 1’ отражают возникающее автоколебание амплитуды автодина. Оно меняет свою частоту от 800 до 1500 Hz с изменением температуры, и величина малых пиков, пропорциональная амплитуде автоколебания, круто зависит от параметра – внешнее поле. На записях в полях диапазона 30±15 Oe величины малых пиков на кривых 1 и

1’ достигают величины больших. Автоколебания амплитуды автодина при этом возникают и поддерживаются без модуляции внешнего поля при прохождении тех же значений температур. В окрестности максимума их амплитуды автоколебания имеют достаточно постоянную частоту для стабилизации на экране осциллографа и фотографирования их картин, плавно меняющих свою форму с изменением температуры. Одна из них, приведенная на рис.2, демонстрирует искомую скачкообразную форму автоколебаний амплитуды автодина в области их максимального размаха.

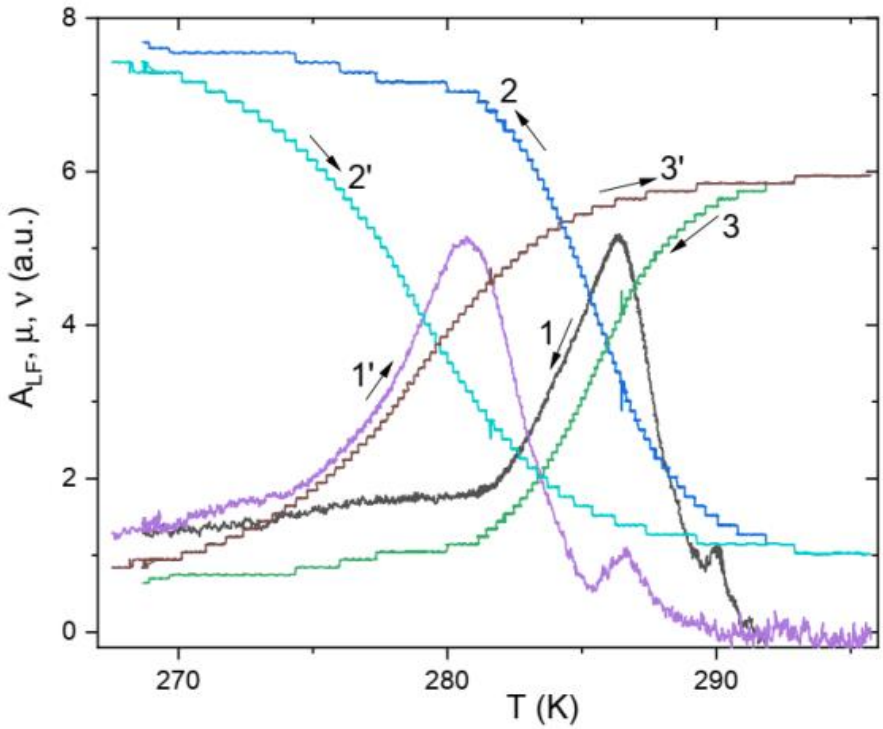


Рис. 1. Зависимости от температуры при охлаждении и нагреве гадолиния глубины НЧ модуляции амплитуды автодина A_{LF} (пара кривых 1 и 1’), магнитной проницаемости μ (кривые 2 и 2’), рассчитанной из данных частоты ν автодина (3 и 3’)

Возникновение модуляционной неустойчивости колебаний связывается с наличием отрицательного сопротивления и активной среды [3]. Она создается установленными внешними действиями усиленными близостью фазового перехода в гадолинии с нелинейными зависимостями от внешнего поля его характеристик и минимальной магнитной вязкостью. Малые значения внешнего поля обнаружения автомодуляции близки максимальным значениям магнитной проницаемости образца и железа сердечника электромагнита. Они вместе составляют магнитную цепь с возможным формированием отрицательного сопротивления пульсации магнитного потока.

Автомодуляция амплитуды ВЧ в пленке ЖИГ [2] аналогично связана с нелинейностью зависимости намагниченности от внешнего поля и сопровождающей ее динамической бистабильностью [4] вектора намагниченности.

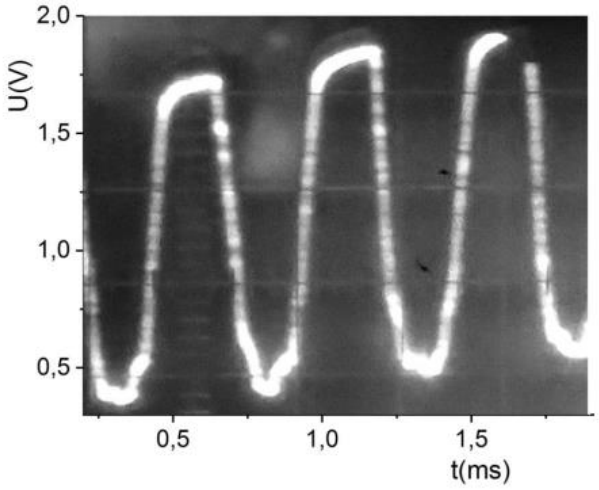


Рис. 2. Осциллограмма автоколебаний амплитуды автодина с образцом гадолиния во внешнем поле 27 Ое при температуре 287 К (в процессе нагрева)

Заключение. В сравнении с подобным эффектом в пленках ЖИГ магнитные автоколебания в зоне больших значений МКЭ в гадолинии интересны в перспективе измерения их влияния на температуру образца. Для обнаружения такого влияния необходимо, повысив точность и скорость измерения температуры, продолжить работу с увеличенными образцами, обеспечив известными методами достаточную глубину проникновения ВЧ поля в них для развития такой же магнитной динамики.

Работа выполнена в рамках госзадания ФГБНУ ДонФТИ им. А.А. Галкина.

Список литературы

1. Döntgen, J. Millisecond dynamics of the magnetocaloric effect in a first- and second order phase transition material / Döntgen J., Rudolph J., Gottschall T., Gutfleisch O., Hägele D. // Energy Technology. – 2018. – Vol. 6, – P. 1470.
2. Непочатых, Ю.И. Проявления факторов бистабильности магнитной системы при ориентационных переходах в пленках феррит-гранатов / Ю.И. Непочатых, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Сборник трудов XIII международного семинара Магнитные фазовые переходы (Махачкала 17 сентября 2019 г.). – С. 52.
3. Кузнецов, С.П. Нелинейные колебания / А.П. Кузнецов, С.П. узнецов, Н.М. Рыскин // М. ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 292 с. – ISBN 5-94052-058-8.
4. Семенцов, Д.И. Нелинейная регулярная и стохастическая динамика намагниченности в тонкопленочных структурах / Д.И. Семенцов, А.М. Шутый // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177, №8. – С. 831-857.

УДК 537.622

ВИД ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ И СЕНСОРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА СПЕЦИАЛЬНОЙ ФОРМЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТОЛЩИНЫ

Николаенко Ю.М., канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., ***Мухин А.Б.***, ***Мезин Н.И.,*** канд. физ.-мат. наук
ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
nik@donfti.ru

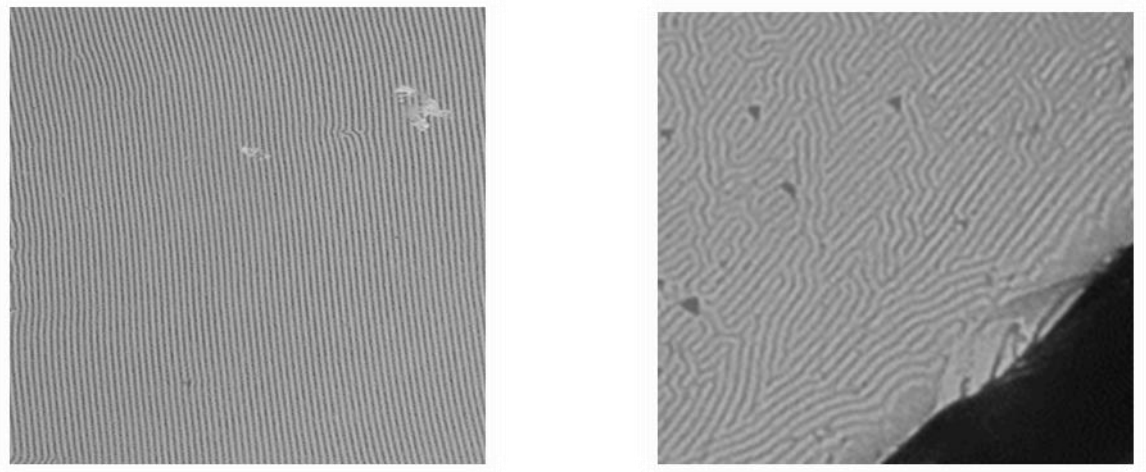
Известно [1,2], что формирование специальной формы тонких пленок железоиттриевого граната (ЖИГ) позволяет улучшить характеристики магнитных сенсоров в отношении их технической конструкции и стабильной работы в системе многоканального магнетометра с прямым преобразованием величины магнитного поля в цифровой код [3]. Количественный контроль малых изменений величины и направления внешнего магнитного поля осуществляется по изменению магнитной восприимчивости пленки, которая используется в качестве сердечника катушки ВЧ контура автогенератора. Вариация величины внешнего магнитного поля приводит к изменению магнитной восприимчивости пленки, что отражается на частоте автогенератора, которая, в свою очередь, контролируется цифровым устройством и регистрируется в памяти компьютера. Основным преимуществом использования пленок специальной формы является возможность формирования монотонной зависимости частоты автогенератора от магнитного поля $F(H)$.

Мы исследовали характеристики серии пленок ЖИГ, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на монокристаллических подложках гадолиний галлиевого граната с ориентацией кристаллографических осей [111]. Химический состав пленок содержит небольшой избыток железа. Для примера мы показываем характеристики двух пленок разной толщины. К тонким мы относим пленки толщиной менее 10 μm, а к толстым – 30-50 и более микрон. На рис. 1 приведено изображение доменной структуры в отсутствие внешнего магнитного поля относительно тонкой и толстой пленок, приготовленных в виде удлиненного прямоугольника с отношением длины (L) к ширине (d) более 6.

Как видно, при наличии специальной формы относительно тонкой пленки в отсутствие внешнего магнитного поля реализуется полосовая доменная структура. В толстой пленке, приготовленной по аналогичной технологии, такой эффект не наблюдается.

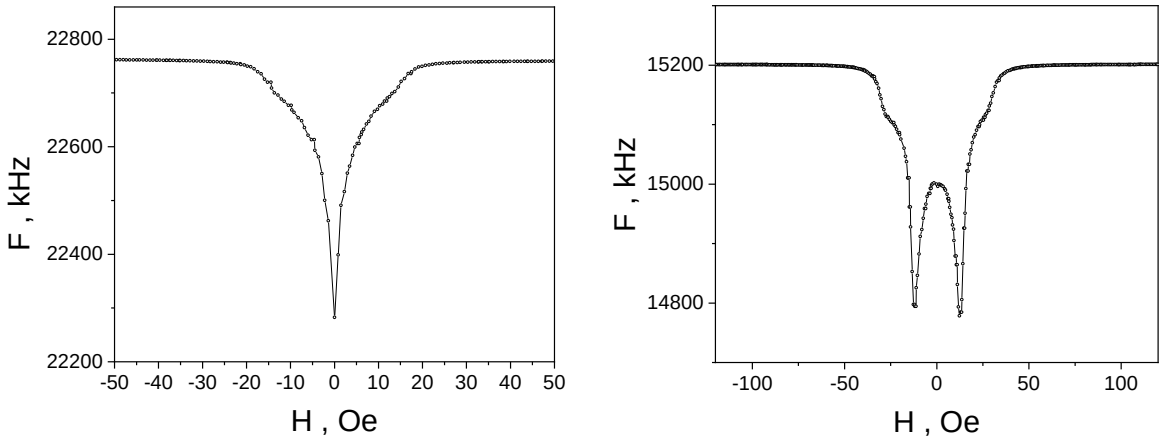
Расположение доменов характеризуется нерегулярной лабиринтной структурой, причем ожидаемая 120-градусная симметрия часто искажена. Т.е. в доменной структуре кроме одноосной анизотропии, связанной с

наследованием кристаллической структуры подложки, проявляется так называемая ростовая анизотропия. На рис. 2 приведены магнитополевые зависимости частоты автогенератора. Кривые соответствуют оптимальной конфигурации полей, когда ВЧ магнитное поле имеет направление коллинеарное вектору постоянного магнитного поля, совпадающее с проекцией оси легкого намагничивания вдоль длинной стороны пленки.



а б

Рис. 1. Вид доменной структуры относительно тонкой (а) и толстой (б) пленок ЖИГ



а б

Рис. 2. Зависимость частоты автогенератора от величины магнитного поля для тонкой (а) и толстой (б) пленок ЖИГ

На практике монотонная зависимость $F(H)$ (рис. 2а) имеет значительные преимущества по сравнению с немонотонной (рис. 2б). Для выбора рабочей точки сенсора в обоих случаях необходимо использовать постоянное поле подмагничивания. В первом случае это единицы, а во втором – десятки Эрстед. Для обеспечения высокого разрешения и чувствительности к изменениям магнитного поля, например, на уровне 10^{-4} Oe, поле подмагничивания должно характеризоваться высокой стабильностью на более высоком уровне. Кроме того, в первом случае

меньше флуктуационных шумов, связанных с нестабильной динамикой изменения доменной структуры под действием внешнего магнитного поля.

К основным факторам, определяющим вид доменной структуры тонких пленок относится одноосная анизотропия, стремящаяся выстроить домены вдоль проекций осей легкого намагничивания, форма пленок, позволяющая организовать полосовую доменную структуру, и наконец, внешнее магнитное поле, которое может преобразовать вид доменной структуры независимо от первых двух факторов. В толстых пленках проявляется нерегулярная ростовая анизотропия. По этой причине в наших пленках в отсутствие магнитного поля наблюдается лабиринтная доменная структура, которая вызывает немонотонную зависимость $F(H)$ неоптимальную для практического применения. Таким образом, для получения наиболее высоких характеристик сенсоров пленки должны оптимизироваться с учетом кристаллографической анизотропии, формы и толщины.

Список литературы

1. Николаенко Ю.М. Влияние формы плёнок железо-иттриевого граната на доменную структуру и характеристики магнитных сенсоров / Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, Н.И. Мезин // ФТВД. – 2023. – Т. 33, № 1. – С. 86–92. – EDN TVLUOR.
2. Николаенко Ю.М. Ориентационные характеристики магнитных сенсоров на основе пленок железоиттриевого граната специальной формы / Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.В. Кононенко, Н.И. Мезин // ФТВД. – 2023. – Т. 33, № 3. – С. 66–71. – EDN IRCTAO.
3. Патент № 38698 Украины на полезную модель, МПК8 G01R 33/00, G01R 33/02, G01V 3/165, H01F 10/14, H01F 10/24. Магнитометр для контроля малых изменений магнитного поля: опубл. 12.01.2009 : бюл. №1 / Мезин Н.И, Николаенко Ю.М. – 9 с.: ил. – Текст: непосредственный.

УДК 537.312

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА Ga_2O_3 К ВОЗДЕЙСТВИЮ ПАРОВ ВОДЫ И ЛЕТУЧИХ ЖИДКОСТЕЙ

Николаенко Ю.М., канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., ***Эфрос Н.Б.,***
ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
nik@donfti.ru

К наиболее популярным химическим соединениям, которые подробно изучаются с целью разработки высокочувствительных сенсоров окислительных газов, относится окись индия. В практических исследованиях ранее использовались поликристаллические образцы, приготовленные из порошков с различным микро- и нано- размером гранул. Для повышения

чувствительности сенсоров применялись известные технологии приготовления толстопленочных образцов, а также химически неактивные структурные разрыхлители. Более действенным способом оказалось легирование окиси индия стронцием [1]. Известно, что, несмотря на широкую запрещенную зону (E_g=2.8–3.75 eV), поликристаллические образцы окиси индия характеризуются достаточно высокой проводимостью. Причиной этого эффекта является электрическая активность собственных дефектов, а именно вакансий кислорода, которые выполняют функцию мелких доноров. В результате концентрация электронов проводимости в поликристаллических образцах обычно находится на уровне 10^{17} cm^{-3}. Добавки SrO в состав образцов формирует глубокие акцепторные состояния, что позволяет снизить стартовую проводимость и, таким образом, существенно повысить чувствительность образцов к воздействию окислительных газов, в частности кислорода. Следует отметить один недостаток таких сенсоров, связанный с тем, что рабочая температура достаточно высокая, порядка 300°C, что усложняет конструкцию устройств.

Окись галлия также исследуется, в том числе, с целью разработки газочувствительных сенсоров, хотя основное современное направление связано с разработкой высоковольтных переключающих устройств для применений в силовой электронике [2,3]. Окись галлия отличается от окиси индия тем, что ионы кислорода значительно сильней энергетически связаны с катионами. Ширина запрещенной зоны характеризуется величиной 4.9 eV, а собственные дефекты при комнатной температуре электрически неактивны. В результате проводимость поликристаллических образцов крайне мала. В данной работе мы сообщаем о наблюдении крайне низкой проводимости поликристаллического образца окиси галлия, на фоне которой проявляется зависимость сопротивления образца от влажности и наличия паров ряда летучих жидкостей.

На рис. 1 приведена временная зависимость сопротивления поликристаллического образца окиси галлия при воздействии паров воды и аммиачного спирта.

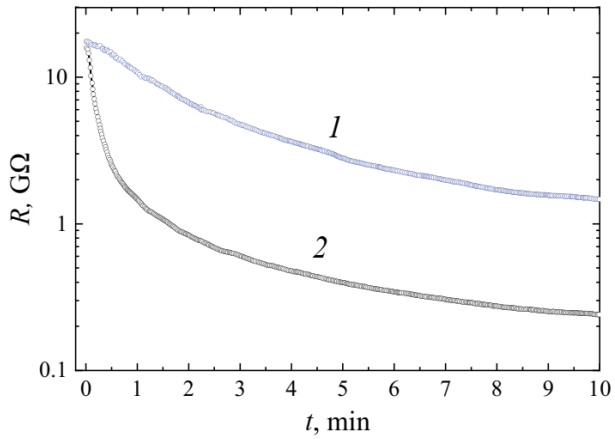


Рис. 1. Временные зависимости электрического сопротивления образца Ga_2O_3 при воздействии влажности (кривая *1*) и паров аммиачного спирта (кривая *2*)

Наблюдаемый эффект довольно быстродействующий. Плавная зависимость $R(t)$ на рис. 1 обусловлена относительно медленным насыщением воздушной атмосферы в герметичной камере парами использованных жидкостей. В эксперименте в камеру при t=0 вносилась небольшая емкость с различными летучими жидкостями. На рис. 2 представлены пределы изменения сопротивления образца под воздействием паров нескольких летучих жидкостей при комнатной температуре.

С точки зрения физики действующий механизм проводимости пока не идентифицирован, причем он может представлять собой не электронную природу, которая проявляется в легированных образцах окиси индия и галлия при высоких температурах [4]. Можно предположить, что, изменение проводимости в нашем случае происходит в результате диссоциации молекул паров летучих жидкостей на поверхности образца, а явление переноса заряда может осуществляться за счет ионной проводимости, например, ионов водорода. Это разновидность так называемой протонной проводимости. С технической точки зрения наблюдаемый нами эффект полезный в прикладном плане. Сенсоры на его основе недорогие, высокочувствительные, не требуют нагрева до высоких температур и достаточно быстродействующие. Тем не менее, для выяснения физической природы проводимости необходимы дополнительные исследования.

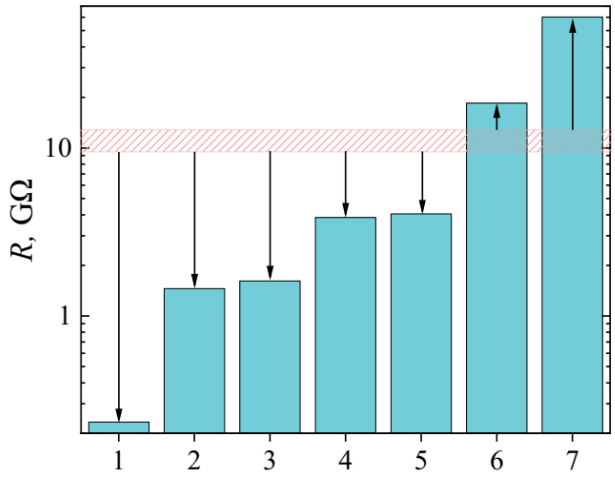


Рис. 2. Изменение сопротивления поликристаллического образца Ga_2O_3 под действием в течение 10 min паров жидкостей, распространяющихся в воздушной среде: *1* – аммиачного спирта ($NH_3 \cdot H_2O$), *2* – воды (H_2O), *3* – этилового спирта(C_2H_5OH), *4* – перекиси водорода (H_2O_2), *5* – ацетона (C_3H_6O), *6* – уайт-спирита ($C_8H_{15}BrO_2$), *7* – бензина (C_6H_6)

Список литературы

1. Nikolaenko Y.M. Macro- and microscopic properties of strontium doped indium oxide / Y.M. Nikolaenko, Y.E. Kuzovlev, Y.V. Medvedev, N.I. Mezin, C. Fasel, A. Gurlo, L. Schlicker, T.J.M. Bayer, Y.A. Genenko // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 116, № 4. – Art. N. 043704. – DOI 10.1063/1.4891216.

2. Zhai H. Recent progress of Ga_2O_3-based gas sensors / H. Zhai, Z. Wu, Z. Fang // Ceramics International. – 2022. – V. 48, № 17. – P. 24213–24233. – DOI 10.1016/j.ceramint.2022.06.066.
3. Zhang J. Ultra-wide bandgap semiconductor Ga_2O_3 power diodes / J. Zhang, P. Dong, K. Dang, Y. Zhang, Q. Yan, H. Xiang, J. Su, Z. Liu, M. Si, J. Gao, M. Kong, H. Zhou, Y. Hao // Nature Communication. – 2022. – V. 13. – Art.N. 3900. – DOI 10.1038/s41467-022-31664-y.
4. McCluskey M.D. Point defects in Ga_2O_3 / Matthew D. McCluskey // J. Appl. Phys. – 2020. – V. 127, № 10. – Art.N. 101101. – DOI 10.1063/1.5142195.

УДК 538.975

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО ПЕРЕНОСА И ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ GaAs ПРИ ЛАЗЕРНОЙ МИКРООБРАБОТКЕ

Оськин Е.Д., Никифоров Д.К., канд. физ.-мат. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана», г. Москва, РФ
nikiforov.dk@bmstu.ru

Введение. Исследованы связанные тепловые и переносы носителей заряда при лазерном фототравлении тонкой пленки GaAs. На основе эксперимента предложен и смоделирован механизм объемного нагрева, основанный на безызлучательной рекомбинации и рециркуляции фотонов по методу SRH (Шокли-Рид-Холла). Установлено, что как объемный нагрев SRH, так и джоулев нагрев важны при транспортировке носителей, а также в процессе травления. Нагрев в основном ограничены областью пространственного заряда, которая находится на расстоянии около 20 нм от поверхности GaAs. Температура поверхности быстро повышается, так как интенсивность лазера превышает 105 Вт/м^2.

Основная часть. Лазерное травление по сути является фотоэлектрохимическим процессом. При лазерном облучении генерируемые фотонами свободные носители, такие как электроны и дырки внутри полупроводника, дрейфуют к поверхности, и на границе полупроводник-жидкость происходит значительная химическая реакция.

Взаимодействие лазера с полупроводниковыми материалами часто характеризуется как процесс возбуждения и рекомбинации электронов/дырок. При лазерном облучении валентный электрон может возбуждаться путем поглощения фотона, что приводит к образованию электрона в зоне проводимости и дыры в валентной зоне. Рекомбинация возбужденных электронов и дырок зависит от зонных структур. В материалах с непрямой запрещенной зоной, таких как кремний,

возбужденные электроны и дырки подвергаются безызлучательной рекомбинации, а электронная энергия передается колебаниям решетки (т.е. тепловой энергии).

При лазерном травлении тонкой пленки GaAs, выращенной на подложке из SiO_2, безызлучательная рекомбинация SRH может привести к значительному повышению температуры пленки из-за плохой теплопроводности подложки, что может сильно повлиять на процесс транспортировки носителей и травления. С целью количественной оценки теплопереноса при лазерном травлении GaAs в данной работе проведен анализ для определения вероятности рекомбинации SRH в весь процесс рекомбинации, основанный на последних экспериментальных данных. Динамическая рекомбинация электрон/дырочная пара после возбуждения фотонов может быть описана следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda(N - N_0)$$

где N – числовая плотность носителей, N0 – числовая плотность носителей в равновесии, а $1/\lambda = \tau$ – время жизни носителей. Поскольку рекомбинация имеет несколько каналов, рекомбинацию можно представить в следующем виде $\frac{dN}{dt} = -\left(\lambda_{radiative} + \lambda_{Auger} + \lambda_{SRH}\right)(N - N_0)$.

Время жизни τDH миноритарных носителей определялось по фотолюминесценции (PL) в двойной гетероструктуре (DH) GaAs:

$$\frac{1}{\tau_{DH}} = \frac{1}{\tau_{radiative}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{Auger}}$$

Задача состояла в расчете $\tau_{radiative}$ и τ_{SRH} как объемные свойства на основе измеренных τ_{DH}. В структуре DH распад фотолюминесценции (PL) в материале GaAs не зависит от диффузии. Таким образом, время жизни, выведенное из экспериментальных результатов, можно рассматривать как локальное свойство материала. Измеренное время жизни PL τ_{DH} можно представить в виде: $\frac{1}{\tau_{DH}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + 2\frac{S}{w}$, где S – среднее значение скоростей рекомбинации на передней и задней границах раздела, а w – толщина активного слоя. Нелинейная зависимость 1 τ_{DH} от 1 Вт от экспериментальных результатов указывает на то, что рециркуляция фотонов происходит при распаде фотолюминесценции, в результате чего $1/\tau_{bulk}$ и S изменяются в зависимости от толщины активного слоя. На основе анализа данных PL был сделан вывод, что S очень мала, а 2S w пренебрежимо мала, что позволяет сделать следующий вывод

$$\frac{1}{\tau_{DH}} \approx \frac{1}{\tau_{bulk}} = \frac{1}{\tau_{radiative}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{Auger}}$$

Приходим к выводу, что рекомбинация Оже пренебрежимо мала:

$$\frac{1}{\tau_{DH}} \approx \frac{1}{\tau_{radiative}} + \frac{1}{\tau_{SRH}}$$

Учитывая эффект рециркуляции фотонов в структуре DH, вводится фактор рециркуляции фотонов φ, который изменяется в зависимости от w, толщины активного слоя $\frac{1}{\tau_{DH}} \approx \frac{1}{\varphi\tau_{radiative}} + \frac{1}{\tau_{SRH}}$

Зависимость τ_{DH} от w напрямую вытекает из φ(w), в то время как $\tau_{radiative}$ и τ_{SRH} рассматриваются как свойства объемного материала без рециркуляции фотонов. φ(w) был получен из теоретической модели, а τ_{DH} (w) из экспериментальных данных. Затем $\tau_{radiative}$ и τ_{SRH} определяются в данной работе путем подгонки τ_{DH} (w) к φ(w) с использованием метода наименьших квадратов для каждого уровня легирования. Установлено, что $\tau_{radiative}$ = 6,24 нс; τ_{SRH} = 24,78 нс при уровне легирования 1018/см^3 в n-GaAs. Таким образом, вероятность рекомбинации SRH η может быть выражена как: $\eta = \frac{\tau_{radiative}}{\tau_{radiative}+\tau_{SRH}} = 0.201$

Это указывает на то, что около 20 % электронно-дырочных пар рекомбинируют посредством безызлучательной рекомбинации SRH. Таким образом, передача тепловой энергии имеет весьма важное значение при лазерном фототравлении тонкой пленки GaAs. Объемный нагрев СРЗ g_{SRH} можно описать следующим образом: $g_{SRH} = \frac{(p-p_0)}{\tau_{SRH}} E_g$

где E_g – запрещенная зона, а p – концентрация миноритарного носителя в определенном месте (p_0 – концентрация в тепловом равновесии). Джоулев нагрев, напротив, происходит от несущего потока в виде

$$g_j = -J\frac{\partial\varphi}{\partial z}$$

где J – полный ток, включающий электроны и дырки.

Физические и химические параметры, использованные в численном моделировании, приведены в таблице.

	e, кг/м^3	C, Дж*К/кг	K, Вт*К/м
SiO2	2.2*10^3	740	1.39
GaAs	5.3168*10^3	343	7.45*10^4
Раствор	1.0*10^3	4.186*10^3	0.6

Для теплового переноса система разделена на три области: подложка SiO_2, тонкая пленка GaAs и электролитический раствор.

Заключение. В работе численно исследовано фототравление аргоновым лазером непрерывного действия (λ = 488 нм) пленки n-GaAs, выращенной на подложке SiO_2. Математическое описание лазерного травления тонкой пленки GaAs состоит из двух частей: уравнения переноса носителей для генерации электронов и дырок, рекомбинации, дрейфа и диффузии в тонкой пленке GaAs и уравнения теплового переноса с нагревом SRH и джоулевым нагревом. Одномерная модель используется для исследования связанного носителя и теплового переноса, поскольку размер лазерного луча обычно намного больше, чем толщина тонкой пленки GaAs. На этом этапе рассмотрена только теплопроводность, с

целью выделения важных физических характеристик при лазерном фототравлении тонкой пленки GaAs.

Список литературы

1. Кравченко А.Ф. Физические основы функциональной электроники. – Новосибирск, НГУ, 2000. – 444 с.
2. S.M. Sze: Physics of Semiconductor Devices (Wiley, New York 1981).
3. Парфенов О.Д. Технология микросхем: Учеб. Пособие для вузов по спец. «Конструирование и пр-во ЭВА». – М.: Высш. шк., 1986. – 320 с.
4. Гуртов В.А. Электронные процессы в структурах металл–диэлектрик–полупроводник. – Петрозаводск, ПГУ, 1984. – 68 с.

УДК 539.422.5

СРАВНЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ Al_2O_3-Al ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ГОРЯЧЕГО И ХОЛОДНОГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ

***Посыпаев А.А.*[1,2],** ORCID 0009-0000-8259-5498,
***Гангало А.Н.*[2,3],** канд. техн. наук, ORCID 0000-0001-5683-1346,
***Бурховецкий В.В.*[1],** ORCID 0009-0004-6249-2722,
***Брюханова И.И.*[1],** ORCID 0009-0004-0778-1126,
***Головань Г.Н.*[1],** ORCID 0009-0008-2508-8674,
***Прилипко С.Ю.*[1],** канд. техн. наук, ORCID 0009-0009-2759-4316.
[1]ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
[2]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
[3]ФГБНУ «Институт физики горных процессов», г. Донецк, РФ
arseniyyy63@gmail.com

Введение. Композиты на основе алюминия являются перспективными материалами для конструкционных применений в авиационной и автомобильной промышленности благодаря малому весу и высокому соотношению прочность/вес [1].

Выбор метода получения металл-керамических композитов – это сложный вопрос, не имеющий однозначного ответа. Основная проблема получения композита Al_2O_3–Al из дисперсной порошковой смеси это существенное различие температур спекания керамического и металлического компонентов (1700 – 1850 °С для Al_2O_3 и 630 °С для Al). Получить композит при температурах спекания, требуемых для оксида алюминия невозможно, вследствие вытекания алюминия из оксидного каркаса [2]. Получение композита при температурах необходимых для алюминия не в состоянии активировать полноценный механизм диффузии, из-за чего алюмооксидная составляющая не имеет должного уплотнения структуры [3].

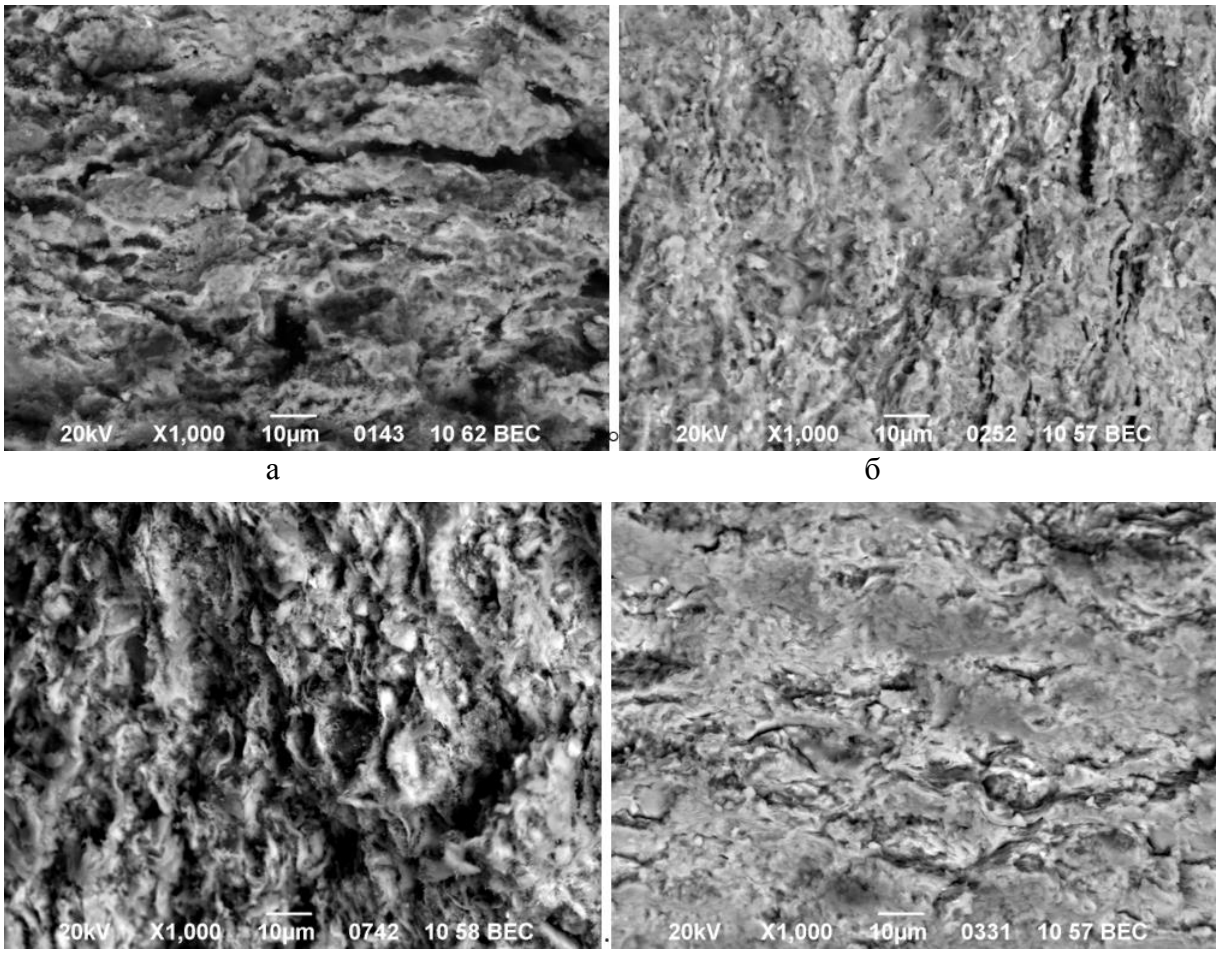
Методы холодного изостатического прессования (ХИП) с последующим спеканием и горячего прессования (ГП) позволяют избежать вышеописанных негативных эффектов [4, 5]. Однако, вопрос какой из методов позволит добиться лучших прочностных показателей остается открытым.

Целью работы является сравнение прочностных характеристик композитов Al_2O_3–Al полученных методами ХИП и ГП.

Основная часть. В работе исследовалась порошковая смесь из наноразмерного оксида алюминия и мелкодисперсного алюминия с размером частиц 10–20 мкм с массовым соотношением 30 и 70 % соответственно. Из подготовленной смеси были сформированы композитные образцы давлением 200 и 1000 МПа методом ХИП с последующим спеканием при 800 ^{0}C и ГП при температуре прессования 450 ^{0}C. В дальнейшем на образцах были проведены испытания на прочность при четырехточечном изгибе. Внутреннюю структуру в месте излома исследовали на растровом электронном микроскопе (JSM-6490LV).

На рис. приведены микроструктуры излома образцов, полученных методом ХИП с последующим спеканием и методом ГП при различных давлениях. Видно, что наиболее пористая микроструктура соответствует образцу, полученному ГП при давлении в 200 МПа (рис. в), а использование того же давления ХИП с последующим спеканием, значительно уменьшает пористость образцов (рис. а), однако пористость остается на достаточно высоком уровне. Увеличение давления прессования до 1000 МПа незначительно уменьшает пористость для композита, полученного методом ХИП с последующим спеканием (рис. б), заметны протяженные поры. В случае использования ГП при давлении 1000 МПа формируется композит с изолированными порами (рис. г).

В таблице приведены данные по плотности и прочности образцов, полученных методами ХИП и ГП с разной величиной давления. При использовании давления в 200 МПа образцы, полученные ХИП с последующим спеканием, имеют более высокие значения по плотности и прочности, чем образцы, полученные методом ГП. При давлении формирования композита 1000 МПа наблюдается обратный эффект, плотность образцов возросла с 1,99 до 2,76 г/см^3, что в свою очередь увеличило прочность с 53 до 378 МПа. По-видимому, высокое давление в совокупности с повышенной температурой до 450 ^{0}C при ГП в значительной степени повышает твердофазную диффузию, что и приводит к росту плотности и прочности комозита. Для образцов, полученных методом ХИП с последующим спеканием, увеличение давления прессования с 200 до 1000 МПа приводит к незначительному увеличению плотности с 2,46 до 2,49 г/см^3 и менее интенсивному увеличению прочности с 90 до 143 МПа в сравнении с методом ГП.



а б

в г

Рис. Микроструктура излома композитных образцов (Al_2O_3 – Al), полученных различными методами: а – ХИП с последующим спеканием (200 МПа), б – ХИП с последующим спеканием (1000 МПа), в – ГП (200 МПа), г – ГП (1000 МПа)

Таблица

Прочность и плотность образцов, полученных методами ХИП и ГП

Давление прессования, МПа	ХИП		ГП	
	Прочность на изгиб, σ МПа	Плотность ρ, г/см^3	Прочность на изгиб, σ МПа	Плотность ρ, г/см^3
200	90	2,46	53	1,99
1000	143	2,49	378	2,76

Заключение. При малых давлениях формирования композита Al_2O_3 – 30 % Al – 70 % предпочтительнее использовать метод холодного изостатического прессования с последующим спеканием. В случае повышения давления до 1000 МПа использование метода горячего прессования обеспечивает прочность композита на 164 % больше, чем при использовании ХИП с последующим спеканием.

Список литературы

1 Иванов Д. А. Композиционные материалы / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, С.Д. Шляпин. – Москва: Издательство Юрайт – 2024 – С. 253. ISBN 978-5-534-11618-2.

2 Иванов Д. А. изучение физико-механических свойств и структуры слоистого кермета Al–Al_2O_3–Al_4C_3. / Д.А. Иванов // Новые огнеупоры. – 2020 – № 7 – С. 45-50. – DOI 10.17073/1683-4518-2020-7-45-50.
3 Абызов А. М. ДК ОКСИД АЛЮМИНИЯ И АЛЮМООКСИДНАЯ КЕРАМИКА (Обзор). Часть 2. Зарубежные производители алюмооксидной керамики. Технологии и исследования в области алюмооксидной керамики / А. М. Абхызов // Новые огнеупоры. – 2019 – №2. – С. 13-22. – DOI 10.17073/1683-4518-2019-2-13-22.
4 Prokhorov I. Y. Cold isostatic pressing as a method of pre-forming green ceramic ware / I. Y Prokhorov, G. Y Akimov // Journal of the European Ceramic Society. – 1997 – 17(2-3) – P. 129–131. – DOI 10.1016/S0955-2219(96)00153-7.
5. Nassef A. Mechanics of hot pressed aluminum composites. / A. Nassef, M. El-Hadek // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology – 2014 – 76(9-12) – P. 1905–1912. – DOI 10.1007/s00170-014-6420-4.

УДК 678.021

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРА НА ТИП УПАКОВКИ ЧАСТИЦ ГРАФИТА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДНПКМ

Пыхтин А.А., канд. техн. наук, доц., ORCID 0000-0002-1988-2301
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва, РФ
pyhtin@mirea.ru

Для получения дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с антистатическими свойствами в настоящее время используют частицы металлов (чешуйки, порошки, шарики), наночастицы (углеродные нанотрубки, астралены, фуллерены, графены, наночастицы серебра и т.д.) и традиционные углеродсодержащие наполнители (технический углерод, молотое углеродное волокно, графит).

Целью данной работы было исследование влияния модификатора Polycom 101 (Индия) на электрофизические свойства ДНПКМ на основе полипропилена марки Borealis RA-130E (Швеция) и графита марки 350-80 (КНР).

Истинную плотность материалов определяли в соответствии с ГОСТ 15139-69, насыпную плотность наполнителей определяли в соответствии с ГОСТ 27801-93, параметр φ_m (максимальная плотность упаковки частиц наполнителя) был определен в соответствии с ГОСТ 25699.5–90 по сорбции дибутилфталата (ДБФ) [1] и по насыпной плотности (как отношение насыпной к истинной плотности).

Следующим этапом после получения образцов ДНПКМ и исследования комплекса его технологических свойств, были изготовлены

стандартные образцы и проведены испытания электрических свойств в соответствии с ГОСТ 20214-74.

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы получали методом экструзии на двухшнековом экструдере LTE 16-40 (Labthech, Тайланд).

При создании ДНПКМ одним из важнейших параметров является максимальная плотность упаковки частиц наполнителя – $\varphi_{m.}$ Он позволяет провести расчет обобщенных и приведенных параметров структуры ДНПКМ, провести классификацию материалов по структурному принципу: высоконаполненные (ВНС), средне-наполненные (СНС-1 и СНС-2), низко-наполненные (ННС) и разбавленные (РС), приведены в работе [2] и направленно регулировать комплекс технологических и эксплуатационных свойств.

Структуру полимерной матрицы, состоящей из трех составляющих – (В+М) + Θ можно рассчитать по формулам, предложенным в работе [3], а затем по предложенному алгоритму, задавая значение обобщенного параметра Θ, согласно классификации, найти содержание графита для каждого типа структуры (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС) по формуле 1:

$$\varphi_н = (1 - \Theta)\ \varphi_m \qquad (1)$$

Основные технологические параметры наполнителя приведены в таблице 1.

Таблица 1

Технологические характеристики графита марки 350-80

№ пп	Наименование параметра	Значение параметра
1	Размер частиц, мкм	177
2	Насыпная плотность, $\rho_{нас}$, г/см^3	0,557
3	Истинная плотность, $\rho_{ист}$, г/см^3	2,27
4	φ_m, об.д, по насыпной плотности	0,25
5	φ_m, об.д, по адсорбции ДБФ	0,51

Используя алгоритм расчета и математическую модель, приведенную в работе[3] были проведены расчеты обобщенных и приведенных параметров структуры ДНПКМ, результаты которых приведены в таблице 2.

Где $a_{ср}$ – среднестатистическое расстояние между частицами наполнителя, мкм; Θ – доля полимерной фазы-матрицы для образования прослойки между частицами наполнителя, об. доли; f^3 – коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя δ, мкм к диаметру дисперсной частицы; В – доля полимерной фазы-матрицы для заполнения объема между частицами с прослойками, об. д.; М – доля полимерной фазы-матрицы в граничных слоях, об. д.; $S_н$ – поверхность дисперсного наполнителя в единице объема ДНПКМ при заданном содержании наполнителя, мкм^2.

Таблица 2

Обобщенные и приведенные параметры ДНПКМ наполненных графитом марки 350-80

$\varphi_н$ об. д.	$\varphi_н$ масс. д.	Θ, об. д.	B, об. д.	$S_н$	*acp/d*	Θ/B	Θ/$S_н$
0,010	0,028	0,9800	0,0098	0,0003	2,68	100,00	2834,3
0,020	0,056	0,9600	0,0196	0,0007	1,92	48,98	1388,2
0,031	0,082	0,9400	0,0294	0,0010	1,55	31,97	906,2
0,077	0,190	0,8500	0,0735	0,0026	0,88	11,56	327,8
0,102	0,244	0,8000	0,0980	0,0035	0,71	8,16	231,4
0,122	0,283	0,7600	0,1176	0,0041	0,61	6,46	183,2
0,209	0,428	0,5900	0,2009	0,0071	0,35	2,94	83,2
0,245	**0,479**	**0,5500**	**0,2352**	**0,0083**	**0,28**	**2,21**	**62,7**
0,270	0,512	0,4700	0,2597	0,0092	0,24	1,81	51,3
0,291	**0,537**	**0,4500**	**0,2793**	**0,0099**	**0,21**	**1,54**	**43,6**
0,326	0,579	0,3600	0,3136	0,0111	0,16	1,15	32,5
0,352	**0,606**	**0,3000**	**0,3381**	**0,0119**	**0,13**	**0,92**	**25,9**
0,418	0,671	0,1800	0,4018	0,0142	0,07	0,45	12,7
0,439	0,689	0,1400	0,4214	0,0149	0,05	0,33	9,4
0,454	0,702	0,1100	0,4361	0,0154	0,04	0,25	7,1

Из полученных ДНПКМ были изготовлены образцы для определения удельного электрического сопротивления в соответствии с ГОСТ 20214-74. Результаты исследований приведены в таблице 3.

Таблица 3

№ пп	Состав ДНПКМ	Удельное сопротивление, кОм
1	Borealis RA-130 + Графит 350-80 ($\varphi_н$ об.д. =0,245)	46
2	Borealis RA-130 + Графит 350-80 ($\varphi_н$ об.д =0,291)	37
3	Borealis RA-130 + Графит 350-80 ($\varphi_н$ об.д =0,352)	26
4	Borealis RA-130 + Графит 350-80 + Polycom 101 ($\varphi_н$ об.д =0,245)	$3,3*10^9$
5	Borealis RA-130 + Графит 350-80+ Polycom 101 ($\varphi_н$ об.д =0,291)	$2,1*10^9$
6	Borealis RA-130 + Графит 350-80 + Polycom 101 ($\varphi_н$ об.д =0,352)	$1,81*10^7$

Исходя из результатов исследования удельного электрического сопротивления было показано, что при повышении концентрации графита от $\varphi_н$ от 0,245 до 0,352 об.д. происходит планомерное повышение электропроводности ДНПКМ. Однако при повышении концентрации графита марки 350-80 свыше 0,245 об. д. технологические свойства материала заметно ухудшаются. При экструзии ДНПКМ с концентрацией графита 0,291 и 0,352 об.д. филамент все время рвется и для получения

образцов методом литья под давлением необходимо использовать избыточное давление впрыска. Использование модификатора Polycom 101 устраняет все эти сложности при переработке, однако использование данной добавки неминуемо приводит к снижению электропроводности.

Список литературы

1. Пыхтин А.А. Характеристики дисперсных частиц шунгита и проектирование составов наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами структур и свойствами / И. Д. Симонов-Емельянов, А. Н. Ковалева, К. С. Цветкова // Пластические массы. – 2024. – № 4. – С. 31-37. – DOI 10.35164/0554-2901-2024-04-31-37.
2. Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пластические массы 2020 №1-2 С. 4-7. – DOI 10.35164/0554-2901-2020-1-2-4-7.
3. Симонов-Емельянов И.Д. «Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы». – Издательство ЦОП «Профессия», С-Пб, 2024. – 280 с.

УДК 53.01

МУЛЬТИДИСЦИПЛИНАРНОСТЬ КАК ОСНОВА РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Равичев Л.В., д-р техн. наук, ORCID 0009-0007-6031-3112,
Ильина С.И., канд. техн. наук, доц., ORCID 0000-0002-1706-7792,
Быков В.И., ORCID 0009-0008-1771-7039
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва, РФ
electis@yandex.ru

Введение. В настоящее время все больше говорят о мультидисциплинарности или необходимости решения задач, находящихся на стыке наук. Еще Д.И. Менделеев писал [1], что в промышленности не бывает только физических или химических процессов. Мы также знаем, что процессы могут иметь как синтетическую, так и биологическую природу. В тоже время, изучая процессы, мы видим, что гидромеханические явления оказывают влияние на тепло- и массообмен. Таким образом, не вызывает сомнений необходимость изучения процессов с различных точек зрения и установления связей между различными факторами, оказывающими влияние на их протекание.

Цель. Создание математического описания переноса электрического заряда, аналогичное известным уравнениям переноса.

Основная часть. Электродиализ – процесс мембранного разделения, при котором ионы растворенного вещества переносятся через ионоселективные мембраны под воздействием электрического поля.

Данный процесс находится на стыке химической технологии и электротехники. Из-за влияния сразу двух факторов (разности электрических потенциалов ΔU и градиента концентрации ΔC), которые влияют как на перенос вещества, так и на перенос воды (осмос и электроосмос). Если математическое описание процессов, протекающих под действием разности концентраций, в своей основе опираются на уравнение конвективной диффузии, а также другие дифференциальные уравнения переноса, то процессы, протекающие под действием разности электрических потенциалов не имеют математического описания, базирующихся на аналогичном уравнении. Поэтому на данный момент не существует единого математического описания процесса электродиализного разделения, а обычно применяются эмпирические формулы.

На кафедре процессов и аппаратов химической технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева на основании уравнения переноса субстанции было выведено уравнение конвективной электропроводности:

$$\frac{\partial \rho_{\text{v}}}{\partial \tau} + \omega_x \frac{\partial \rho_{\text{v}}}{\partial x} + \omega_y \frac{\partial \rho_{\text{v}}}{\partial y} + \omega_z \frac{\partial \rho_{\text{v}}}{\partial z} = \frac{\sigma}{C_m \rho} \nabla^2 \rho_{\text{v}} = b \nabla^2 \rho_{\text{v}} \qquad (1)$$

где $\rho_{\text{v}} -$ плотность заряда, [Кл/м^3], σ – удельная электропроводность, $\left[\frac{\text{См}}{\text{м}}\right]$, C_m – удельная емкость (емкость, отнесенная к массе среды), $[\frac{\text{Кл}}{\text{В*кг}}]$; ρ – плотность среды, [кг/м^3], b – «коэффициент зарядопроводности», $[\frac{\text{м}^2}{\text{с}}]$.

Стоит обратить внимание, что коэффициент зарядопроводности имеет такую же размерность, что и коэффициенты температуропроводности, диффузии и кинематической вязкости.

Предложенное уравнение имеет тот же потенциал переноса ρ_{v} (объемную плотность заряда), что и уравнения Максвелла, тем самым подтверждая общность типов переноса материи: переноса на микроуровне, на макроуровне (конвекцией) и волнами.

Кроме этого, для электростатики, т.е.

$$\frac{\partial \rho_{\text{V}}}{\partial \tau} = 0, \qquad (2)$$

при условии однородности рассматриваемого участка:

$$\text{div}\, \bar{\omega} \rho_V = 0, \qquad (3)$$

уравнение (1) преобразуется к уравнению Лапласа для описания электростатического поля

$$\text{div}\, \text{grad}\, \varphi = 0, \qquad (4)$$

что ещё раз подтверждает его адекватность.

Представленное уравнение конвективной электропроводности может быть использовано для расчетов с помощью пакетов компьютерных прикладных программ, а также получения критериев электрического подобия, совпадающих с критериями, полученными методом аналогии [2-4].

Заключение. В представленной работе мы привели пример как решение практической задачи может явиться стимулом к установлению зависимостей общего характера.

Список литературы

1. Менделеев Д.И. Основы фабрично-заводской промышленности. – Санкт-Петербург: Издание Д. Менделеева, 1897.
2. Ильин В.А., Куршина Е.В. Исследование модели электроконвекции идеального диэлектрика в конденсаторе с твердыми границами // Вестник пермского университета. – 2009. – №1(27). – С. 3-6.
3. Гросу Ф.П., Болога М.К., Болога А.М. Особенности теплообмена в условиях электрической конвекции // Электронная обработка материалов. – 2010. – №4. – С. 41-55.
4. Саранин В.А. Электрогидродинамика: Равновесия, зарядка и конвекция жидких масс в электрических полях: дис. Док. Тех. Наук: 01.02.05 // Саранин Владимир Александрович. – Глазов, 1999.

УДК 620.179.119

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧИСТОТЫ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖЕК ИЗ СТЕКЛА, ОЧИЩЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

***Романов А.Л.*[1],** студ., ORCID 0009-0007-9981-511X,
***Шашин Д.Е.*[1],** канд. техн. наук, доц., ORCID 0000-0002-8222-2824,
***Мороз А.В.*[1],** канд. техн. наук, доц., ORCID 0000-0002-3639-8976,
***Дьячков А.Д.*[1],** асп., ORCID 0009-0007-6286-8330
[1]ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет»,
г. Йошкар-Ола, РФ
romanov.tan2014@yandex.ru

Введение. Чистота поверхности подложек является важным параметром при производстве микро- и наноэлектронных изделий: от нее зависит качество получаемой продукции. Загрязнение поверхности влечет за собой повышение количества брака вследствие отслоений, изменений физико-химических и электрических свойств пленок при магнетронном методе изготовления [1].

Цель работы – исследование чистоты поверхности стеклянных подложек, очищенных различными способами, наиболее часто применяемые в процессах микро- и наноэлектроники.

Основная часть. Смачиваемость – явление, при котором молекулы вещества в жидком состоянии взаимодействуют с молекулами твердого тела, образуя каплю или пленку на его поверхности. Один из параметров, определяющий степень смачиваемости – угол смачиваемости (рис.). По нему можно определять тип смачивания – гидрофильное или гидрофобное, или же среднее между ними.

Известно, что смачивание атомно-гладкого стекла водой – гидрофильное явление ($\alpha \rightarrow 0$), но смачивание водой стекла, покрытого слоем какого-либо неполярного вещества (масла, различная органика),

практически отсутствует ($\alpha \rightarrow \pi/2$), а жидкие металлы, смачивающие металлические поверхности, обычно не смачивают оксидные слои ($\alpha < \pi/2$) – гидрофобное явление [2].

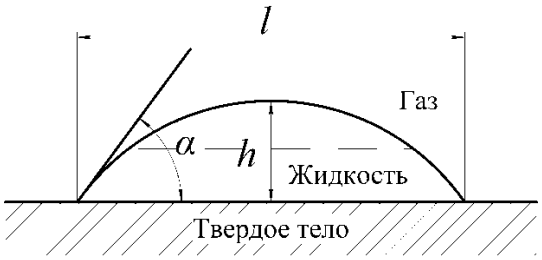


Рис. Капля жидкости на поверхности на твердого тела

Методика оценки чистоты поверхности основана на методе измерения угла смачиваемости α, высоты h и длины хорды l капли дистиллированной воды заданного объема (в нашем случае – 0,1 мл) на горизонтально расположенной статичной подложке [3]:

$$sin\alpha = \frac{lhk^2}{(\frac{l}{2})^2 k^4 + h^2}, \quad (1)$$

где k – коэффициент, являющийся отношением шероховатости загрязненной подложки $R_{a3П}$ к шероховатости атомно-гладкой подложки $R_{aAГП}$:

$$k = \frac{R_{a3П}}{R_{aAГП}}, \quad (2)$$

т.е. чем ближе k к 1, тем ближе поверхность к атомно-гладкой.

Основной метод очистки имеет следующие этапы (табл. 1):

Таблица 1

Применяемая в микро- и наноэлектронике методика очистки

№ этапа	Процесс
1	Очистка в проточной воде
2	Очистка в ультразвуковой ванне с мыльным раствором (15 минут)
3	Очистка в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой (15 минут)
4	Очистка в парах ацетона до заполнения объема (25 минут)

Данный процесс имеет недостаток – большие затраты по времени. Для ускорения процесса очистки возможно ускорение некоторых этапов или вовсе их исключение. В таблице 2 приведены измеренные характеристики капель, а также рассчитанный коэффициент k. Для каждого эксперимента бралась новая подложка из общей партии, поэтому считаем, что загрязненность всех подложек одинаковая. Измеряемые параметры капель рассчитывались из 12 замеров на каждом эксперименте, доверительный интервал – 0,95. Температура воды в УЗ-ваннах изначально равнялась комнатной, но в процессе очистки нагрелась до 34°С.

Как мы видим из таблицы 2, поверхность изначальной подложки из стекла и очищенная в проточной воде являются наиболее загрязненными, в

то время как очистка при помощи безворсовой тканью с любым раствором дает такой же результат, как и очистка в УЗ-ванне с мыльным раствором. Исходя из этого можно оптимизировать существующий способ, исключив из него этап №1 и №2 и заменив на протирание каким-либо раствором. Тогда метод очистки будет выглядеть следующим способом (табл. 3):

Таблица 2

Измеренные значения характеристик капель

Номер этапа из табл. 1	Угол	Высота	Диаметр	*k*
Изначальная подложка	48,77±3,65	1,70±0,13	12,14±0,32	0,79±0,03
1	39,04±9,72	1,57±0,41	12,39±1,50	0,85±0,06
1 + 2	68,78±2,51	2,62±0,08	9,31±0,23	0,91±0,02
1 + 2 + 3	75,22±2,62	2,84±0,06	8,51±0,17	0,93±0,02
1 + 2 + 3 + 4	50,23±4,45	2,18±0,11	10,21±0,25	0,96±0,02
Очистка безворсовой тканью с раствором этилового спирта	39,73±1,22	1,72±0,09	11,57±0,37	0,91±0,04
Очистка безворсовой тканью с раствором ацетона	46,20±2,93	1,92±0,09	10,88±0,31	0,91±0,05
Очистка безворсовой тканью с раствором легких углеводородов	31,99±1,89	1,43±0,08	12,45±0,37	0,90±0,03
Очистка безворсовой тканью с раствором предельных углеводородов состава С6-С8	36,90±5,16	1,61±0,25	11,83±0,49	0,90±0,04

Таблица 3

Оптимизированная методика очистки

№ этапа	Процесс
1	Очистка безворсовой тканью с раствором
2	Очистка в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой (15 минут)
3	Очистка в парах ацетона до заполнения объема (25 минут)

Для определения оптимального для применения раствора были проведены дополнительные эксперименты по указанному выше процессу. Результаты измерения приведены в таблице 4. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что наиболее оптимальным раствором для применения в процессе очистки является раствор легких углеводородов.

Таблица 4

Измеренные значения характеристик капель в оптимизированной методике очистки

Раствор, применяемы в 1 этапе	Угол	Высота	Диаметр	*k*
Этиловый спирт	48,51±3,67	2,14±0,09	10,47±0,36	0,96±0,04
Ацетон	48,34±4,12	2,13±0,13	10,43±0,46	0,96±0,01
Легкие углеводороды	48,42±2,30	2,19±0,08	10,01±0,28	0,99±0,03
Предельные углеводороды состава С6-С8	48,18±4,79	2,19±0,08	10,33±0,35	0,98±0,04

Заключение. Оптимизирован существующий процесс очистки подложек для формирования различных структур методом магнетронного

распыления исключением из него этапов очистки в проточной воде и УЗ-ванне с мыльным раствором на протирание подложек безворсовой тканью с раствором легких углеводородов, что сократит время очистки минимум на 15 минут без потери качества пленок.

Информация о финансовой поддержке: *работа выполнена в рамках гранта Фонда содействий инноваций (договор 19272ГУ/2024).*

Список литературы

1. Романов, А. Л. Перспективы применения припойной фольги на основе реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А. Л. Романов // Инженерные кадры – будущее инновационной экономики России. – 2023. – № 1. – С. 360-363. – EDN EPHIKN.
2. Фролов, В. В. Химия: Учеб. пособие для машиностроит. спец. вузов / В. В. Фролов – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высшая школа, 1986 – 543 с.
3. Методика оперативного контроля степени загрязненности подложек микроэлектроники органическими загрязнениями / А. В. Мороз, Д. Е. Румянцева, В. Е. Филимонов, И. К. Александров // Контроль. Диагностика. – 2022. – Т. 25, № 12(294). – С. 34-38. – DOI 10.14489/td.2022.12.pp.034-038. – EDN LEUEVT.

УДК 678.011

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ 3D-ПЕЧАТИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Савицкая Ю.А., ORCID 0009-0003-1066-1814,
Харламова К.И., ORCID 0000-0002-3878-415X
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва, РФ
juli.ska@mail.ru

Введение. Переработка дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) путем аддитивных технологий (методом 3D-печати) в последнее время завоевала особую популярность в различных областях промышленности. Её широкое распространение как в производственных цехах, так и в исследовательских лабораториях связано с простотой получения геометрически-сложных изделий с минимальными затратами.

На кафедре химии и технологии переработки пластмасс разработана обобщенная модель ДНПКМ которая основана на функциональном делении полимерной матрицы на три составляющих: Θ – доля свободной полимерной части для раздвижки частиц в материале; В – доля недоступной полимерной части при максимальном содержании дисперсного наполнителя; М – доля полимерной части в граничном слое [1].

Тип дисперсной структуры материалов определяет их свойства. Применение обобщенной модели ДНПКМ позволило провести классификацию по обобщенному параметру Θ: 1,00≥Θ≥0,90 разбавленные системы (РС); 0,90≥Θ≥0,75 низконаполненные (ННС); 0,75≥Θ≥0,20 средненаполненные (СНС-1 и СНС-2); Θ≤0,20 высоконаполненные (ВНС) [2]. В процессе проектирования типа дисперсной структуры основным параметром является максимальное содержание частиц φ_m (плотность упаковки $k_{уп}$) которое может быть определено только экспериментальным путем [1].

С целью моделирования дисперсных структур в качестве объектов исследования были получены ДНПКМ с разными типами структуры (РС, ННС, СНС-1) на основе General ABS POLYLAC® PA-757 (Chimei corporation, Тайвань) (ρ = 1,05 г/см^3) с полыми стеклянными микросферами МС-ВП-А9 (НПО «Стеклопластик», Россия) (ρ = 0,36 г/см^3, $d_{ср}$ = 40 мкм).

Цель работы заключается в проведении оптимизации параметров процесса 3D-печати (FFF / FDM) с сохранением прочностных характеристик изделий на основе ABS с крупным дисперсным наполнителем.

В ходе работ был проведен расчет составов и получены ДНПКМ с разными типами структур (РС, ННС, СНС-1). Смешение ABS с полыми стеклянными микросферами проводилось на двухшнековом экструдере LabTech LZ-80 / VS (Labtech Engeneering Co. Ltd., Тайланд) при 210-225 ℃. Филамент для 3D-печати был получен на экструдере Scientific (Labtech Engeneering Co. Ltd., Тайланд) при 220 ℃.

Фактические значения Θ были определены по истинной плотности, найденной методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139-69). Параметры структуры в готовых изделиях определялись исходя из фактических значений истинной плотности изделий.

В работе использовался 3D-принтер Anyform XL250-G3 High-resolution 3D printer (Total Z, Россия).

Стандартной температурой для печати ненаполненного ABS является 230 ℃. Для определения оптимальных технологических параметров процесса печати ABS с МС-ВП-А9 было использовано стандартное изделие «температурная башня» в диапазоне температур от 210 ℃ и до 250 ℃. Достижение оптимальной температуры по «температурной башне» оценивается исходя из равномерности укладки слоев и качества отдельных элементов изделия таких как мост, скругление и угол под 45˚. Установлено, что оптимальной температурой для наполненного ABS, при которой почти не происходит деформации различных элементов температурной башни, является 240 ℃. Были напечатаны лопатки типа 5 при $T_{стола}$ = 110 ℃ и температурах сопла, равных стандартной 230 ℃ и оптимизированной 240 ℃, скорость печати 60 мм/с, высота и ширина слоя – 0,16 и 0,4 мм соответственно.

Исследование физико-механических свойств образцов ABS с МС-ВП-А9, полученных методом FDM/FFF проводилось с использованием

универсальной испытательной машины И11М (ООО «ТОЧПРИБОР-КБ») (ГОСТ 11262-2017) со скоростью 50 мм/мин.

На рис. при обеих температурах наблюдается снижение прочности при разрыве от Θ = 0,84 об. д. до Θ = 0,61 об. д. При температуре 230 ℃ результаты для РС и ННС практически неизменны, что может быть объяснено тем, что распределение дисперсных частиц в филаменте неоднородно, и в действительности в лопатках меньше наполнителя, чем должно быть по расчётам. При переходе от ННС к СНС-1 наблюдается резкое падение прочности при разрыве на ~67,5 %. При температуре 240 ℃ до достижения Θ = 0,8 об. д. идёт снижение прочности на ~21 %, а при переходе от ННС к СНС-1 – на ~52,4 %.

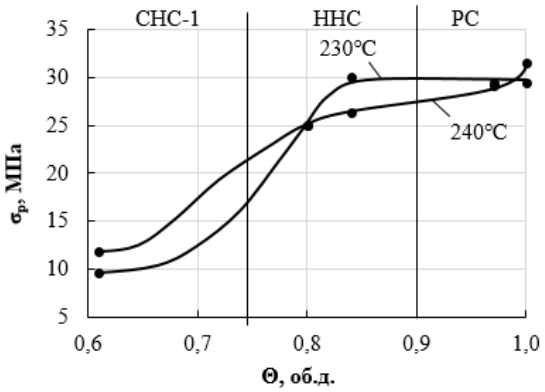


Рис. Зависимости прочности при разрыве $\sigma_р$ от обобщённого параметра Θ при температурах 230℃ и 240℃

Добавление наполнителя должно увеличивать физико-механические свойства, но при 3D-печати важно также учитывать межслоевую адгезию, которая при увеличении содержания дисперсных частиц ухудшается.

Заключение. Установлено, что при увеличении содержания наполнителя в ДНПКМ, полученных 3D-печатью, прочность при разрыве снижается. При использовании оптимизированной температуры 240 ℃, прочностные характеристики незначительно увеличиваются.

Список литературы

1. Симонов-Емельянов, И. Д. Физико-химические основы построения структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов и нанокомпозитов / И. Д. Симонов-Емельянов, К. И. Харламова // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XVII Международной научно-практической конференции, П. Эльбрус, 01–10 июля 2021 года. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2021. – С. 209. – EDN FOMWJT.
2. Получение и переработка полимерных композиционных материалов с полыми стеклянными сферами и разными типами дисперсных структур. / А. Н. Трофимов [и др.] // Пластические массы. – 2022. – № 11-12. – С. 8–12. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-11-12-8-12.

УДК 621.923

МАГНИТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ПОЛНОТЫ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ИЗ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ И НИКЕЛЯ

Садовая И.В., канд. хим. наук, ORCID 0000-0001-6976-3290,
Алехов Ю.А., Пересадченко А.Н., Сагдеева Ф.Н.
ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», г. Донецк, РФ
sadovaya@bk.ru

Введение. Синтез интерметаллидов никеля и алюминия – сложный экзотермический химический процесс безгазового горения $xNi+yAl \rightarrow Ni_xAl_y+Q$, приводящий к образованию полезных материалов и изделий, находящих широкое применение в высокотемпературных и коррозионных средах [1]. Характер и полнота протекания реакции синтеза интерметаллидов никеля и алюминия многофакторны и в конечном счете определяют свойства продуктов синтеза [2]. В нашем случае степень полноты протекания реакции синтеза интерметаллидов никеля и алюминия представляет собой отношение содержания никеля к величине общей массы экзосмеси до и после реакции.

Существующие методы количественного определения содержания исходных компонентов и продуктов синтеза в экзосмеси, в том числе и методом динамической рентгенографии сложны и требуют прецизионной подготовки образцов для анализа. Предлагаемый нами магнитный метод определения содержания никеля (а, следовательно и степени полноты протекания реакций с его участием) в экзосмесях, основанный на различии магнитных свойств никеля и алюминия, а также продуктов реакции их взаимодействия, лишен этих недостатков.

Основная часть. Никель – ферромагнитный металл с высоким уровнем магнитной восприимчивости [3]. Нами выбран порошок никеля карбонильного марки ПНК УТ-3 зернистостью ≤ 15 мкм. Алюминий и продукты его взаимодействия с никелем – парамагнитные материалы с чрезвычайно низким уровнем магнитных свойств [4]. В качестве исходного компонента выбран порошок алюминия марки ПАВЧ зернистостью ≤ 50 мкм. Для определения магнитных свойств порошков никеля и алюминия, их смесей, а также продуктов их взаимодействия выбран так называемый метод магнитно-массовой пробы (ММП), который хорошо зарекомендовал себя при анализе композиционных материалов [5].

Суть метода заключается в измерении массы порошка, удерживаемого электромагнитом при протекании по нему фиксированной величины постоянного электрического тока. Для реализации этого процесса создана установка, показанная на рис. 1. Она состоит из двух основных узлов, объединенных в общую электрическую схему:

электромагнита 1 с сердечником 2 и источника постоянного тока 3 типа, который обеспечивает ступенчатую и плавную регулировку силы постоянного тока в диапазоне 0 – 10 А. Электромагнит представляет собой катушку, намотанную на латунном каркасе и снабженную осевым сердечником из магнитно-мягкого материала. Электромагнит генерирует индукцию магнитного поля от 0 до 50 мТл.



Рис. 1. Установка для определения магнитно-массовой пробы порошковых материалов

Измерения проводили следующим образом. В фарфоровую чашку 4 насыпали с верхом исследуемый порошок и пластиной удаляли его избыток. Чашку с порошком располагали вплотную соосно к диску электромагнита и включали ток. По амперметру устанавливали его величину равную 6,6 А. Притянувшийся к электромагниту порошок образует пространственную структуру. Затем плавно опускали вниз чашку с не притянувшимся к электромагниту порошком. Чашку взвешивали, освобожденную от остатков порошка, подставляли под электромагнит и отключали ток. При этом в чашку осыпался порошок, удерживавшийся электромагнитом. Затем взвешивали чашку с порошком и вычисляли массу этого порошка, что и является магнитно-массовой пробой.

Для исследования зависимости ММП порошка никеля от содержания его в исследуемой пробе были изготовлены смеси порошков никеля и алюминия с заданным содержанием последних. Изготовленные смеси подвергались обработке методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в поле центробежных сил при различных условиях. На вышеуказанной установке проведены измерения ММП смесей исходных порошков и продуктов реакции синтеза. Причем, содержание никеля в продуктах реакции синтеза проводили рентгенофазовым методом анализа. Полученные результаты представлены на рис. 2.

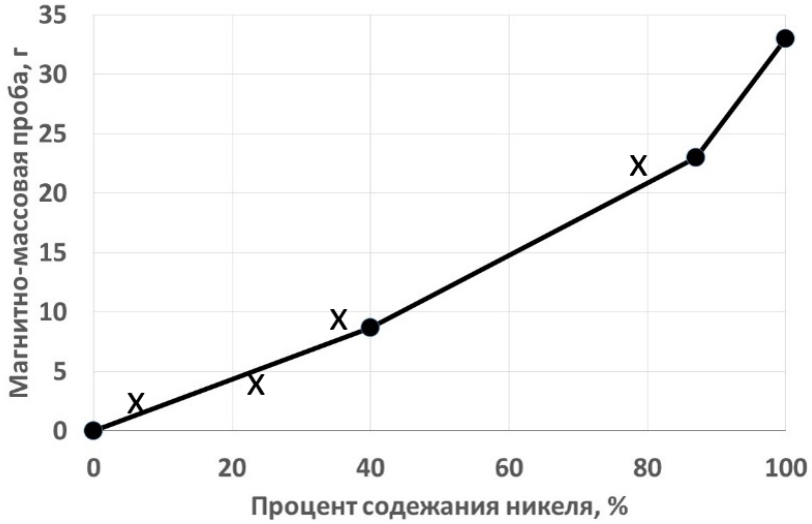


Рис. 2. Зависимость магнитно-массовой пробы смеси порошков: алюминия и никеля – ●, продуктов реакции синтеза никелидов алюминия- × от содержания никеля

Из рис. 2 видно, что увеличение содержания никеля в смеси приводит к значимому увеличению ММП, а зависимость ММП от содержания никеля в исследуемых смесях можно считать калибровочной. Из рис. 2 также видно, что результаты определения содержания никеля, полученные магнитным и методом рентгенофазового анализа отличаются между собой не более чем на 15 %. Что дает основание определить эту величину как точность магнитного метода.

Заключение. Таким образом, можно заключить, что магнитный метод определения степени полноты протекания реакции синтеза интерметаллидов из мелкодисперсных порошков алюминия и никеля наряду с другими методами анализа является эффективным экспресс методом анализа, который можно широко применять в практике исследований порошковых материалов.

Список литературы

1. Ozdemir O. Astudyon NiAl produced by pressure-assisted combustion sintesis / O. Ozdemir, S. Zeytin, S. Bindal // Vacuum – 2010. – Vol. 84. – P. 430-437. – DOI: 10.1016/j.
2. Morsi. K. Reviev: reaction synthesis processing of NI-Al intermetallic materials / K. Morsi // Materials Science and Engineering: A. – 2001. – V. 299. – P. 1–15. – DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01407-6.
3. Корнилов И.И. Никель и его сплавы / И.И. Корнилов. – Москва, 1958. – 215 с.
4. Казанцева Н.В. Влияние деформации на магнитные свойства сплавов на основе Ni_3Al / Н.В. Казанцева, В.П. Пилюгин, В.А. Завалишин и др. // Письма о материалах. – 2013. – Т. 3. – С. 16-19.
5. Полищук В.С. Модельные порошки-инструменты для магнитно-абразивной обработки сталей, сплавов и цветных металлов / В.С. Полищук, Ю.А. Алехов, А.Н. Пересадченко. – Донецк, 2023. – 212 с.

УДК 537.611.3

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЕ ПЛЕНКИ ФЕРРИТА-ГРАНАТА

Сирюк Ю.А [1]**,** д-р физ.-мат. наук, проф.,
Безус А.В. [1]**,** канд. физ.-мат. наук, доц., ***Бондарь Е.Д.*** [1]**,**
Кононенко В.В. [2]**,** канд. физ.-мат. наук, ***Капшуков Р.А.*** [1]
[1]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
[2]ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина», г. Донецк, РФ
av.bezus@mail.ru

Введение. Экспериментально изучены фазовые переходы (ФП) в решетке цилиндрических магнитных доменов (ЦМД) магнитоодноосной пленки феррита-граната, индуцированные магнитным полем, перпендикулярным плоскости пленки. Определено, что полевой интервал устойчивости решетки цилиндрических магнитных доменов и род фазовых переходов зависят от структуры доменных границ (ДГ).

Такие исследования актуальны как для фундаментальной науки, так и в прикладном плане: в микроэлектронике и спинтронике – запись и хранение информации на доменах и/или на спинах; в медицине – направленная транспортировка биологических частиц, т.е. локальное лечение; в химии – сортировка частиц по их размерам.

Основная часть. Для исследования выбрана пленка с развитой поверхностью <111>, выращенная методом жидкофазной эпитаксии на гадолиний галлиевой подложке состава $(TmBi)_3(FeGa)_5O_{12}$. Толщина пленки h=8.4мкм. При комнатной температуре фактор качества Q>5. При такой величине фактора качества в ДГ действием импульсного магнитного поля создаются вертикальные блоховские линии (ВБЛ) [1].

В работе используются два внешних магнитных поля с векторами напряженности, перпендикулярными плоскости пленки: постоянное двух направлений (поле смещения H_{CM}) и монополярное импульсное. Исследования проведены при температуре T=300 K. Доменная структура наблюдается благодаря эффекту Фарадея. Решетка ЦМД формируется монополярным импульсным магнитным полем, перпендикулярным плоскости пленки. При этом создается ДГ, имеющая сложную структуру.

В работе исследуются два вида решеток ЦМД. Первая – $РЦД_1$, формируется импульсным магнитным полем, перпендикулярным плоскости пленки при отсутствии поля смещения; вторая – $РЦД_2$, формируется импульсным полем в присутствии поля смещения. Затем импульсное поле выключается рис. 1, рис. 2а. Обе решетки являются равновесными, но при наложении поля смещения $РЦД_1$ оказывается неравновесной, а $РЦД_2$, формируемая при разных полях смещения, является равновесной [1].

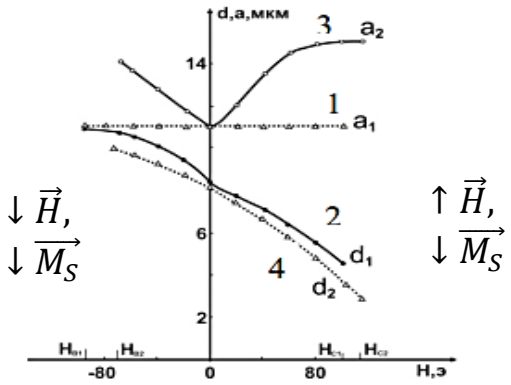


Рис. 1. Полевая зависимость параметров РЦД$_1$ и РЦД$_2$ пленки:
1, 2–a, d РЦД$_1$, 3, 4–a, d РЦД$_2$

Как упоминалось ранее, под действием импульсного магнитного поля создаются жесткие ДГ с большим числом ВБЛ. В жестких доменах имеются две силы (сила отталкивания ВБЛ и магнитостатическая сила), которые уравновешиваются сжимающими силами поверхностного натяжения стенки Блоха. Стенка Блоха и поле смещения дают статически устойчивый домен [1].

Решетка РЦД$_2$, в отличие от решетки РЦД$_1$, формируется импульсным магнитным полем при каждом поле смещения. В ДГ решетки РЦД$_2$ создается меньшее количество ВБЛ ($N_2<N_1$), чем в доменных границах РЦД$_1$ при одинаковой величине H_{CM}. В итоге РЦД$_2$ обладает большей полевой устойчивостью, чем РЦД$_1$, т.е. поле коллапса $H_{K1}>H_{K2}$.

В доменной границе ЦМД содержится максимальное число ВБЛ ($N/N_0=1$). При $H=H_{K1}$ динамическая устойчивость решетки нарушается, в РЦД$_1$ происходит фазовый переход первого рода. При этом уменьшается диаметр ЦМД. Длина окружности ЦМД представляет собой граничное условие, которое заставляет линии Блоха сжиматься до интервала $S=\pi d/2N$ [2]. В итоге при $H=H_{K1}$ происходит резкое уменьшение количества ВБЛ в ДГ путем аннигиляции, т.е. при ФП первого рода квантуется доменная граница, домен и решетка ЦМД. С уменьшением числа ВБЛ в доменной границе увеличивается полевой интервал устойчивости новой решетки [1].

При дальнейшем увеличении поля смещения наблюдается ряд последовательных ФП I рода в новых решетках ЦМД, полученных из исходной РЦД$_1$. Все полученные доменные структуры являются дискретными. Дискретными являются и полевые интервалы устойчивости полученных решеток ЦМД [1]. Таким образом, экспериментально подтверждена квантуемость ДГ доменной решетки ЦМД.

При наложении H_{CM}, сонаправленного с намагниченностью внутри ЦМД, диаметры обеих решеток увеличиваются, период РЦД$_1$ остается постоянным, а период РЦД$_2$ увеличивается (рис. 2). При величине поля смещения $H=H'_{C1}$ в решетке РЦД$_1$ каждый ЦМД приобретает форму

шестиугольника, а гексагональная решетка превращается в сотовую структуру $СДС_1$ (рис. 2г). Число ВБЛ в ДГ сохраняется, они группируются в углах шестиугольника. В $РЦД_1$ происходит ФП II рода. При величине поля $H=H'_{C2}$ в решетке $РЦД_2$ тоже происходит ФП II рода в сотовую структуру $СДС_2$. Соотношение числа ВБЛ в ДГ обеих решеток ЦМД сохраняется: $N_1>N_2$. Величины полей смещения, при которых происходят ФП II рода: в $РЦД_1$ $H=H'_{C1}=|-20Э|$; в $РЦД_2$ $H=H'_{C1}=|-45Э|$, т.е. $|H'_{C2}|>|H'_{C1}|$. Таким образом, при фазовом переходе второго рода в решетках РЦД1 и $РЦД_2$ наблюдается следующая закономерность: если $N_1>N_2$, то $|H'_{C2}|>|H'_{C1}|$, т.е. решетка ЦМД с меньшим количеством ВБЛ в ДГ более устойчива.

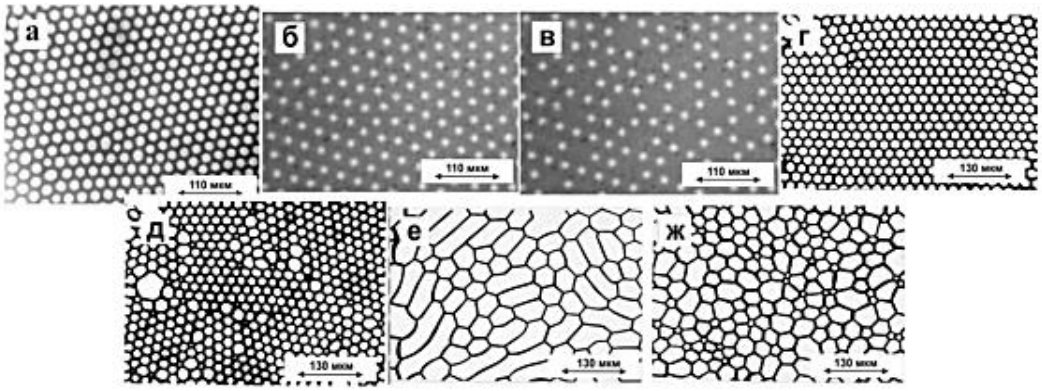


Рис. 2. Виды ДС при разных магнитных полях пленки: А– РЦД (H=0), Б– H>0, В– H=HK, Г– сотовая ДС (H<0), Д– ДС после “взрыва” $СДС_1$, Е– “сети”, Ж– ДС после “взрыва” $СДС_2$

Это соотношение между количеством вертикальных блоховских линий ($N_1>N_2$) в решетках ЦМД и величинами полей перехода в сотовую структуру ($|H'_{C1}|<|H'_{C2}|$) можно объяснить следующим образом. Учитывая, что магнитные домены являются термодинамической системой, то при определенной величине магнитного поля H'_C, сонаправленного с намагниченностью внутри домена, структура переходит в более устойчивое состояние из решетки ЦМД в сотовую структуру. Поскольку длина стенки домена увеличивается, а ВБЛ распределяются по углам ячейки сот, это приводит к уменьшению энергии отталкивания ВБЛ. Чем жестче ДС, то есть, чем больше количество ВБЛ в доменной границе, тем при меньшей величине поля смещения происходит ФП II рода.

При дальнейшем увеличении поля смещения, сонаправленного с намагниченностью внутри домена, при $H_{CM}>H_{C1}$ в сотовой структуре $СДС_1$ происходит ФП I рода в ячеистую структуру (рис. 1, кривые 1 и 2; рис. 2д). При кратковременном действии импульсным магнитным полем эта структура превращается в новую сотовую структуру с большими параметрами (рис. 2е). В сотовой структуре $СДС_2$ при поле $H_{CM}=H_{C2}$ происходит ФП I рода в ячеистую структуру (рис. 1, кривые 3 и 4; рис. 2ж). Соотношение величин полей, при которых происходят ФП I рода:

$|H_{C1}|>|H_{C2}|$ при $N_1>N_2$. При ФП I рода в сотовых структурах $СДС_1$ и $СДС_2$ число ВБЛ в ДГ уменьшается путем раскручивания.

Чем больше количество ВБЛ находится в углах сотовой ячейки, тем более устойчива сотовая структура. Для разрушения такой структуры требуется магнитное поле большей напряженности.

Заключение. Экспериментально исследованы индуцированные магнитным полем смещения фазовые переходы в двух видах решеток ЦМД: $РЦД_2$ равновесная и $РЦД_1$ неравновесная. Соотношение числа линий Блоха в этих решетках: $N_1>N_2$. При поле смещения, антипараллельном намагниченности внутри домена, в $РЦД_1$ наблюдается ФП I рода в новую решетку ЦМД с большим периодом, меньшим диаметром ЦМД и меньшим числом ВБЛ в доменных границах ЦМД. При этом новая решетка имеет параметры, совпадающие с параметрами равновесной решетки $РЦД_2$, сформированной при поле смещения $H=H_{K1}$. С увеличением поля смещения наблюдается ряд таких же ФП I рода. Экспериментально доказана квантуемость решетки ЦМД, домена, доменной границы и полевой устойчивости полученных решеток ЦМД. С уменьшением числа ВБЛ в доменных границах ЦМД полевой интервал устойчивости решетки ЦМД увеличивается, и при простой блоховской стенке этот интервал максимален.

При поле смещения, сонаправленном с намагниченностью внутри домена в решетках $РЦД_1$ и $РЦД_2$ происходят ФП II рода в сотовую структуру $СДС_1$ и $СДС_2$. Соотношение полей фазовых переходов $|H'_{C2}|>|H'_{C1}|$ при $N_1>N_2$. При ФП II рода цилиндрический магнитный домен приобретает форму шестиугольника; при этом сохраняется как число доменов, так и число вертикальных блоховских линий в ДГ. При дальнейшем увеличении поля в $СДС_1$ и $СДС_2$ происходят ФП I рода в ячеистую структуру. Соотношение полей фазовых переходов: $|H_{C1}|>|H_{C2}|$ при $N_1>N_2$. Экспериментально доказано, что фазовые переходы в ДГ не только вызывают фазовые переходы в доменной структуре, но и определяют род этих фазовых переходов.

Список литературы

1. Сирюк Ю.А. Фазовые переходы в полосовой доменной структуре магнитоодноосной пленки феррита-граната / Ю.А. Сирюк, А.В. Безус, Р.А. Капшуков, В.В. Кононенко // ЖЭТФ. – 2021. – Т. 159, вып. 3, –С. 500-510.
2. Сирюк Ю.А. Фазовые переходы в жесткой доменной структуре феррит-гранатовой пленки / Ю.А. Сирюк, А.В. Безус, Е.Д. Бондарь, В.В. Кононенко // ФТТ. – 2019. – Т. 61, вып. 7. – С. 1250-1257.

УДК 621.926.9

ТВЕРДОФАЗНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

***Соколов К.И.*[1]**, ORCID 0009-0000-0405-6632,
***Юрченко В.М.*[1,2]**, д-р физ.-мат. наук, проф., ORCID 0000-0003-3698-2851,
***Подрухин А.А.*[1]**, ORCID 0009-0006-8598-4169,
***Гангало А.Н.*[1,2]**, канд. техн. наук, ORCID 0000-0001-5683-1346.
[1]ФГБНУ «Институт физики горных процессов», г. Донецк, РФ
[2]ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
ifgpdnr@mail.ru

Введение. Назначение и область применения установки, предназначенной для изучения вязкости кварцесодержащих горных пород и углей с выходом летучих 5-40 % на образцах произвольной формы с размером фракции 0,5-5 мм. Основа исследований базируется на эффекте локальных деформаций, позволяющих исследовать процесс формоизменения минерального состава горных пород и углей в условиях сдвига под давлением и определить их упругопластические свойства.

Цель работы – определение физических свойств исследуемых углей и горных пород при заданных с помощью твердофазной установки деформаций на наковальнях П.В. Бриджмена.

Основная часть. С помощью данной твердофазной установки имеется возможность получить физические характеристики исследуемых образцов под воздействием высоких давлений – сжимаемость, плотность, прочность, вязкость и др. характеристики [1, 2].

Твердофазная установка монтируется в рабочей зоне гидравлического пресса с усилием 150 т. Установка состоит из верхнего нажимного блока и нижнего блока, вращающегося вокруг своей оси с помощью механизма вращения (рис. 1).

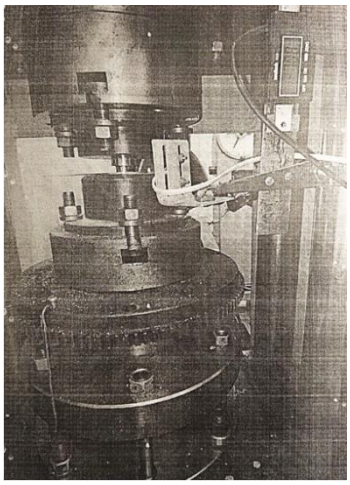
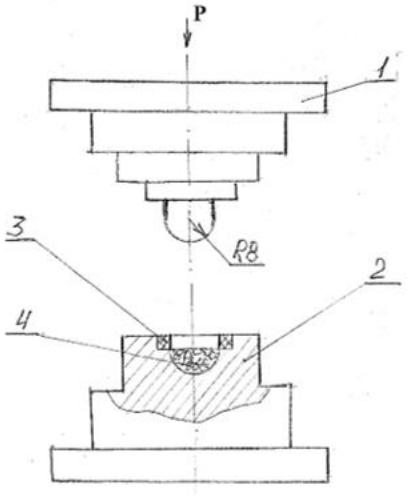


Рис. 1. Рабочая зона установки с регистрирующей аппаратурой

Основными элементами установки являются верхняя и нижняя наковальни (рис. 2).



1 – верхняя наковальня; *2* – нижняя наковальня;
3 – уплотнительное кольцо; *4* – исследуемый материал
Рис. 2. Принципиальная схема установки

Расчет на сжатие от осевой нагрузки P не производится, поскольку допустимое напряжение на сжатие всегда больше, чем среднее удельное давление. Следовательно, условие прочности вполне обеспечивается уравнением

$$P \leq \frac{\pi d^2}{h} \cdot [P] \qquad (1)$$

где d – наружный диаметр опорной призмы, мм; P – осевая нагрузка, кгс; $[P]$ – удельное давление для призм, кг/мм^2.

После подготовки установки в нижнюю наковальню загружается подготовленный исследуемый образец и производится нагружение нижней наковальни. Для регистрации параметров эксперимента на установке используется контроллер на базе микропроцессора ATM ega 2560 с подключенными к нему датчиками:

– датчик давления (Wika S-10);

– датчик перемещения (DP15);

– датчик угла поворота (инфракрасный оптический датчик H206);

– датчик тока (ZHT103).

Поступающая с датчиков информация предварительно обрабатывается микропроцессором и в преобразованном и удобном для чтения виде через интерфейс UART (RS232) ежесекундно передается на персональный компьютер для записи данных и дальнейшей их обработки.

Управление установкой производится оператором в заданном режиме работы установки через группу электропускателей. Полученные с помощью установки результаты измерений используются для дальнейшей обработки на базе профильных математических программ согласно разработанной методике.

Заключение. Предложена установка позволяет выполнять экспериментальные исследования по изучению влияния сдвиговых деформаций при высоком давлении на вязкость и прочностные характеристики исследуемых материалов. Таким образом, данная твердофазная установка предоставляет возможность своевременного определения изменения при высоких давлениях прочностных свойств углей и горных пород для прогнозирования горных ударов и обрушений при подземной разработке полезных ископаемых.

Список литературы

1. Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений [Текст]: [сборник статей] / АН СССР, Ин-т эксперим. минералогии; [отв. ред. И.П. Иванов, Ю.А. Литвин]. – Москва: Наука, 1978. – 210 с.
2. Алексеев А.Д. Физика угля и горных процессов [Текст] / А.Д. Алексеев / – Киев: Наукова думка, 2010. – 424 с.

УДК 539.32

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В НАНОГРАНУЛИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ $Co_x(CaF_2)_{100-x}$

Тарасов Д.П., канд. физ.-мат. наук, доц., ***Чиванов П.А.***

«Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина», г. Воронеж, РФ

demetriys@mail.ru

Компонентами, исследуемой системы, являются металл Co, испытывающий переход в ферромагнитную фазу ниже 1394 K. Нанокомпозиционные материалы $Co_x(CaF_2)_{100-x}$ были получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени на кремниевую или ситалловую подложку. Мишень представляла собой пластину из кобальта размером 280×80×10 mm^3, на поверхности которой были укреплены навески керамики размером 80×10×2 mm^3. Применение мишени такой конструкции позволило в одном технологическом цикле получить композиционный материал в виде пленки и толщиной около 3 mkm, содержащей от 23 до 76 at. % металлической фазы в зависимости от взаимного расположения подложки и мишени.

Измерения температурных зависимостей G и Q^{-1} проводили методом затухания изгибных колебаний на частоте около 20 Hz в интервале температур от 200 до 900 K при скорости нагрева 3 K/min. Погрешность определения Q^{-1} и G не превышала 3 и 1 % соответственно.

Внутреннее трение рассчитывалось по формуле [1]:

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi \mathrm{N}} \ln \frac{\mathrm{A}_1}{\mathrm{A}_\mathrm{N}}, \qquad (1)$$

где N – число колебаний образца при изменении амплитуды от A_1 до A_N.

Внутреннее трение композита определялось путем вычитания из внутреннего трения исследуемого образца внутреннего трения подложки.

Для измерения частоты колебаний использовался частотомер, показания которого служили для определения относительного модуля упругости:

$$G = \frac{f^2}{f_0^2}, \qquad (2)$$

где f^2 и f_0^2 – квадрат частоты колебаний образца при текущей и начальной температуре T_0, соответственно.

На рис. 1 представлены температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} и модуля упругости G для нанокомпозитов $Co_x(CaF_2)_{100-x}$.

Как видно из графиков Q^{-1} слабо изменяется в исследованном диапазоне температур вплоть до 650 К (кривые 1-3 на рис. 1a), в независимости от концентрации металлической фазы. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается рост Q^{-1}, сопровождающийся интенсивным смягчением упругого модуля G (кривые $1^{/} – 3^{/}$ на рис. b) [1].

Для образцов $Co_x(CaF_2)_{100-x}$ с концентрацией металлической фазы x < 45 at. % рост Q^{-1} выше 650 К слабо выражен (кривая 1 на рис. 1a), в отличии от образцов с x > 45 at. % для которых на температурных зависимостях Q^{-1} выше 650 К наблюдается существенное возрастание Q^{-1} (кривые 2-3 на рис. a).

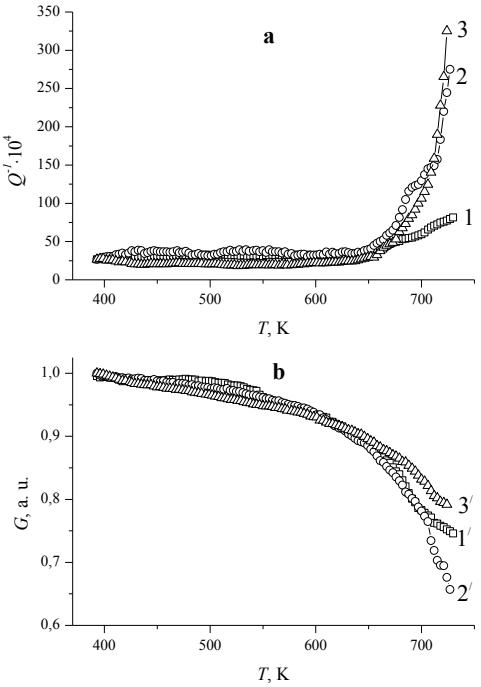


Рис. 1. Температурные зависимости Q^{-1} (a) и G (б) нанокомпозитов $Co_x(CaF_2)_{100-x}$ при различной концентрации металлической фазы x, at. %: $1,1^{/}$ – 41; $2,2^{/}$ – 65; $3,3^{/}$ – 73

Для всех исследованных композитов росту механических потерь с повышением температуры соответствует интенсивное уменьшение G (кривые $1^{/} - 3^{/}$ на рис. 1b).

Экспериментально наблюдаемое возрастание внутреннего трения, называемое высокотемпературным фоном, в интервале температур 650 – 875 К удовлетворительно описывается уравнением [1]:

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right). \qquad (3)$$

Здесь Q_0^{-1} – постоянная; E_F – энергия активации высокотемпературного фона.

Если считать, что фон Q^{-1} обусловлен диффузией точечных дефектов, то для частот, когда дефекты за период колебаний успевают продиффундировать на всю толщину образца, имеем [1]:

$$Q^{-1} \cong \frac{4GbD_0}{\omega kT} l^{-2} \exp\left(-\frac{E_v + E_m}{kT}\right). \qquad (4)$$

В нашем случае для исследуемых нанокомпозитов, когда размер гранул составляет несколько нанометров, на высокотемпературном участке за период колебаний точечные дефекты будут успевать мигрировать на всю толщину металлической гранулы (l > d), тогда внутреннее трение будет пропорционально

$$Q^{-1} \sim \frac{n}{\omega} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \qquad (5)$$

Таким образом, обнаруженное в эксперименте удвоение энергии активации фона внутреннего трения при температурах выше $T_{кр}$, уместно связать с увеличением диффузионной длины l и переходом от условия l < d к условию l > d, что естественно ожидать для наногранулированных систем. В этом случае значение энергии активации миграции точечных дефектов совпадает с величиной энергии активации фона внутреннего трения и в случае образцов $Co_x(CaF_2)_{100-x}$ [2]

Похожее поведение температурной зависимости внутреннего трения Q^{-1} и модуля упругости G наблюдалось для нанокомпозитов образцов $Co_x(PZT)_{100-x}$ и $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_3)_{100-x}$ [3-5].

Список литературы

1. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974. 352 с.
2. Тарасов Д.П. // ЖТФ. – 2013. – Т. 83. – № 2. – С. 65-69.
3. Тарасов Д.П., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 11. С 12-18.
4. Tarasov D.P., Korotkov L.N., Sitnikov A.V // Ferroelectrics. – 2010. – V. 397. – № 1. – P. 185-190.
5. Тарасов Д.П., Калинин Ю.Е., Коротков Л.Н., Ситников А.В. // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – Вып. 1. – С. 90-97.

УДК 539.32

ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ $CO_X(PZT)_{100-X}$

Тарасов Д.П., канд. физ.-мат. наук, доц.***, Чиванов П.А.***
Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж, РФ
demetriys@mail.ru

Гранулированные композиционные материалы, состоящие из металлических ферромагнитных наночастиц, расположенных в диэлектрической матрице, благодаря своим уникальным физическим свойствам [1-4] привлекают в последние годы значительное внимание исследователей. Эти материалы, в частности, характеризуются специфическими магнитными свойствами, что делает их удобными объектами для экспериментального изучения проблем магнетизма в гетерогенных средах.

Компонентами, исследуемой системы, являются металл Co, испытывающий переход в ферромагнитную фазу ниже 1394 K. Диэлектрическую матрицу формировали на основе известного сегнетоэлектрического соединения $Pb_{0,81}Sr_{0,04}(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{0,15}(Zr_{0,575}Ti_{0,425})O_3$ (PZT), в котором переход в полярную фазу реализуется около 573 K [5].

Нанокомпозиционные материалы были получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени на подложку из ситалла. Мишень представляла собой пластину из кобальта размером 280×80×10 мм^3, на поверхности которой были укреплены навески керамики PZT размером 80×10×2 мм^3. Применение мишени такой конструкции позволило в одном технологическом цикле получить композиционный материал в виде пленки и толщиной около 3 мкм, содержащей от 23 до 76 ат. % металлической фазы в зависимости от взаимного расположения подложки и мишени.

Значения намагниченности и коэрцитивную силу H_c определяли по петлям магнитного гистерезиса, полученным с использованием вибрационного магнетометра при комнатной температуре.

Для образцов $Co_x(PZT)_{100-x}$ с концентрацией x > 60 ат. % имеет место резкий рост спонтанной (M_s) и остаточной (M_r) намагниченностей (рис. 1). Начало резкого возрастания зависимости $M_s(x)$, очевидно, соответствует ситуации, когда длина обменного корреляционного взаимодействия $L_{об}$ становится соизмеримой с расстоянием между гранулами d, что приводит к появлению межзеренного магнитного взаимодействия. Очевидно, состав с концентрацией Co x ≈ 60 ат. % следует считать соответствующим порогу протекания (x_c).

Вместе с возникновением спонтанной намагниченности для составов с концентрацией x > 60 ат. % становится отличной от нуля коэрцитивная

сила H_c. Однако в отличие от зависимости $M_s(x)$, кривая $H_c(x)$ не является монотонной, а проходит через максимум при x ≈ 70 ат. % (рис. 2). При больших значениях x происходит плавное уменьшение H_c с ростом концентрации кобальта.

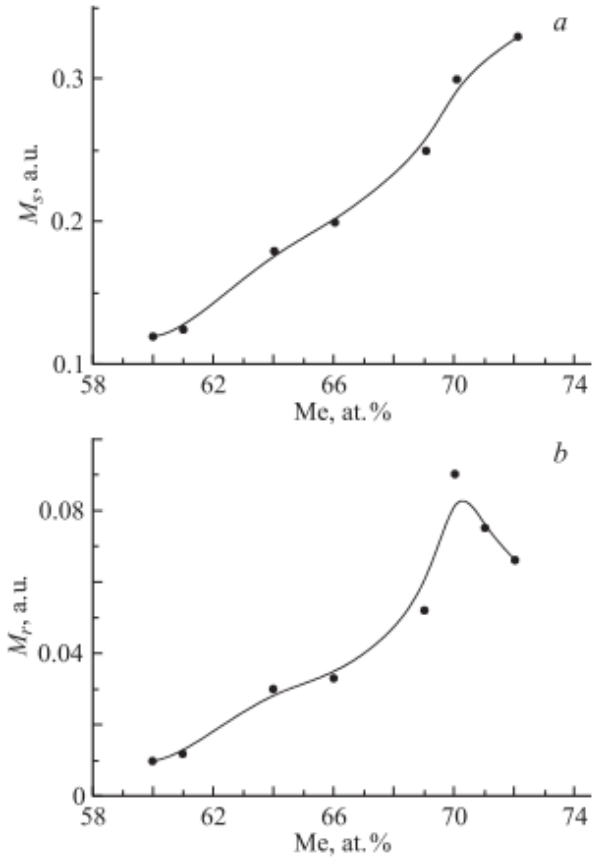


Рис. 1. Концентрационные зависимости спонтанной намагниченности Ms (a) и остаточной намагниченности Mr (b) для нанокомпозитов $Co_x(PZT)_{100-x}$

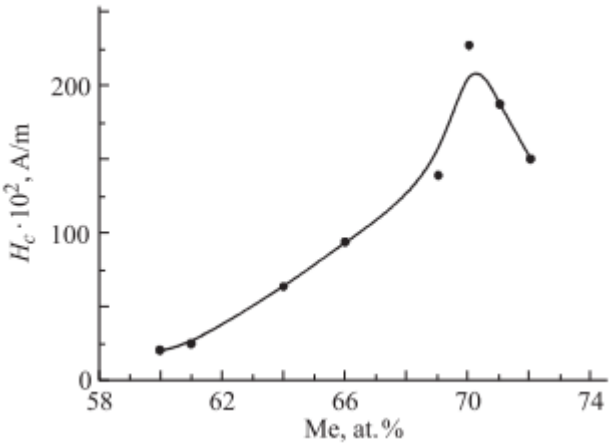


Рис. 2. Кривые намагниченности образцов композитов $Co_x(PZT)_{100-x}$, после их отжига в вакууме при T = 875 K: a – $Co_{59}(PZT)_{41}$, b – $Co_{68}(PZT)_{32}$

Наблюдаемая зависимость $H_c(x)$ качественно может быть объяснена в рамках модели случайной анизотропии (random anisotropy model) [6],

удовлетворительно описывающей магнитные гетерогенные системы, в которых размер зерен d оказывается меньше, чем длина обменного корреляционного взаимодействия $L_{об}$.

Именно такая ситуация и реализуется в рассматриваемом материале.

Согласно [6] в результате обменного межзеренного взаимодействия в ансамбле из N зерен вектора их намагниченности выстраиваются преимущественно не вдоль оси легкой анизотропии этих зёрен, а параллельно оси легкого намагничивания, общей для этих N зерен, определяемой статистическими флуктуациями.

Список литературы

1. Тарасов Д.П., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. // Письма в ЖТФ. – 2008 . – Т. 34. – № 11. – С. 12-18.
2. Тарасов Д.П. // ЖТФ. – 2017. – Т. 87. – № 9. – С. 1384-1388.
3. Tarasov D.P., Korotkov L.N., Sitnikov A.V // Ferroelectrics. – 2010. – V. 397. – № 1. – P. 185-190.
4. Тарасов Д.П., Калинин Ю.Е., Коротков Л.Н., Ситников А.В. // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – Вып. 1. – С. 90-97.
5. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – Л.: Наука, 1971. – 476 с.
6. Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets // IEEE Trans. on Magn. – 1990. – V. 26. – № 5. – P. 1397-1402.

УДК 539.3, 539.4, 54.03

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ МОДЕЛЬ ОДНОФАЗНОГО ГИБРИДА СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ В ПРИБЛИЖЕНИИ РОЙССА

Токий Н.В., канд. физ.-мат. наук, ORCID 0000-0002-2965-6279
ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина», г. Донецк, РФ
nvt1976@mail.ru

Введение. Механизм аномального поведения температурной зависимости упругих свойств субмикрокристаллической (нано- и ультрамелкозернистой) меди до сих пор не вполне ясен, хотя его исследованию посвящено значительное число публикаций, ссылки на которые можно найти в [1, 2].

В работах [3-7] нами была предложена двухкомпонентная модель однофазных гибридных материалов для объяснения этой аномальной температурной зависимости модулей упругости меди с субмикрокристаллической структурой после интенсивной пластической деформации. Для изменения ориентации кристаллитов предлагалось использовать механизм двойникования.

Теория. В рамках предлагаемой нами ранее двухкомпонентной модели мы различали компоненты, отличающиеся кристаллографической ориентацией вдоль оси цилиндрического образца. Первый компонент выходил на поперечное сечение образца плоскостью (111), а второй компонент плоскостью (100). Величины модулей сдвига, G, и модулей Юнга, E, гибридного ГЦК материала, были обозначены как M, заключены в известных пределах Фогта и Ройсса [8].

Во всем исследуемом диапазоне температур доля высокомодульной компоненты уступает доли низкомодульной. С целью повышения управляемости прочностными и пластическими свойствами ГЦК гибрида представляет интерес добиться увеличения доли высокомодульной компоненты. Поэтому **целью настоящего исследования** было рассмотрение температурных зависимостей объемных долей высокомодульной и низкомодульной компонент при наличии малых долей изотропной поликристаллической компоненты в рамках трехкомпонентной модели однофазного гибрида в приближении Ройсса.

В приближении Ройсса, аналогично двухкомпонентной модели, постулируется, что при нагрузке оба компонента гибрида имеют одинаковое напряжение, а деформация рассчитывается усреднением по объему локальных деформаций, тогда составной модуль определяется выражением

$$G_L(T)=\frac{G_{100}(T)G_{111}(T)G_{izo}(T)}{G_{111}(T)G_{izo}(T)f^R(T)+G_{100}(T)G_{izo}(T)\left(1-f^R(T)-f_{izo}(T)\right)+G_{100}(T)G_{111}(T)f_{izo}}, \quad (1)$$

где в этих расчетах мы использовали экспериментальные данные для модуля сдвига меди G(T) из [2]. Температурная зависимость модуля сдвига монокристалла меди в направлении [100] $G_{100}\ (T)$ и в направлении [111] $G_{111}\ (T)$ взяты из [9]

Объемный модуль для изотропной компоненты в приближении Ройсса получаем из работы [8]

$$G_{izo}(T)=\frac{5(c_{11}-c_{12})c_{44}}{3(c_{11}-c_{12})+4c_{44}},$$

где $c_{11}(T)$, $c_{12}(T)$ и $c_{44}(T)$ – константы упругости из [9].

Температурная зависимость объемной доли высокомодульной компоненты в присутствии f_{izo} объемной доли изотропной компоненты будет определяться из (1) следующим выражением:

$$f^R(T,f_{izo})=\frac{G_{100}(T)(G_{111}(T)-G_L(T))G_{izo}(T)-G_{111}(T)G_L(T)f_{izo}}{(G_{111}(T)-G_{100}(T))G_{izo}(T)G_L(T)} \quad (2)$$

Температурные изменения объемных долей компонентов в присутствии небольших объемных долей изотропной фазы, рассчитанные по формуле (2) показаны на рисунке.

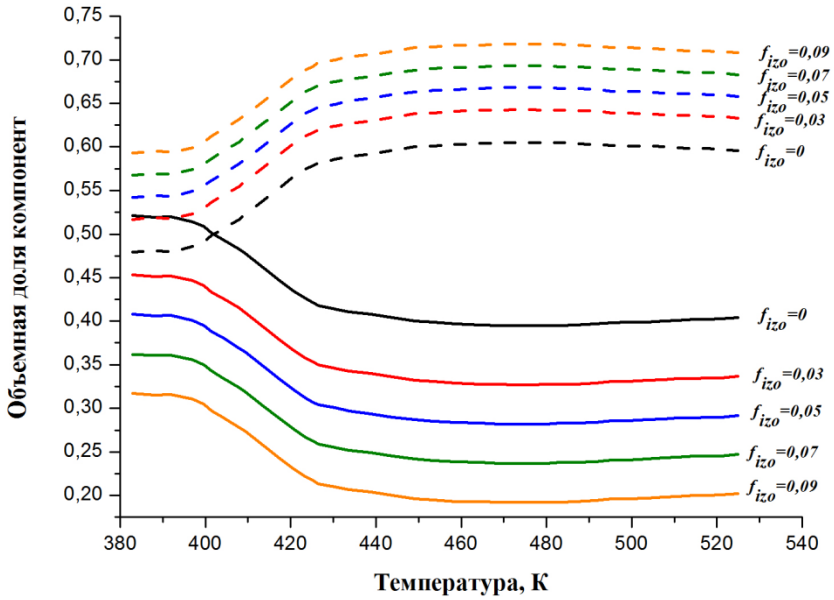


Рис. Температурная зависимость высокомодульной (сплошные линии) и низкомодульной (пунктирные линии) объемных долей в присутствии небольших объемных долей изотропной компоненты в приближении Ройсса

Заключение. Предложена трехкомпонентная модель однофазного ГЦК гибрида в приближении Ройсса, в которой к ранее рассмотренной двухкомпонентной модели с низко- и высокомодульной компонентам добавлена третья – изотропная поликристаллическая компонента.

Получена температурная зависимость модуля сдвига ГЦК гибрида в рамках трехкомпонентной модели путем усреднения по объему локальных деформаций в приближении Ройсса.

Получены температурные зависимости объемных долей высокомодульной и низкомодульных компонент модулей упругости в присутствии изотропной поликристаллической компоненты в рамках трехкомпонентной модели в приближении Ройсса. Проведено сравнение двухкомпонентной и трехкомпонентной моделей.

Установлено, что введение в структуру ГЦК гибрида к ранее рассмотренным высокомодульной и низкомодульной компонентам дополнительно изотропной компоненты не позволяет получить высокомодульный гибрид в приближении Ройсса.

Список литературы

1. Ахмадеев Н.А. Упругие свойства меди с субмикрокристаллической структурой/ Н.А. Ахмадеев, Р.З.Валиев, Н.П.Кобелев, Р.Р.Мулюков, Я.М. Сойфер // ФТТ. – 1992. – Т. 34. – С. 3155-3160. EDN: YTBZNU
2. Kobelev N. Temperature dependence of sound attenuation and shear modulus of ultra fine grained copper produced by equal channel angular pressing / N.Kobelev, E.Kolyvanov, and Y. Estrin // Acta Mater. – 2008. – № 56. – С. 1473. EDN: LKZLXT

3. Токий Н.В. Температурная зависимость модулей упругости субмикрокристаллической меди / Н.В. Токий, В.В. Токий, А.Н. Пилипенко, Н.Е. Письменова // ФТТ. – 2014. –Т. 56, No. 5. – С. 966–969.
4. Tokiy N.V. Temperature dependence of elastic moduli of submicrocrystalline copper./ N.V.Tokiy, V.V.Tokiy, A. N.Pilipenko, N. E. Pismenova // Physics of the Solid State.- 2014. – 56, No. 5, pp. 1002–1005. EDN: SOVZQZ
5. Токий Н. В.Гибридная модель аномальной температурной зависимости модуля сдвига меди, вызванной интенсивной пластической деформацией / Н.В. Токий, А.Н. Пилипенко, В.В. Токий // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – Т. 36, N8. – С. 1129-1143. EDN: QYOPBB
6. Tokiy N.V. The activation energy of twinning for copper by Reuss approximation / Tokiy N.V., Tokiy V.V. // Вестник Луганского Национального Университета имени Владимира Даля. – 2017. – № 2(4), Ч. 1. – С. 101-104
7. Tokiy N.V. The activation energy of twinning for copper in Voigt approximation / N.V. Tokiy, V.V. Tokiy // Физика и техника высоких давлений. – 2017. – Т. 27, № 1. – С. 36-41.
8. Verma J.K.D. On the Elastic Moduli of a Crystal and Voigt and Reuss Relation / J.K.D.Verma., B.D. Nag // J.Phys. Soc. Japan. – 1965. – 20. – P.635-636.
9. Chang Y. A. Temperature Dependence of the Elastic Constants of Cu, Ag, and Au above Room Temperature / Y. A. Chang, L.Himmel // J. Appl. Phys. – 1966. – 37, 3567.

УДК 621.793

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕМРИСТИВНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Трачук Э.М., ORCID 0009-0006-5946-6536,
Мороз А.В.*[1]*, канд. техн. наук, доц., ORCID 0000-0002-3639-8976
ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет»,
г. Йошкар-Ола, РФ
temyola@mail.ru

Введение. Мемристоры представляют собой перспективную область развития электроники и нанотехнологий. Они могут быть использованы для создания логических элементов, более эффективных устройств памяти, процессоров и других компонентов, что может привести к расширению функциональности и улучшению производительности электронных устройств. Как правило, в качестве активного слоя мемристивных структур используются такие материалы, как TiO_2, ZrO_2, Ta_2O_5 и др. [1]. Оксид цинка (ZnO) является светочувствительным материалом, который имеет высокую прозрачность в видимом и ультрафиолетовом спектре, что дает возможность создания многоуровневых мемристорных структур на его основе [2].

Цель работы – рассмотреть возможности применения мемристивной структуры на основе тонких пленок оксида цинка, а также способы улучшения выходных характеристик.

Основная часть. Типовая мемристорная структура на основе оксида цинка представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Схематичное изображение типовой конструкции тонкопленочной мемристорной структуры с нижним электродом на основе тонкой пленки меди

Типовая структура состоит из двух слоев тонких пленок оксида цинка, легированных цинком, сформированных методом реактивного магнетронного распыления с использованием маски для напыления на нижнем электроде меди. Подобранное процентное соотношение цинка и кислорода в рабочей камере обеспечивает формирование состояния с высоким сопротивлением (СВС) и состояния с низким сопротивлением (СНС).

Отличительной особенностью является применения пленок оксида цинка, имеющих высокую прозрачность в видимом спектре, что позволяет свету проходить через структуру без существенного поглощения, а это улучшает возможность возникновения фотонного эха [3]. На рисунке 2 представлен спектр пропускания тонких пленок оксида цинка, полученный при помощи спектрофотометра СФ-2000.

На пленочных структурах ZnO возможно наблюдение фотонного эха в ловушках экситонов и трионов [4]. Наблюдение фотонного эха объясняется явлением квантово-размерной дискретизацией энергии локализуемых в ловушках экситонов и трионов. Для возбуждения трионных состояний в оксиде цинка, необходимо образование донорных дырок, что требует формирования дополнительного подслоя. Это позволяет перейти от двухуровнего переключения структуры к многоуровневому за счет воздействия на активную среду лазерным излучением с различной длиной волны и длительностью импульсов.

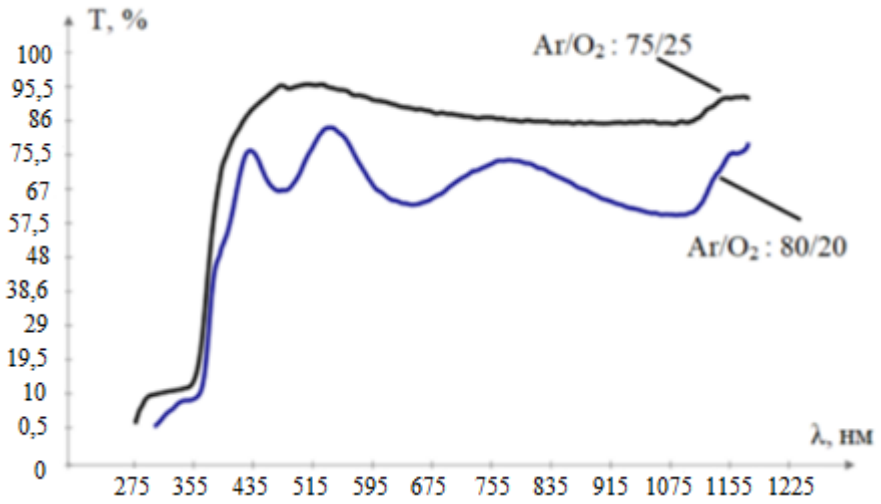


Рис. 2. Спектр пропускания тонких пленок ZnO, где:
T – значение величины пропускания в процентах;
λ – длина волны в нанометрах

Важной выходной характеристикой мемристоров является мемристорный коэффициент, характеризующий отношение R_{CBC}/R_{CHC}. Следует учитывать, что мемристорная структура имеет относительно небольшое время релаксации, в течение которого активный слой восстанавливает свою исходную проводимость после переключения. Один из методов улучшения выходных характеристик мемристора это переход к «кросс-бар» архитектуре. «Кросс-бар» представляет собой матричный массив из взаимоперпендикулярных тонкопленочных проводников, между которыми находится активный слой мемристора. Геометрия данного массива может быть сформирована различными методами литографии: электронно-лучевой, ионно-лучевой, фотолитографией. При переходе к «кросс-бар» структуре происходит увеличение плотности записи хранения данных.

Таким образом, возникает возможность создания оптической пассивной многоуровневой ячейки памяти, обладающей высокой скоростью записи и передачи информации, более низким потреблением энергии по сравнению с транзисторной памятью, а также высокой плотностью записи данных совместимой с КМОП технологией.

Переход к оптическиуправляемым мемристорам открывает новые возможности в современной электронике. Данные устройства представляют практически-экономический интерес в области искусственных синаптических устройств, в машинном обучении, а также в современных медико-биологических комплексах и протезировании.

Заключение. Было выявлено, что на основе мемристоров с активным слоем на основе оксида цинка возможно создание пассивной оптической ячейки памяти. Кроме того, отмечена возможность улучшения плотности записи данных, путем использования «кросс-бар» массивов.

Список литературы

1. Патент № 2524415. Мемристор на смешанного оксида металлов : № 2013117930/28 : заявл. 18.04.2013: опубл. 27.07.2014 / Ю. Ю. Лебединский, А. В. Зенкевич, А. М. Маркеев [и др.] ; заявитель, патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (НИЯУ МИФИ)» – 5с.
2. Григорьев, Л. В. Структурные и фотоэлектрические свойства тонких пленок оксида цинка на подложке танталата лития / Л. В. Григорьев, А. А. Семенов, А. В. Михайлов // Физика и техника полупроводников. – 2021. – Т. 55. – Выпуск 12. – С. 1180–1185.
3. Трачук, Э. М. Формирование пленок оксида цинка (ZnO) для использования в качестве активного слоя мемристора методом реактивного магнетронного распыления / Э. М. Трачук // Инженерные кадры – будущее инновационной экономики России. – 2023. – №1. – С. 467-471.
4. Попов, И. И. Фотонное эхо как метод диагностирования возможностей ловушек экситонов и трионов в наноэлектронном приборостроении / И. И. Попов, А. В. Мороз [и др.] // Вестник ПГТУ. – 2021. – № 1(49).

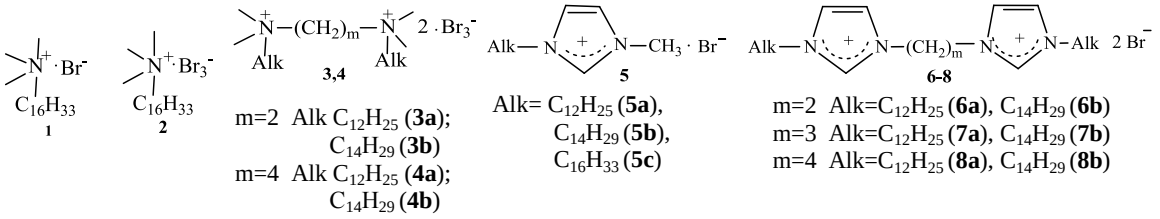
УДК 547.288.4:541.124:541.123

МИЦЕЛЛЯРНЫЙ КАТАЛИЗ В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ С УЧАСТИЕМ ГИДРОПЕРОКСИД-, ГИПОБРОМИТ-АНИОНОВ И АЦИЛСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ

Туровская М.К., канд. хим. наук, ORCID 0000-0003-4129-0270,
Прокопьева Т.М., канд. хим. наук, ORCID 0000-0003-0867-7449,
Разумова Н.Г., ORCID 0000-0002-5063-1389,
Авраменко А.С., Михайлова Н.В.
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
ninarazumova45@gmail.com

Быстрое и необратимое расщепление субстратов-экотоксикантов, в том числе, и фосфорорганических соединений (ФОС) требует создания «зеленых, мягких» систем широкого спектра действия. Особый интерес с этой точки зрения представляют организованные микрогетерогенные системы (ОМС) на основе α-нуклеофилов (гидропероксид-, гипобромит-анионы и др.) и поверхностно-активных веществ ПАВ. При конструировании ОМС, эффективно расщепляющих субстраты – аналоги экотоксикантов, необходимо учитывать, что водные растворы α-нуклеофилов могут быть использованы только для разложения соединений хорошо смешивающихся с водой, в случае же труднорастворимых их применение ограничено [1]. Устранить указанный недостаток можно проведением реакции в ОМС на базе ПАВ, способствующих увеличению растворимости ФОС в воде.

В настоящем сообщении будет продемонстрирована определяющая роль концентрирования реагентов в мицеллярном катализе, и количественно оценены вклады эффектов концентрирования и изменения реакционной способности гидропероксид- и гипобромит-анионов в мицеллярных эффектах моно- (**1**, **2**, **5**) и дикатионных (**3**, **4**, **6**–**8**) ПАВ в реакции разложения 4-нитрофениловых эфиров фосфоновой (НФДЭФС), фосфорной (НФДЭФ)и толуолсульфоновой (НФТС) кислот.



1

2

3,4

5

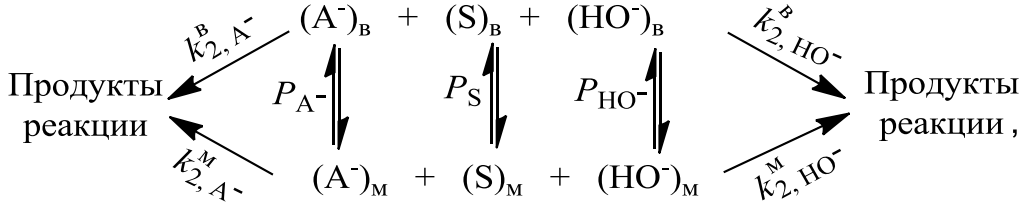
6-8

m=2 Alk $C_{12}H_{25}$ (**3a**); $C_{14}H_{29}$ (**3b**)
m=4 Alk $C_{12}H_{25}$ (**4a**); $C_{14}H_{29}$ (**4b**)

Alk= $C_{12}H_{25}$ (**5a**), $C_{14}H_{29}$ (**5b**), $C_{16}H_{33}$ (**5c**)

m=2 Alk=$C_{12}H_{25}$ (**6a**), $C_{14}H_{29}$ (**6b**)
m=3 Alk=$C_{12}H_{25}$ (**7a**), $C_{14}H_{29}$ (**7b**)
m=4 Alk=$C_{12}H_{25}$ (**8a**), $C_{14}H_{29}$ (**8b**)

Зависимость величин $k_{\text{набл.}}$ (или $k_{2,\text{каж.}}$) от концентрации ПАВ имеет вид типичный для взаимодействия анионного нуклеофила (A^-=BrO^-- или HOO^--анионы) с электронейтральными субстратами (рис. 1, 2). Полагая, что взаимодействие анионного нуклеофила с эфирами протекает по четырем параллельным маршрутам, общую схему реакции в рамках псевдофазной распределительной модели (ПРМ) можно представить в виде:



(1)

где S – субстрат, $k^{\text{м}}_{2,\text{A}^-}$ и $k^{\text{в}}_{2,\text{A}^-}$ константы скорости реакции второго порядка ($k^{\text{м}}_{2,\text{A}^-} - k^{\text{м}}_{2,\text{HOO}^-}, k^{\text{м}}_{2,\text{BrO}^-}; k^{\text{в}}_{2,\text{A}^-} - k^{\text{в}}_{2,\text{HOO}^-}$, $k^{\text{в}}_{2,\text{BrO}^-}$, $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$), $k^{\text{м}}_{2,\text{HO}^-}$, $k^{\text{в}}_{2,\text{HO}^-}$, $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$– константы скорости щелочного гидролиза в ОМС и воде.

Обработка результатов кинетических измерений проводилась без учета вклада щелочного гидролиза (не превышает ~ 10%) по уравнению (2):

$$k_{\text{набл.}} = \frac{(k^{\text{м}}_{2,\text{A}^-} / V_{\text{м}}) K_{\text{S}} K_{\text{A}^-} c + k^{\text{в}}_{2,\text{A}^-}}{(1 + K_{\text{S}} c)(1 + K_{\text{A}^-} c)} [\text{A}^-], \qquad (2)$$

здесь $c = c_0$ – ККМ, c_0, М – концентрация ПАВ; (ККМ – критическая концентрация мицеллообразования); $V_{\text{м}}$, M^{-1} – парциальный мольный объем ПАВ.

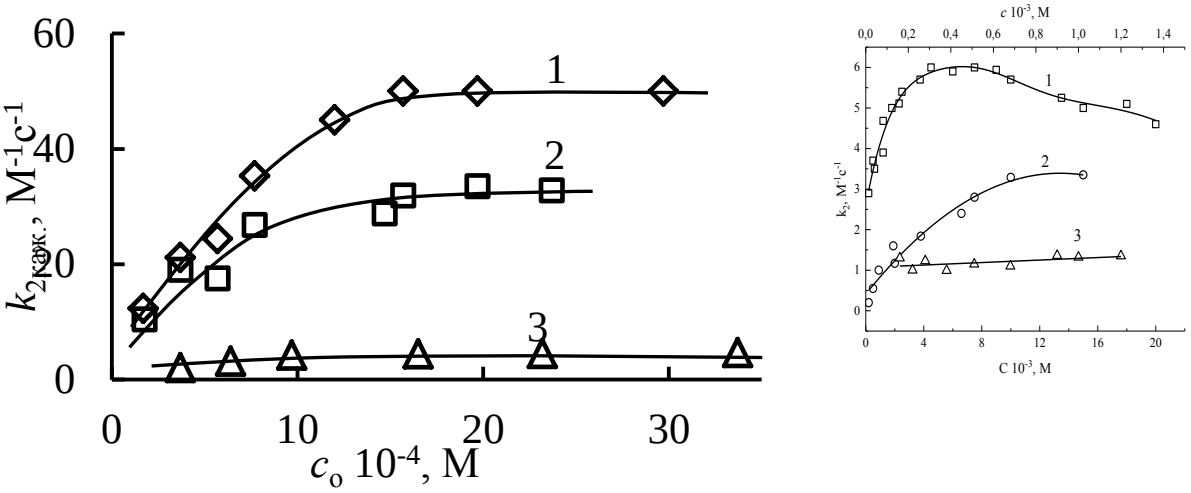


Рис. 1. Зависимость $k^{м}_{2каж.}$ пергидролиза НФДЭФС (7б, Alk = $C_{14}H_{29}$, m=3) – 1; НФТС (7б, m=3) – 2; НФДЭФ (7б, m=3) – 3; вода, pH 11.0, 25°C

Рис. 2. Зависимость $k^{м}_{2каж.}$ реакции гипобромит аниона с НФДЭФС 1 – (ПАВ 2); 2 – ((ДМА)$_2$ HBr и 1); 3 – 7б; вода, pH 11.0, 25°C

Величины K_s, K_{A^-}, $k^{м}_{2,A^-}$ позволяют сделать некоторые выводы о роли структурных факторов в мицеллярных эффектах ПАВ. Обычно с ростом гидрофобности ПАВ при варьировании длины алкильного «хвоста» увеличиваются и наблюдаемые скорости реакции. Независимо от природы полярной группы $k_{набл.}$, Alk = $C_{16}H_{33}$ > $C_{14}H_{29}$ > $C_{12}H_{25}$ > $C_{10}H_{21}$, что отражает более эффективную солюбилизацию электронейтральных субстратов мицеллами ПАВ. При этом значение $k_{набл.}$ зависит не только от K_S, но и от изменения реакционной способности нуклеофила в мицеллярной псевдофазе. Для реакций нуклеофильного замещения константы скорости реакции второго порядка могут как возрастать, так и уменьшаться. Такой характер изменения связан как с падением полярности реакционной среды, так и со структурой переходного состояния. И, наконец, необходимо отметить важное значение мостикового фрагмента, оказывающего существенное влияние на структуру мицелл.

Максимальный каталитический эффект может быть рассчитан по уравнению:

$$\Delta = \frac{k^{м}_{2,A^-}}{k^{в}_{2,A^-}} \cdot \frac{K_S \cdot K_{A^-}}{(\sqrt{K_S} + \sqrt{K_{A^-}})^2} = \Delta_1 \cdot \Delta_2 \qquad (3)$$

Ожидаемое увеличение скорости при переносе реакции из воды в мицеллярную псевдофазу зависит как от изменения реакционной способности нуклеофила (Δ_1), так и солюбилизации реагентов (Δ_2). Следовательно, выражение (3) позволяет количественно оценить вклад каждого из составляющих (Δ_1, Δ_2) в наблюдаемое ускорение (Δ). Поскольку, в большинстве случаев $k^{м}_{2,A^-} < k^{в}_{2,A^-}$, и уменьшение скорости достигает ~ 2 раз, то

ясно, что именно концентрирование эфиров в мицеллах обеспечивает мицеллярный «катализ». Действительно, увеличение скорости реакции за счет концентрирования субстрата составляет ~10–10^2 раз. Если оценить наблюдаемое увеличение скорости реакции, основываясь на максимальных значениях $k^{м}_{набл.}$(или $k^{м}_{2,каж.}$) и $k^{в}_{набл.}$при [A^-]= const, pH=const, то величина $(k^{м}_{набл.}/k^{в}_{набл.})_{макс.}$ равна $\Delta_{экс.}$ = 10–10^2, т.е. практически совпадает с каталитическим эффектом ПАВ, рассчитанным по уравнению (3).

Проведенный анализ экспериментальных результатов однозначно подтверждает корректность применения ПРМ для описания скорости реакции гидропероксид- и гипобромит-анионов с эфирами НФДЭФС, НФДЭФ, НФТС в ОМС на базе катионных ПАВ. Основным фактором, ответственным за мицеллярный катализ, выступают эффекты концентрирования реагентов и, прежде всего, субстрата преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ОМС на основе ПАВ и α-нуклеофилов позволяют быстро и необратимо разрушать модельные аналоги экотоксикантов.

Список литературы

1. Turovskayaa M. K. Reactivity of Inorganic α-Nucleophiles in Acyl Transferin Aqueous and Micellar Media: IV. Peroxyhydrolysis of Acyl Derivatives in Organized Microheterogeneous Systems1 / I. A. Belousovaa, N. G. Razumovaa, T. S. Gaidasha, T. M. Prokop'evaa, A. A. Kotenkoa, V. A. Mikhailova // Russian Journal of Organic Chemistry, 2024, Vol. 60, No. 2, pp. 1–7.

УДК 538.22.1

СПЕКТР ШУМОВ БАРКГАУЗЕНА В ТОНКИХ МАГНИТНЫХ ПЛЕНКАХ СО СЛУЧАЙНО РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ДЕФЕКТАМИ

Финохин В.И., канд. физ.-мат. наук, доц., ORCID 0009-0002-1274-6881
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
vfin.phys@donnu.ru

Известно, что одной из причин шумов Баркгаузена в магнитных материалах являются разного рода дефекты (примеси, дислокации, границы зерен) [1-2]. В данной работе рассматривается спектр шумов Баркгаузена в тонких магнитных пленках со случайно распределенными точечными дефектами.

Рассмотрим движение фрагмента доменной границы (ДГ) длины l в поле случайно распределенных дефектов с плотностью ρ. При этом будем считать, что по порядку величины l совпадает со средней длиной свободных участков ДГ. Это позволяет считать, что в каждый момент времени рассматриваемый фрагмент может быть захвачен не более чем одним дефектом.

Введем в рассмотрение функцию распределения $f(\vec{z}_i)$, определяющую вероятность того, что ДГ захвачена дефектом, расположенным в точке $\vec{z}_i$. Уравнение, определяющее эволюцию f имеет вид:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = f_0 P_i^+ - f_i P_i^- \qquad (1)$$

где f_0 – вероятность того, что рассматриваемый фрагмент ДГ является свободным, $f_i = f(\vec{z}_i)$, P_i^+- вероятность захвата ДГ дефектом расположенным в точке $\vec{z}_i$, P_i^-- вероятность срыва ДГ с дефекта расположенным в точке $\vec{z}_i$

Суммируя (1) по i и учитывая, что P^- не зависит от $\vec{z}_i$ и

$$f_0 + \sum_i f_i = 1\,, \qquad (2)$$

получим

$$\frac{\partial f_0}{\partial \tau} = -\left[1 + \sum_i exp\left(\lambda - k(z_{ix})(z_{iy} - r(t))^2\right)\right] f_0 + 1\,, \qquad (3)$$

где

$$k(\vec{z}) = \sqrt{\frac{g}{\sigma}}\left[cth\left(\sqrt{\frac{g}{\sigma}}(z_x)\right) + cth\left(\sqrt{\frac{g}{\sigma}}(l - z_x)\right)\right];$$

$$\tau = P^- \cdot t; \lambda = \frac{1}{2} ln\left(1 + \frac{d}{\sigma h k \delta^2}\right),$$

h – толщина пленки, σ – поверхностная энергия ДГ, g – константа магнитодипольного взаимодействия, δ – толщина ДГ, d – константа взаимодействия ДГ с дефектом, $r(t)$ –равновесное положение ДГ. Здесь учтено, что P^- не зависит от $\vec{z}_i$.

Поскольку время релаксации конечно, без ограничения общности можем считать, что при $t \to -\infty$ система находилась в состоянии равновесия. Тогда решение уравнения (3) может быть представлено в виде

$$f(t) = \int_{-\infty}^{t} d\omega\, exp\left\{\omega - \int_{\omega}^{t} \sum_i exp\left[\lambda - k(z_{iy} - r(\tau))^2\right] d\tau\right\} \qquad (4)$$

Усредняя входящую в подынтегральное выражение экспоненту по случайному распределению дефектов, получим

$$\left\langle exp\left\{-\int_{\omega}^{t} \sum_i exp\left[\lambda - k(z_{iy} - r(\tau))^2\right] d\tau\right\}\right\rangle =$$

$$= exp\left\{-\rho \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[1 - exp\left(-\int_{\omega}^{t} d\tau\, exp(\lambda - k(x - r(\tau))^2)\right)\right]\right\} \qquad (5)$$

Интегрированием по частям интеграл в показателе экспоненты преобразуется к виду

$$2\lambda\rho\sqrt{\frac{\lambda}{k}}\int_{-\infty}^{\infty} d\xi\xi\, exp\left(-\int_{\omega}^{t} d\tau\, exp(\lambda - k(x - r(\tau))^2)\right)\times$$
$$\int_{\omega}^{t} d\tau_1(\xi - \zeta)\, exp(\lambda - k(x - r(\tau_1))^2) \quad (6)$$

где введены обозначения:

$$\xi = \sqrt{\frac{k}{\lambda}}x;\ \zeta(t) = \sqrt{\frac{k}{\lambda}}r(t).$$

Нетрудно видеть, что при больших λ подынтегральное выражение в (6) имеет два резких максимума. Тогда, используя стандартные асимптотические методы, в пределе больших λ, получим

$$\langle f_0(t)\rangle = \int_{-\infty}^{t} d\omega\, exp\left\{\omega - \rho\sqrt{\frac{\lambda}{k}}\times\right.$$
$$\left.\times\int_0^L dx\left[2 + \frac{1}{2\lambda}ln\left[\int_{\omega}^{t} d\tau_1\, exp(2\lambda\zeta(\tau_1, x))\right]\left[\int_{\omega}^{t} d\tau_2\, exp(-2\lambda\zeta(\tau_2, x))\right]\right]\right\} \quad (7)$$

Отсюда, с точность до членов порядка $1/\lambda$, находим

$$\langle f_0(t)\rangle = \int_{-\infty}^{t} d\omega\, exp\ \left\{\omega - \rho\left\{\frac{\pi l^2}{4}\sqrt{\frac{\lambda}{k}} + \right.\right.$$
$$\left.\left. vl\left[\omega + \frac{\pi l}{8\sqrt{\lambda\ k}}\left(ln\left(\frac{l}{\sqrt{\lambda\ k}\ v}\right) - 3\ ln\ 2 + \frac{1}{2}\right)\right]\right\}\right\} \quad (8)$$

где $v = \dot{\zeta}$. Окончательно, на временах $t >> 1/\sqrt{k\lambda}v$, находим

$$\langle f_0(t)\rangle = exp\left\{-\frac{\pi}{4}\rho l\sqrt{\frac{2\lambda l}{\sigma h}}\right\}\int_{-t}^{\infty} d\tau\, exp\{-\tau - \beta(v)\tau^2\}, \quad (9)$$

где

$$\beta(v) = \frac{\pi}{6}\rho\ l\sqrt{\frac{\lambda\sigma h}{2l}}v^2$$

Зная функцию распределения, нетрудно найти равновесное значение средней длины свободных участков ДГ, которое определяется условием

$$\langle f_0\rangle = 1/2 \quad (10)$$

Далее, учитывая, что в случае $v = const$ число переходов сопровождающихся «захватом» ДГ дефектом равно числу обратных переходов, для числа переходов в единицу времени находим

$$\eta(v) = P^{-}(1 - \langle f_0(v)\rangle) \quad (11)$$

Очевидно, что в рассматриваемом случае переходы между различными стационарными состояниями ДС статистически независимы, и тогда для спектральной интенсивности шумов, пользуясь формулой Кембпелла [2], находим

$$S(\omega\ ) = \eta(v)\sum|M(\omega\ )|^2\,\delta(\omega - \omega_{2k+1}) \quad (12)$$

где $M(\omega)$ – Фурье- компонента магнитного отклика от единичного перехода, определяемая выражением

$$M(\omega\ ) = \frac{4h\sigma M}{\mu\omega^2};\ \omega_k = \sqrt{\frac{\sigma}{\mu}\frac{k}{l}},$$

где μ – масса Деринга.

В заключение остановимся на возможности экспериментальной проверки и практического использования полученных результатов. Входящая в выражение для вероятности захвата ДГ дефектом константа взаимодействия ДГ с дефектом связана с полем коэрцитивности материала и средней длиной свободных фрагментов ДГ известным соотношением

$$H_c = d/2Mhl\delta \quad (13)$$

В свою очередь, средняя длина свободных фрагментов ДГ связана с частотой резонанса ДГ ω_0 соотношением

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\sigma}{\mu l^2}} \quad (14)$$

Тем самым устанавливается легко проверяемая экспериментально связь между спектральной плотностью магнитных шумов частотой резонанса ДГ ω_0 и полем коэрцитивности материала H_c.

Информация о финансовой поддержке: *Исследование проводилось по теме государственного задания (регистрационный номер 124012400352-6).*

Список литературы

1. Herranen, T. Barkhausen Noise from Precessional Domain Wall Motion / T. Herranen // Phys. Rev. Lett. – 2019. – Vol. 122, – 117205. – DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.117205
2. Preisach, F. On the magnetic aftereffect / F. Preisach // IEEE Transactions on Magnetics. – 2017. – vol. 53, №. 3, 0700111.
3. Малоземов, А. Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами / А. Малоземов, Дж. Слонзуски. – Москва: Мир, 1982, – 382 с.
4. Гардинер, К. В. Стохастические методы в естественных науках / К. В. Гардинер. – Москва: Мир, 1986. – 526 с.

УДК 538.975, 539.234, 537.622

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК Ni@C

Шалаев Р.В., канд. физ.-мат. наук, ORCID 0000-0003-1258-2434,
Варюхин В.Н., д-р физ.-мат. наук, проф., ORCID 0000-0001-7717-8745,
Сироткин В.В., ***Костыря С.А.***
ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
sharos@donfti.ru

Введение. Уже достаточно давно особое внимание исследователей привлекают гибридные наноматериалы, в которых металл инкапсулируется в углеродную оболочку – Me@C [1]. Такая оболочка, покрывающая металлическое ядро, обеспечивает содержимому как защиту от

механических воздействий, так предохраняет его от влияния агрессивных внешних сред (того же окисления). Все это, в какой-то мере, расширяет границы потенциального применения материала. Но многообразие процессов синтеза, влияющих на структуру таких композитов, является причиной недостаточно глубокого понимания механизмов роста структур.

Поэтому целью данной работы является получение никелевых наночастиц, защищенных углеродной оболочкой, в гибридных Ni@C плёнках и исследование их структуры, магнитных свойств, а также модификации при нагреве в процессе роста.

Основные результаты. Наноструктурные пленки системы Ni@C получали методом магнетронного сораспыления двухдисковой никель-углеродной мишени в атмосфере аргона, с небольшими добавками азота. Температура подложек для различных образцов изменялась в пределах 100–350°C, время роста образцов – от 10 секунд до 10 минут.

В качестве мишени использовалась двухдисковая структура: на сплошном диске из графита располагался никелевый диск с отверстиями. В результате исследования было получено три серии пленок (толщиной до 100 нм), которые отличаются процентным отношением атомов углерод/ никель (об.%) (группа A – 30/70, группа B – 40/60 и группа C – 60/40).

Методом атомной силовой микроскопии (AFM) исследовали процессы зародышеобразования при росте таких наноструктурных пленок. Использовались подложки из полированного кварцевого стекла с шероховатостью ~1 нм, что дало возможность контролировать морфологию поверхности получаемых образцов с точностью, сравнимой с их шероховатостью.

Как видно из рисунка 1, после 30 сек. роста вся поверхность подложки покрыта кластерными элементами размером ~10 нм. Это позволяет сделать вывод, что при использовании магнетронного распыления имеет место кластерный характер напыления пленок – то есть на ростовую поверхность осаждаются уже сформированные в плазме кластеры распыляемого материала (углерод-никель).

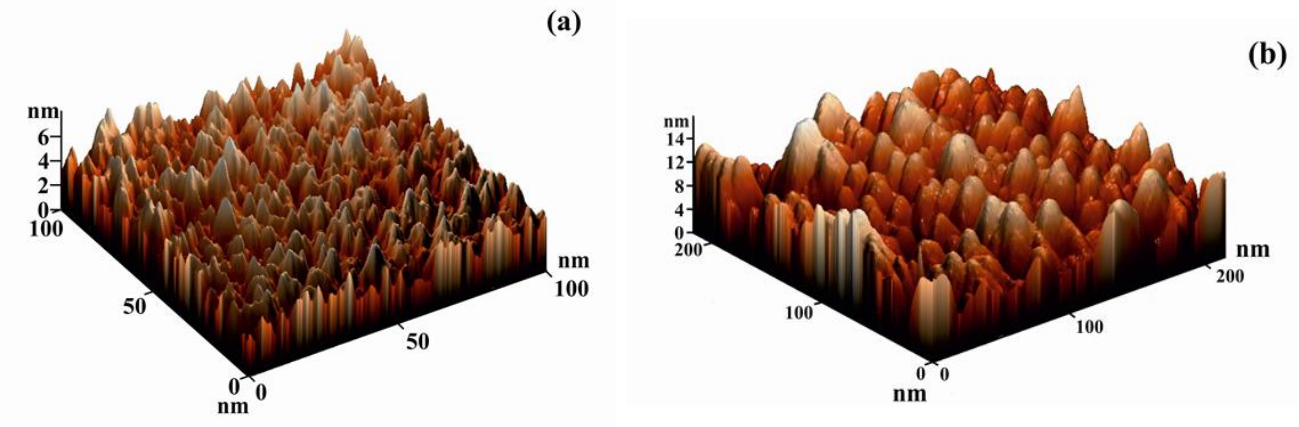


Рис. 1. AFM-изображения поверхности наноструктур Ni-C в зависимости от времени роста, s: (a) – 30 сек., (b) – 300 сек

Нами использовался индукционно-частотный метод, который позволяет напрямую измерять намагниченность насыщения 4πMS ферромагнитных образцов [2]. Измерение намагниченности насыщения полученных образцов Ni@C проводилось при комнатной температуре. На рисунке 2 видно, что пленки группы A с минимальным содержанием углерода проявляют ферромагнетизм даже при осаждении на холодную подложку. Это подтверждает вывод о том, что кластеры, осажденные на подложку при низкой концентрации углерода, имеют структуру типа «металлическое ядро/углеродная оболочка». С ростом температуры подложки размер никелевого ядра кластера увеличивается за счет диффузионных процессов и намагниченность насыщения 4πMS таких кристаллитов также увеличивается. Из рис. 2 видно, что 4πMS приближается к намагниченности объемного никеля, когда размер кристаллитов Ni достигает макроскопических значений при температуре подложки T_S~300°C.

В то же время пленки серий B и C, содержащие большее количество углерода, оказываются немагнитными при осаждении на относительно холодные подложки. Такие образцы демонстрируют ферромагнетизм только при осаждении непосредственно на горячую подложку. После возникновения ферромагнетизма величина намагниченности выходит на насыщение и остается неизменной до определенных значений температуры.

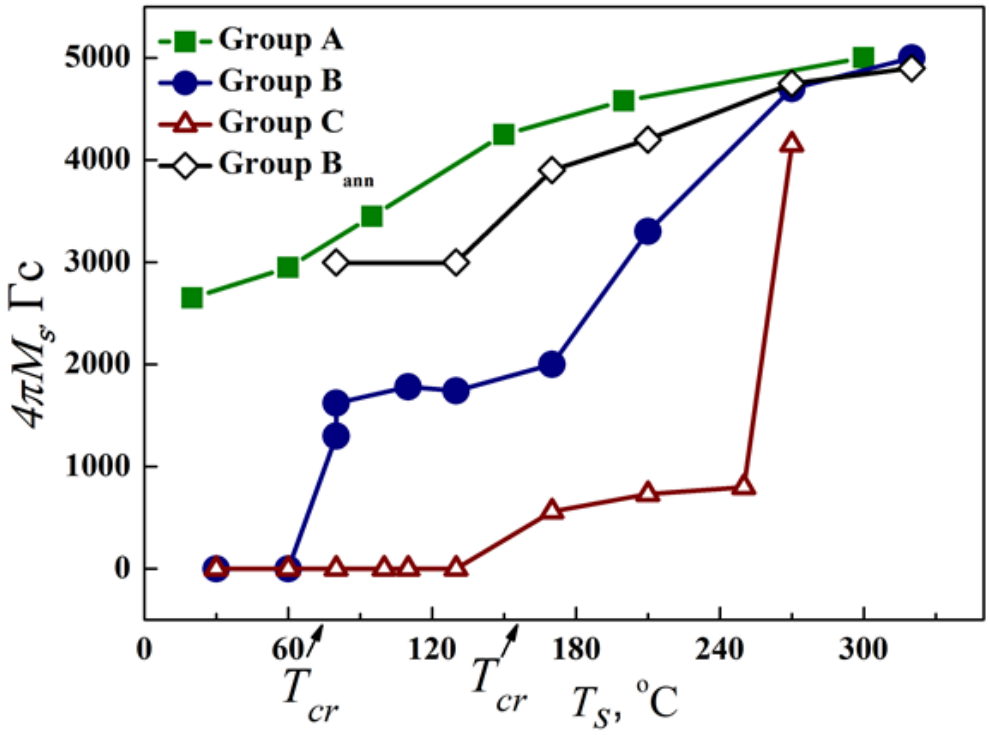


Рис. 2. Зависимость намагниченности насыщения 4πMS от температуры подложки T_S для пленок Ni@C групп A (■), B (●) и C (△), а также группы B после отжига

Заключение. Методом магнетронного распыления композитной никель-графитной мишени выращены наноструктурные гибридные Ni@C-плёнки. Атомная силовая микроскопия показала, что процессы зародышеобразования на поверхности подложки носят кластерный характер.

Показано, что образцы с низким содержанием углерода проявляют ферромагнитные свойства даже при осаждении на холодную подложку, тогда как в образцах с более высоким содержанием углерода ферромагнетизм проявляется только в условиях их роста при температурах выше некоторых характерных критических температур подложки.

Список литературы

1. Sunny, V. Synthesis and properties of highly stable nickel/carbon core/shell nanostructures / V.Sunny, D.S.Kumar, Ya.Yoshida, M.Makarewicz et al. // CARBON. – 2010. – V.48. – P. 1643–1651. – DOI: 10.1016/j.carbon.2010.01.006
2. Novikov, S.I. Magnetic properties of Ni@C nanocomposites / S.I.Novikov, A.S.Konev, M.A.Uymin, A.E.Ermakov, D.V.Privalova, V.V.Maykov // International journal of applied and fundamental research. – 2017. – №.12. – P. 247-251. – EDN: YMHHSU

УДК 533.922, 533.924, 539.234, 67.02

ДЕФОРМАЦИЯ СТЕНКИ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ ЗАМЕЩАЮЩИМИ АТОМАМИ АЗОТА

Шемченко Е.И., канд. физ.-мат. наук, ORCID 0000-0001- 9773-9394,
Токий Н.В., канд. физ.-мат. наук, ORCID 0000-0002-2965-6279
ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина», г. Донецк, РФ
nvt1976@mail.ru

Исследование новых свойств известных материалов, обусловленных изменением размерного фактора их структуры, позволяет решать актуальные технические задачи, которые невозможно было бы решить традиционными методами. В этой связи особый интерес представляют углеродные плёнки, легированные атомами редкоземельных металлов, сочетающих свойства углеродных наноматериалов и оптические свойства лантаноидов. [1–2]

Были получены наноструктурные углеродные плёнки, выращенные в атмосфере чистого азота, состоящие из массивов плотноупакованных УНТ. При исследовании плёнок методами электронной спектроскопии было обнаружено, что у части УНТ наблюдается ветвление по оси роста трубок, где из одной трубки получается пучок трубок (рис. 1), при чём, ветвление происходит примерно в середине УНТ, что отличается от обычно описываемых случаев.

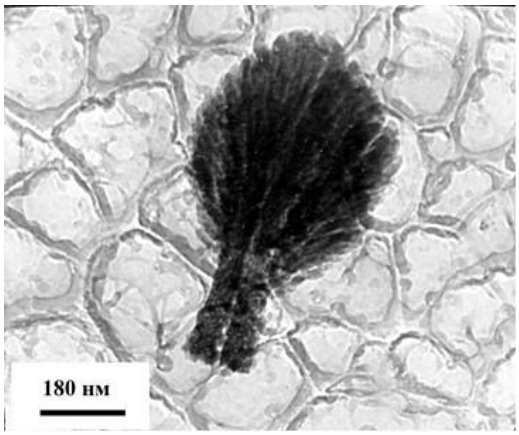


Рис. 1. Изображение ветвящихся УНТ, полученное методами просвечивающей электронной микроскопии

Такие нарушения структуры роста трубок объясняются обычно наличием топологических дефектов, возникающих за счет нарушения порядка формирования межатомных связей в гексагональной сетке графенового листа, и образованием многоугольников с числом сторон, отличным от шести.

Это могут быть собственные дефекты графеновой сетки, или, чаще всего, включение других атомов. Это ведет к изменению диаметра трубки, искривлению и изгибу.

При получении плёнок методом ионно-плазменного сораспыления композитной мишени [1-4], рост плёнок проходит в атмосфере чистого азота. Азот выполняет двойную роль – при распылении твёрдотельной мишени играет роль буферного газа, ионы которого вследствие ионного удара выбивают углеродные кластеры из мишени [1, 2]. Эти кластеры представляют собой участки графеновой плоскости, на краях которой находятся оборванные углеродные связи.

Логично предположить, учитывая вышеописанные процессы роста, что процесс ветвления УНТ может быть связан с дефектами в стенках трубки, в частности, с атомами замещающего азота, которые, нарушая топологию строения графеновой боковой стенки УНТ, деформируют стенки трубки. Такая деформация должна быть достаточно большой, чтобы была возможность формирования углеродной глобулы, которая будет играть роль каталитического зародыша УНТ [2, 5-7].

Для проверки этого предположения и качественной оценки размера возможной деформации, было проведено моделирование углеродной нанотрубки с примесью азота для различных вариантов замещения как одного, так и нескольких атомов углерода, вплоть до такого количества, которое вызовет механическое разрушение УНТ.

Для моделирования мы использовали программу «Avogadro». В качестве модели бралась одностенная углеродная нанотрубка с диаметром 0,678 нм и длиной 4 нм, состоящая из 570 атомов углерода. При

моделировании влияния замещающего азота на деформацию стенки УНТ один или несколько атомов углерода замещались атомами азота. На рисунке 2 приведены модели УНТ идеальной (а) и с разным количеством замещающих атомов азота (б- 1N, в- 6N , г-60N).

Было получено, что изменение длин межатомных связей C-N незначительно (~1 %) по отношению к диаметру УНТ (0.678 нм), или к размеру каталитического углеродного зародыша (~20 нм). Даже при гипотетическом варианте полного замещения атомов углерода по окружности трубки (40÷60 атомов азота) (рис. 2,г), изменение величины длины связи меньше, чем область углеродного зародыша.

Таким образом, прямое замещение атомов углерода атомами азота не должно приводить к ветвлению УНТ.

Учитывая выше приведённое моделирование, для обнаруженного ветвления УНТ, прямое замещение атомов углерода в стенках нанотрубок атомами азота, не является ключевым фактором для изменения топологии роста. Поэтому поиск причин данного эффекта требует дополнительных исследований процессов формирования УНТ в данных плёнках.

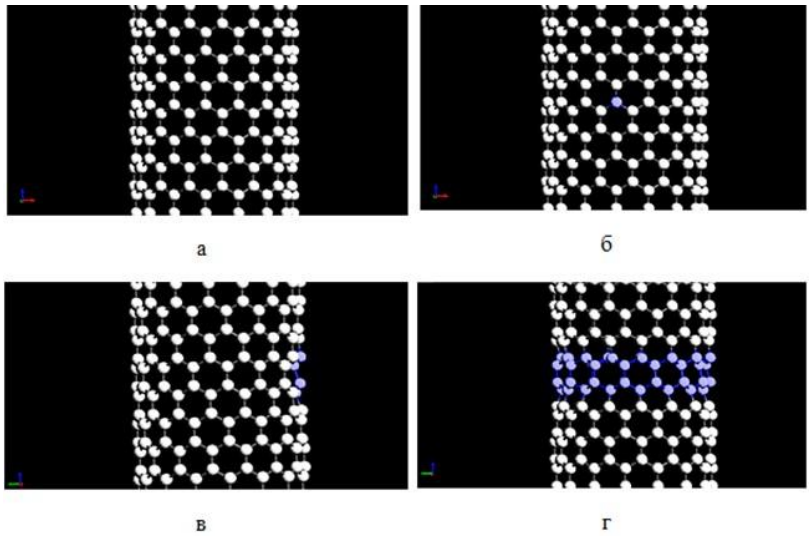


Рис. 2. Модели УНТ: а – идеальная, б – с одним замещающим атомом азота, в – с 6 замещающими атомами азота, г – с 60 замещающими атомами азота

Список литературы

1. Каштанов П.В. Магнетронная плазма и нанотехнология/ П.В. Каштанов, Б.М. Смирнов, Р. Хипплер // УФН. – 2007. – Т. 177, № 473 – С. 510. DOI: https://doi.org/10.3367/UFNr.0177.200705a.0473
2. Лихтенштейн И.Я. Особенности структуры пленок CNx:EuyOz, полученных с помощью магнетрона постоянного тока / И.Я. Лихтенштейн, Е.И. Шемченко, В.А. Глазунова // ФТВД. – 2020. – Т. 30, №2. – С. 81-87.
3. Кадомцев Б.Б. Коллективные явления в плазме/ Б.Б. Кадомцев. – Москва: Наука,. 1988. – 303 с. ISBN 5020141992, 9785020141995
4. Шемченко Е.И. Особенности формирования многослойных углеродных нанотрубок в пленках CNx:EuyOz /Е.И. Шемченко, А.А. Яковец, И.Я. Лихтенштейн // Вестник Луганского государственного университета имени Владимира Даля. – 2021. – №5 (47). – С. 42.

5. Небольсин В.А. Экспериментально исследованы условия образования углеродных нанотрубок (УНТ) при каталитическом пиролизе ацетилена. /В.А. Небольсин, А.Ю. Воробьёв// Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 168.
6. Небольсин В.А. Рост углеродных нанотрубок в процессе каталитического пиролиза углеводородов / В.А. Небольсин, А.Ю. Воробьев, М.Ю. Чайка // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2012. – Т. 8, №7-2. – С. 88.
7. Небольсин В.А. Новое понимание механизма роста нитевидных нанокристаллов пар → жидкая капля → кристалл / В.А. Небольсин, А.Ю. Воробьев, N. Swaikat // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 364.

УДК 615.849

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2

***Якименко М.Н.*[1,2], *Шевелёва А.В.*[1,2], *Беличко Д.Р.*[2],** канд. физ.-мат. наук,
***Волкова Г.К.*[2], *Малецкий А.В*[2,3].**
[1]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
[2]ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина», г. Донецк, РФ
[3]ММ НИО «Объединённый институт ядерных технологий», г. Дубна, РФ
nicksonn11@gmail.com

Керамики на основе диоксида циркония (ZrO_2) представляют особый интерес для исследователей ввиду высоких прочностных и трибологических свойств материала. Помимо существенных физико-механических свойств, отмечается наличие у материалов на основе оксида циркония высокой степени радиационной устойчивости, что позволяет рассматривать данный материал в приложениях, связанных с энергетической и аэрокосмической отраслями[1-3]. Помимо вышеуказанных преимуществ, для данного материала характерны относительно высокие значения диэлектрической проницаемости, что отражается в появлении на рынке, так называемых, LTCC плат на основе ZrO_2. Возможность синтеза в керамике субмикрокристаллической (наноразмерной) структуры определяет новые подходы в изучении данного материала. В связи с этим, целью настоящей работы создание керамических материалов на основе диоксида циркония, с размерами зёрен менее 1 мкм, исследование их физико-механических свойств, измерение диэлектрической проницаемости материалов, поиск зависимости вышеуказанных характеристик от давления, с которым создавались образцы.

Материалы. В данной работе исследовались нанопорошки состава ZrO_2 легированные оксидом иттрия Y_2O_3 (YSZ) в концентрации 3 % mol. и 8 % mol. и керамика на их основе. Исследуемые порошки получали

методом совместного химического осаждения из раствора солей и кристаллизовали на воздухе при T=1000°C в течение 2-х часов. Керамические образцы получали путём компактирования в условиях гидростатического давления (ВГД)=200, 300, 400, 500, 700 МПа и спекали на воздухе при T=1350°C, 4 часа. Для исследования нанопорошков и керамики использовались следующие методы: Рентгеноструктурный анализ, СЭМ, измерение физико-механических свойств, измерение диэлектрической проницаемости.

Результаты исследований

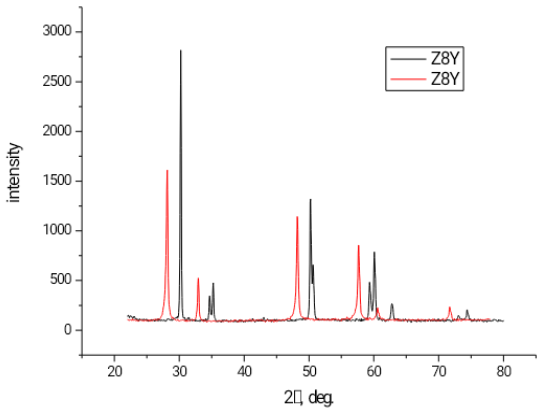


Рис. 1. Дифрактограммы Z3Y, 500 МРа и Z8Y, 500 МРа

Таблица

Размеры зёрен в исследуемых образцах

P, MPa	D_{Z3Y}, nm	D_{Z8Y}, nm
200	227	855
300	198	547
400	170	326
500	186	469
700	226	511

Как видно из рис. 1, образцы, легированные 3 mol.% Y_2O_3 имеют в своём составе 100 % тетрагональной фазы ZrO_2, в то время как легирование 8 % Y_2O_3 приводит к образованию полностью кубического материала.

Методом случайных секущих был определен размер зёрен в исследуемых керамических образцах (таблица).

Из таблицы видно, что в образцах легированных 3 mol.% Y_2O_3 размеры зёрен достигли наноразмерности, что являлось искомой задачей исследования, в то время как кубический диоксид циркония (Z8Y) имел существенно большие размеры зерен.

Из рис. 2 видно, что в материале Z3Y наблюдается немонотонная зависимость пористости и плотности от давления, в то время как, в материале Z8Y зависимость монотонно возрастающая.

На рис. 3. Заметно возрастание твердости от давления. Максимальное значение твердости для Z3Y достигает при давлении в 400 МРа и составляет 8,97 ГПа. Максимальное значение твердости для Z8Y достигает при давлении в 700 МРа и составляет 8,33 ГПа.

Расчёты диэлектрической проницаемости велись в нормальных условиях при комнатной температуре (≈300 K). На рис. 4 значения диэлектрической проницаемости лежат в пределах табличных значений для данного материала при данной температуре.

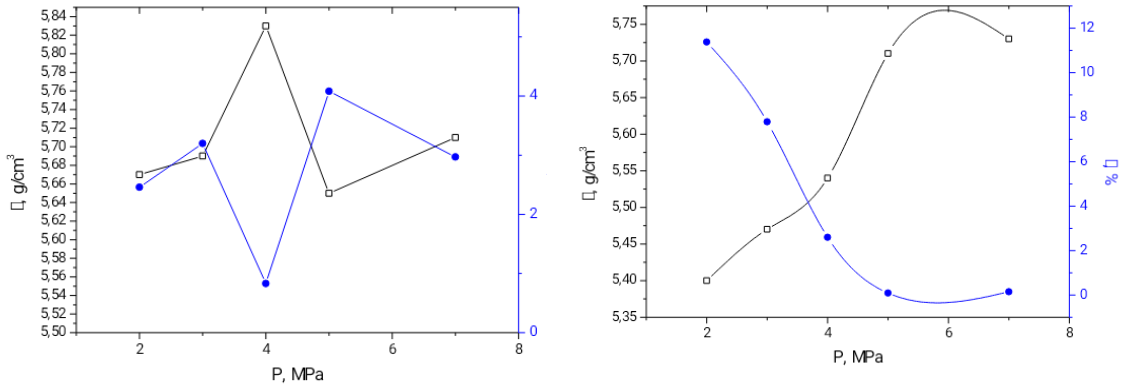


Рис. 2. Зависимость плотности и пористости от давления в материалах Z3Y (слева) и Z8Y (справа)

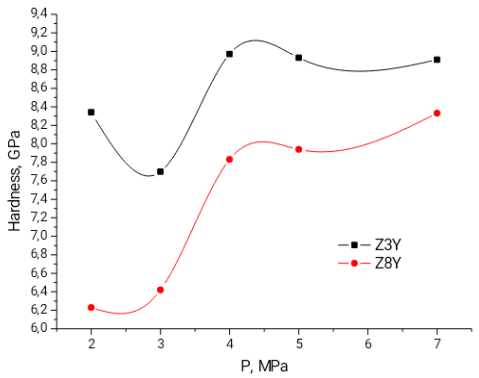


Рис. 3. Зависимость твердости от давления в материалах Z3Y и Z8Y

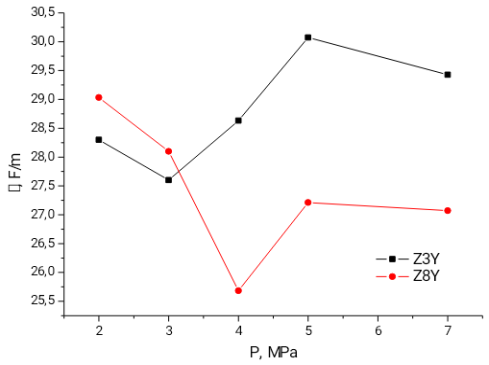


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости от давления в материалах Z3Y и Z8Y

Выводы. Были исследованы механические свойства диоксида циркония, легированного оксидом иттрия. Проведя анализ, можно выделить следующее: в материале ZrO_2 + 3% mol. Y_2O_3 наблюдается немонотонная зависимость твердости и плотности от давления на образцы, тогда как в материале ZrO_2 + 8% mol. Y_2O_3 зависимость монотонна. Диэлектрическая проницаемость каждого образца лежит в пределах табличных значений.

Список литературы

1. Беличко Д.Р. Влияние протонного облучения на структуру и свойства композитной керамики состава YSZ–SiO_2–Al_2O_3, /Д. Р. Беличко, Г. К. Волкова, А. В. Малецкий, Р. Ш. Исаев // Вопросы материаловедения. – 2024. – № 3(119). – DOI: 10.22349/1994-6716-2024-119-3-00-00
2. D. R. Belichko Influence of stabilized zirconium dioxide and high hydrostatic pressure on the kinetics of sintering nanopowders of metastable aluminum oxide / A.V. Maletskii, G.K. Volkova, D.R. Belichko // ceramics international https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.09.002
3. Малецкий А. В. Влияние $Y_3Al_5O_{12}$ на структурообразование и свойства керамики системы Al_2O_3–Y_2O_3 / А.В. Малецкий, Г.К. Волкова, Т.Е. Константинова и др. // Вопросы материаловедения. – 2024. – № 2 (118). – DOI: 10.22349/1994-6716-2024-118-2-33-45

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Аналитическая химия

УДК 543.37

РАЗРАБОТКА ТЕСТ-СИСТЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ВОДЕ

Аввакумова М.А., Ященко Н.Н., канд. хим. наук
ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова»,
г. Чебоксары, РФ
avvakumova_2002@mail.ru

Введение. Содержание кислорода в воде – это важный параметр при оценке качества воды из-за его влияния на организмы, которые обитают в водоеме. Слишком высокий или слишком низкий уровень растворенного кислорода (РК) может нанести вред водной флоре и фауне и повлиять на качество воды.

Целью данной работы является разработка тест-системы для определения РК в воде.

Основная часть. Для определения РК существует множество различных методов, включая различные их модификации. На данный момент используют химические, оптические, электрохимические и хроматографические методы.

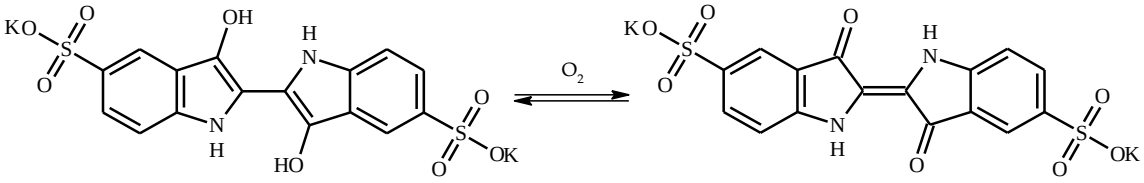
К химическим методам относится йодометрическое титрование (определение по Винклеру), которое основано на окислении РК в щелочной среде Mn (II) до Mn (IV) и способности последнего в кислой среде выделять из KI свободный I_2, эквивалентный количеству РК [1]. Во многих методах за основу берется именно этот метод. К оптическим методам относятся визуально-колориметрический (с метиленовым голубым) [1], колориметрические (с индигокармином, сафранином Т) [1], люминесцентные (оптические датчики) [2], спектрофотометрический (с красителем азур 1) [3]. К электрохимическим − кулонометрия [4] и метод капиллярного электрофореза [5]. Также используют метод газовой хроматографии [6].

Вышеперечисленные методы выполняются в лабораторных условиях, но кислород относится к таким показателям, который необходимо определять на месте отбора пробы. Для этого применяется полевой анализ, в котором для определения удобно использовать тест-системы.

Тест-системы – это простые, дешевые и портативные аналитические средства, представляющие из себя экспрессные методики для обнаружения

и определения веществ. Тест-методы основаны на аналитических реакциях, обеспечивающие визуальный измеряемый эффект, например, окраска раствора или бумаги [7].

За основу была взята методика ОСТ [1]. Для определения использовали имитирующую шкалу, которую получали путем смешивания трех солей: $FeCl_3$, $CoCl_2$, $CuSO_4$. Шкала начинается с желтого цвета с переходом в фиолетовый через розовый цвет. Каждый цвет соответствует концентрации РК в пробе. В основе метода лежит реакция в щелочной среде:



Получившийся цвет раствора пробы сравнивали со стандартной шкалой, по которой судили о содержании кислорода в воде.

Для определения было испробовано 2 вида тест-форм: полоски и таблетки.

Для изготовления тест-полосок использовали фильтровальную бумагу с высокой плотностью (ГОСТ 12026-76) размером 0,5 см × 5 см. Реагент закрепляли на носителе методом физической иммобилизации. Полоски замачивали в глицериновом или водном растворе индигокармина. При использовании глицеринового раствора реагент недостаточно прочно закреплялся на носителе и частично смывался при погружении полоски в анализируемый раствор. Итоговый цвет тест-полоски был очень слабым, и при положительной пробе было невозможно зафиксировать результат. Иммобилизация реагента из водного раствора на бумажных тест-полосках прошла успешно, полученные тест-полоски имели синюю окраску, устойчивую в течение длительного времени. При погружении готовых тест-полосок в исследуемый раствор цвет менялся на розово-фиолетовый, при долгом контакте с водой реагент смывался с носителя, тест-полоска обесцвечивалась.

Таким образом, использование способов физической иммобилизации индигокармина на фильтровальной бумаге при создании индикаторных тест-полосок для определения РК в воде является неэффективным, так как реагент смывается с поверхности носителя.

Наиболее перспективной тест-формой для определения РК является таблетированная форма, при контакте которой с анализируемым раствором происходит ее полное растворение и определение проводят по окраске полученного раствора. Для создания таблеток была разработана рецептура однородного порошка, состоящего из индигокармина, глюкозы и индифферентной соли. Получившаяся таблетка весила 0,4 г с диаметром 0,7 см, хорошо растворялась в воде, давая синюю окраску раствора. При добавлении щелочи индигокармин переходил в лейкоформу и получался

цвет раствора, который возможно было зафиксировать для сравнения с цветом из шкалы стандартов.

Тест-метод был испробован на различных природных объектах и сравнен со стандартной методикой – титрование по Винклеру. Результаты представлены в таблице.

Таблица

Содержание РК в природных объектах Чувашии (ЧР) и Нижегородской области (НО)

Объект	Содержание РК, мг/л		
	по методу Винклера		тест-метод
	$\pm \Delta x$	S_r	
р. Сура (ЧР)	8,83 $\pm$ 0,2	2,27 %	8
пруд Мирский (ЧР)	7,79 $\pm$ 0,2	2,57 %	6
р. Семьянка (НО)	6,38 $\pm$ 0,3	4,70 %	6
р. Чугунка (НО)	6,27 $\pm$ 0,27	4,31 %	6
р. Выла (ЧР)	6,06 $\pm$ 0,12	1,98%	6

При использовании тест-методов допускается относительная ошибка до 30 %, поэтому небольшие расхождения в полученных результатах можно считать незначительными. Разработанная тест-методика является экспрессной. На одно тест-определение затрачивается не более 2-3 мин, а полученные результаты хорошо воспроизводятся.

Заключение. Таким образом, разработанный тест-метод можно рекомендовать для оперативного контроля содержания РК в водных объектах в полевых условиях. При выявлении проб воды с завышенным или заниженным содержанием РК необходимо проводить более тщательные исследования в условиях стационарной лаборатории.

Список литературы

1. ОСТ 34-70-953.23-92 Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения кислорода: Отраслевой стандарт: утвержден и введен в действие приказом Минтопэнерго РФ от 30.11.92 № 189а: дата введения 1993-07-01, 1993. – Текст: непостредственный.
2. Trettnak W. Optical oxygen sensor instrumentation based on the detection of luminescence lifetime / W. Trettnak, C. Kolle, F. Reininger, C. Dolezal, P. O'Leary, R. A. Binot // Advances in Space Research. – 1998. – Vol. 22. – P. 1465–1474. – DOI 10.1016/s0273-1177(98)00219-1.
3. Narayana B. Spectrophotometric determination of dissolved oxygen in water / B. Narayana, M. Mendalin, T. Cherian, P. Chand // Indian Journal of Chemical Technology. – 2005. – vol. 12. – P. 593–595.
4. Гурская А. В. Кулонометрическое определение кислорода. Теория и практика / А. В. Гурская, С. С. Ермаков // Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика. Химия. – 2014. – С. 94-102.
5. Razee S. Application of capillary electrophoresis for the determination of dissolved gases in water samples I. Determination of dissolved oxygen / S. Razee, A. Tamura, S. Emara, T. Masujima // Analytica Chimica Acta. – 1997. – Vol. 356. – P. 1-6. – DOI 10.1016/S0003-2670(97)00267-5.

6. Zhang S. A simple high-throughput headspace gas chromatographic method for the determination of dissolved oxygen in aqueous samples / S. Zhang, R. Jiang, N. Yun, R. Peng, X.Chai // Journal of Chromatography A. – 2019. – Vol. 1608. – DOI 10.1016/j.chroma.2019.460399.
7. Золотов Ю. А. Химические тест-методы анализа / Ю. А. Золотов, В. М. Михайлович, В. Г. Амелин. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.

УДК 543.422.3

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ Г. ДОНЕЦКА, ЗАГРЯЗНЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ БОЕВЫХ ДЕЙСТВИЙ

Добрыдин А.В., ORCID 0009-0005-9660-1744,
Шама М.А., ORCID 0009-0009-7291-2117,
Портянов М.О., ORCID 0009-0008-9268-2059
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
av_dobrydin@mail.ru

Введение. Проблема загрязнения природных систем токсичными компонентами техногенного происхождения, в том числе, тяжелыми металлами, приобретает все большую актуальность как при планировании, так и при осуществлении любых мероприятий по природопользованию, охране природы и обеспечению экологической безопасности. Почва является незаменимым, исчерпаемым, относительно возобновимым природным ресурсом, требующим бережного отношения. Вследствие высокой токсичности соединений тяжёлых металлов и их способности к накоплению, возможности миграции, проблема локального загрязнения почв в местах ведения боевых действий является актуальной задачей химического мониторинга.

Цель работы – определение валового содержания Ni(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), $Cr_{общ}$ в пробах почв, отобранных из воронок после попадания артиллерийских снарядов в жилой черте г. Донецка.

Основная часть. В условиях увеличения антропогенной нагрузки на экосистему, особое внимание уделяется качеству почв, особенно в зонах, пострадавших от боевых действий. Атомно-абсорбционное определение тяжёлых металлов в почвах города Донецка является одним из ключевых методов для оценки загрязнённости территории вследствие оснащённости экологических лабораторий региона соответствующим оборудованием.

Боевые действия, которые происходят в Донбассе уже 11 год, оказывают разрушительное воздействие на окружающую среду, в том числе на почву. В результате взрывов, пожаров и использования военной техники происходит загрязнение почвы различными токсичными веществами, в том числе тяжёлыми металлами. Тяжёлые металлы, такие

как свинец (Pb), кадмий (Cd), медь (Cu), цинк (Zn), никель (Ni) и хром (Cr), обладают высокой токсичностью и могут накапливаться в организмах живых существ, вызывая различные заболевания.

Для исследования были отобраны 8 проб почвы непосредственно из воронок после попадания артиллерийских снарядов в двух районах города Донецка. Координаты отбора проб и вид вооружения по открытым данным СЦКК приведены в таблице 1.

Таблица 1

Координаты отбора проб и вид вооружения

Номер п/п	Координаты отбора проб почвы	Вид вооружения (из открытых источников по данным СЦКК [2])
1	48°01'40.0»N37°45'15.0»E	РСЗО 9К57 Ураган
2	48°01'37.2»N37°45'21.9»E	155-мм гаубица М777
3	48°01'44.5»N37°45'21.0»E	155-мм гаубица М777
4	48°01'37.5»N37°45'32.3»E	155-мм САУ CAESAR
5	48°01'27.6»N37°45'22.0»E	155-мм САУ CAESAR
6	48°01'43.4»N37°45'13.6»E	155-мм гаубица М777
7	48°03'01.3»N37°46'42.8»E	РСЗО MARS 2
8	48°01'34.1»N37°44'42.9»E	155-мм САУ Paladin

Пробы были взяты с глубины 0–30 см в соответствии с [1]. Пробы растворяли в смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1. Полученные растворы фильтровали и доводили до 100 мл дистиллированной водой. В растворах определяли содержание тяжёлых металлов электротермическим атомно-абсорбционным методом на атомно-абсорбционном спектрометре Сатурн-3 (однолучевая система с дейтериевым корректором неселективного поглощения). Интегральную интенсивность сигнала регистрировали с помощью модуля связи, сопряжённого с персональным компьютером. Использовали графитовые трубки с пиролитическим покрытием. Аликвоты объёмом 20 мкл анализируемых растворов дозировали с использованием блока автоматической подачи проб. Точность дозирования составляла ±0,1 %. Типичная программа нагрева графитового атомизатора на спектрофотометре Сатурн-3 включала стадию сушки, стадию пиролиза и стадию атомизации. Для каждого элемента прибор настраивали на соответствующую резонансную линию, согласно руководству по эксплуатации. На стадии атомизации отключали поток инертного газа во внутренней полости печи (режим «газ-стоп»). Все исследования выполнены на поверенном оборудовании.

Результаты определения тяжёлых металлов в исследуемых образцах почвы и ПДК приведены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 видно, что во всех восьми пробах наблюдается превышение содержания общего хрома в среднем 2,7 ПДК. В пробе №4 наблюдается значительное превышение содержания свинца 7,2 ПДК, а в

пробах №5 и №6 содержание свинца очень близко к ПДК. Содержание никеля, кадмия и меди значительно ниже ПДК.

Таблица 2

Результаты определения и ПДК тяжёлых металлов в почве, мг/кг

Номер п/п	Ni(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	$Cr_{общ.}$
1	6,50±0,09	0,048±0,001	10,7±0,1	0,31±0,01	16,1±0,1
2	2,30±0,08	0,067±0,001	1,9±0,2	0,52±0,01	15,8±0,1
3	3,30±0,08	0,017±0,001	4,1±0,2	2,20±0,09	15,8±0,1
4	5,50±0,08	0,090±0,001	216,7±0,2	5,20±0,09	16,6±0,1
5	5,20±0,07	0,073±0,002	26,5±0,1	2,4±0,1	15,8±0,1
6	13,20±0,05	0,028±0,002	29,2±0,1	2,8±0,1	16,2±0,1
7	3,20±0,05	0,033±0,002	17,2±0,1	0,31±0,01	16,2±0,1
8	2,60±0,04	0,041±0,001	18,5±0,1	2,1±0,1	15,8±0,1
ПДК [3]	85	5	30	55	6

Заключение. Результаты исследования подтверждают высокий уровень загрязнения почвы, отобранной из воронок после попадания артиллерийских снарядов в жилой черте города Донецка. Наблюдаются значительные превышения ПДК по свинцу и хрому общему. Это связано с последствиями боевых действий, которые привели к выбросу токсичных веществ в окружающую среду. Загрязнение почвы представляет угрозу для здоровья населения, так как возможна миграция тяжёлых металлов в пищевые продукты и воду.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 124012400348-9).*

Список литературы

1. ГОСТ 17.4.4.02-2017 Межгосударственный стандарт охрана природы почвы методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа = Nature protection. Soils. Methods for sampling and preparation of soil for chemical, bacteriological, helmintological analysis.: Межгосударственный стандарт: издание официальное: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17 апреля 2018 г. N 202-ст: введен впервые: дата введения 2019-01-01/ Ассоциацией «Некоммерческое партнерство Координационно-информационный центр государств – участников СНГ по сближению регуляторных практик» (Ассоциация «НП КИЦ СНГ»). – Москва: Стандартинформ, 2019. –14 с. – Текст: непосредственный.
2. СЦКК: Совместный центр контроля и координации вопросов, связанных с военными преступлениями Украины: [сайт]. – Донецк, 2022 – URL: http://sckk.info (дата обращения: 20.08.2024). – Текст: электронный.
3. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы 2.1.7.2041-06. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. – 15 с.

УДК 543.422.3:546.45

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ И ПОДВИЖНОЙ ФОРМЫ БЕРИЛЛИЯ В ПОЧВАХ В ЗОНЕ АРТИЛЛЕРИЙСКОГО ОБСТРЕЛА

Добрыдин А.В., ORCID 0009-0005-9660-1744,
Шама М.А., ORCID 0009-0009-7291-2117,
Портянов М.О., ORCID 0009-0008-9268-2059
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
av_dobrydin@mail.ru

Введение. Наличие бериллия в почвах и водах Донецкого региона обусловлено рядом факторов, а именно природным фоном (угли и породы, сопутствующие им), а также техногенными загрязнениями (зола от сжигания углей, отходы цветной металлургии). В течение последних десяти лет к техногенным загрязнениям присоединились факторы, связанные с продолжительными боевыми действиями в регионе. Артиллерийские снаряды и ракеты в своём составе содержат части, содержащие бериллий. В результате подрыва такого вооружения возможно загрязнение окружающей среды соединениями бериллия. Ряд исследователей отмечают высокую подвижность растворимых форм бериллия в природных системах вследствие высокой комплексообразующей способности катиона данного элемента [1-3]. Поэтому при прохождении через загрязнённые бериллием участки почв поверхностных и дождевых вод возможен переход комплексных соединений бериллия в раствор, что приводит к миграции элемента в водоёмы. В связи с этим актуальным становится изучение подвижных форм бериллия в почвах региона.

Цель работы – определение валового содержания и подвижной растворимой в 0,1 М соляной кислоте формы Be(II) в пробах почв, отобранных в зоне артиллерийских обстрелов в жилой черте г. Донецк. Оценка возможного загрязнения почв и вод водоёмов соединениями бериллия.

Основная часть. Отбор проб проводили по методике, описанной в [4]**.** Для определения валового содержания пробы растворяли в смеси соляной и азотной кислот, смешанных в соотношении 1:3. Подвижную растворимую в 0,1 М соляной кислоте определяли следующим образом: навеску образца почвы помещали в коническую колбу и приливали точно отмеренный объём 0,1 М HCI и встряхивали на механическом встряхивателе АВУ-6с с количеством оборотов, равным 150 в течение часа. Полученные суспензии фильтровали через складчатые сухие фильтры, отбрасывая первые порции фильтрата. В растворах определяли содержание бериллия электротермическим атомно-абсорбционным методом на атомно-абсорбционном спектрометре Сатурн-3. Регистрацию сигнала проводили с

помощью модуля связи, сопряжённого с персональным компьютером. Использовали графитовые печи с пиролитическим покрытием. Анализируемые растворы дозировали с использованием блока автоматической подачи проб. Точность дозирования составляла ± 0,1%. В качестве защитного газа использовали аргон квалификации «Высший сорт». Условия определения бериллия были следующими: длинна волны составляла 234,9 нм; ширина щели – 0,2 нм; сила тока на лампе с полым катодом (ЛСП) – 15 мА; сушка проводилась при температуре 80 °С в течении 15 с; пиролиз проводили при температуре 600 °С в течении 15 с; атомизация при температуре 2500 °С в течении 5 с. Для повышения чувствительности определения на стадии атомизации отключали подачу аргона сквозь внутреннюю полость графитовой печи. Исследования выполнены на поверенном оборудовании. Результаты определения бериллия в исследуемых образцах приведены в таблице.

Таблица

Результаты определения валового содержания и растворимой формы бериллия в почвах обстреливаемых районов г. Донецка

Номер пробы п/п	$C_В$ Валовое содержание бериллия в почве, мг/кг n=5; P=0,95	S_r	$C_{ПФ}$ Содержание растворимой подвижной формы бериллия в 0,1 М HCl, мг/кг	Концентрация бериллия в 0,1 М растворе HCl после извлечения подвижной формы 10^{-4} мг/л	Массовая доля перешедшей в 0,1 М раствор HCl подвижной формы бериллия, % $\frac{C_{ПФ}}{C_В} \cdot 100\%$
1	0,16±0,01	0,11	0,011	5	6,9
2	0,13±0,01	0,11	0,014	7	11
3	0,091±0,009	0,10	0,006	3	6,6
4	0,030±0,005	0,11	0,009	4	30
5	0,035±0,004	0,11	0,012	6	34
6	0,023±0,002	0,10	0,010	5	43
7	0,024±0,003	0,11	0,012	6	50
8	0,15±0,02	0,10	0,011	5	7,3

Из данных таблицы видно, что во всех восьми пробах не наблюдается превышение ПДК валового содержания бериллия в почве обстреливаемых районов так как, согласно данным [5] ПДК валового содержания бериллия в почве составляет 1 мг/кг. При определении содержания подвижной растворимой в 0,1 М HCl формы бериллия установлено, что исследуемые пробы содержат бериллий в виде соединений разной природы, так как 0,1 М HCl извлекает бериллий в широком диапазоне от 7 до 50 %. Обращают на себя внимание концентрации бериллия в 0,1 М растворе HCl после извлечения подвижной формы, которые находятся в диапазоне (3–7) · 10^{-4} мг/л и превышают ПДК бериллия для воды ($2 \cdot 10^{-4}$ мг/л) от 1,5 до 3,5 раз. При непрекращающихся

боевых действиях могут быть созданы такие условия, при которых связанный бериллий из почвы может переходить в раствор и загрязнять водоёмы региона соединениями бериллия.

Заключение. Показана возможность перехода бериллия из почв, отобранных в обстреливаемых районах г. Донецка в растворимую подвижную форму. Установлено, что даже при уровне загрязнения почв значительно ниже ПДК, подвижная растворимая форма может достигать концентраций, превышающих в 3,5 раза ПДК бериллия в воде. Загрязнение почвы соединениями бериллия может представлять угрозу для здоровья населения, так как бериллий обладает общетоксическими и канцерогенными свойствами.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 124012400348-9).*

Список литературы

1. Рудомёткина, Т.Ф. Фотометрическое и сорбционно-фотометрическое определение бериллия в природных объектах/ Т.Ф Рудомёткина, В.М Иванов // Вестн. Моск. Университета. – Москва, 2014. – №6. – С. 321-326. – ISBN 0579-9384.
2. Стунжас, А.А. Комплексные карбонатные, фторкарбонатные соединения бериллия и их роль при миграции бериллия в природных водах / А.А. Стунжас, И.Н. Говоров – Геохимия. – 1981. – №4. – С. 517-523.
3. Бериллий. Токсикология, гигиена, профилактика, диагностика и лечение бериллиевых поражений: Справочник/ Кейзер С.А., Авдюхина А.А., Алексеева О.Г. и др.: Под ред. Ф.И. Бурназяна. – М.: Атомиздат, 1980. – 115 с.
4. ГОСТ 17.4.4.02-2017 Межгосударственный стандарт охрана природы почвы методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа = Nature protection. Soils. Methods for sampling and preparation of soil for chemical, bacteriological, helmintological analysis.: Межгосударственный стандарт: издание официальное: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17 апреля 2018 г. N 202-ст: введен впервые : дата введения 2019-01-01 / Ассоциацией «Некоммерческое партнерство Координационно-информационный центр государств – участников СНГ по сближению регуляторных практик» (Ассоциация «НП КИЦ СНГ») – Москва: Стандартинформ, 2019 – 14 с. – Текст: непосредственный.
5. ГН 2.1.7.3297-15 Гигиенический норматив. Предельно допустимая концентрация (ПДК) оксида бериллия в почве населенных мест и сельскохозяйственных угодий: утвержден Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 27.08.2015: введен 09.09.2015. – Москва, 2015. – 3 с.

УДК 543.613

НОВЫЙ МОБИЛЬНЫЙ «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС» ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗАПАХА И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ КОНСТРУИРОВАНИИ, ПРОИЗВОДСТВЕ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ИННОВАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Дроздова Е.В., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-0027-6598,
Кучменко Т.А., канд. хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-7812-9195
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий, факультет экологии и химической технологии», г. Воронеж, РФ
DEvrn13@mail.ru

Введение. Легколетучие органические соединения (ЛОС) существенно влияют на экологическое состояние как близкой, так и удаленной от человека зоны, различаются по частоте воздействия на организм: от ежедневного (воздух помещений), периодического (полимеры и другие синтетические продукты) до редкого (объекты гидросферы). За последние 20 лет, в связи с большим распространение полимерных материалов в жизни человека, увеличилось содержание антропогенных загрязнителей в воздухе помещений и увеличилась экологическая нагрузка как на человека, так и на окружающую среду в целом [1].

Актуально расширение обязательных параметров мониторинга для оценки состояния объектов окружающей среды, воздуха замкнутых помещений, повышение экспрессности получения информации. Необходимы изменение и корректировка не только нормативных документов (ГОСТы, Гигиенические нормативы, Технические регламенты), и разработка новых способов, средств экологического мониторинга универсального назначения, предназначенных как для специалистов, так и для широких слоев населения. Перспективными в этом направлении являются измерительные средства на основе сенсоров различных видов от датчиков до приборов периодического действия и использования [2].

Цель работы – разработка мобильного комплекса на основе одного или нескольких разноселективных пьезосенсоров (электронный/ искусственный нос) для высокочувствительного (ppb, ppm) определения как единичных легколетучих соединений, выделяемых полимерами, композитами и материалами на их основе, так и оцифровки потребительского свойства этих изделий – запаха. Аналитические характеристики пьезосенсоров позволят без пробоотбора и пробоподготовки селективно, быстро и просто получить информацию об экологической безопасности, механизма, степени деструкции и изменении при конструировании свойств новых материалов.

Основная часть. Большинство пакетов с подписью «биоразлагаемый» – это пакеты из оксо-биоразлагаемого пластика. Это

традиционные полимеры (например, полиэтилен низкого давления), в которые внедрены добавки (например – d_2w, содержащая соли переходных металлов), ускоряющие окисление и распад материала под воздействием ультрафиолета и/или тепла и кислорода. В природе оксоразлагаемые полимеры, распавшись на фрагменты пластика, требуют намного больше времени для естественного биоразложения. При этом окружающая среда загрязняется микропластиком, который из-за своих размеров способен мигрировать по пищевой цепи и в итоге оказаться на наших тарелках [3].

На сегодняшний день пластик любой модификации широко используется не только в упаковочной отрасли, но также в отраслях, где обойтись без него просто невозможно, например в медицине, строительстве, автомобильной индустрии.

Поэтому целесообразен поиск технических решений по:

– их переработке;

– подбору новых рецептур для полимерных композиций с наименьшей экологической нагрузкой на окружающую среду и человека (необходимо использовать сырье и добавки, имеющие токсикологическую характеристику и ПДК, отдавая предпочтение менее токсичным);

– контролю качества полимерных композиций и изделий из них на стадии производства.

Согласно СанПиН 2.1.2.729-99 Полимерные и полимерсодержащие строительные материалы, изделия и конструкции [4] сформулированы гигиенические требования безопасности; полимерные строительные материалы не должны:

– создавать в помещении специфического запаха, превышающею допустимую норму, к моменту ввода зданий в эксплуатацию.

– выделять в окружающую среду летучие вещества в таких количествах, которые могут оказывать прямое или косвенное неблагоприятное действие на организм человека (с учетом совместного действия всех выделяющихся веществ).

Наиболее жесткие гигиенические требования безопасности прописаны для пластика, контактирующего с пищевыми продуктами, а также которые применяются для изготовления детских игрушек и предметов бытовых нужд (ГН).

Наиболее эффективным для этих целей является применение мобильных систем на основе химических газовых сенсоров с методологией «электронный нос», поскольку использование для контроля качества, безопасности и вида полимеров газовой хроматографии и масс-спектрометрии в условиях небольших производств и в быту невозможно из-за высокой стоимости и сложности оборудования, необходимости высококвалифицированного персонала. Создание комплекса, включающего «электронный нос» со специфическим набором измерительных элементов для детектирования веществ-маркеров различных видов пластиков возможно в настоящее время, так как имеются

базовые модели данного оборудования и проведен комплекс исследований по составлению банка данных о веществах, которые диффундируют из различных видов полимерных композиций и изделий из них, а также с учетом условий их эксплуатации [5].

Практическое использование разрабатываемого комплекса:

1. Существенное снижение экономических затрат без потери, а в ряде случаев с увеличением информативности, при разработке новых видов полимерных композиций.

2. Подбор рецептуры для производства различных «биоразлагаемых» композиций и нанокомпозитов с минимальным вредом для окружающей среды в процессе их деструкции, что заведомо снижает экологическую нагрузку.

3. Инструментальная, объективная оценка соединений, формирующих запах, с интерпретацией полученных данных, принятых в органолептическом анализе при гигиенической оценке изделий из полимеров.

Заключение. Новый прибор и методика анализа полимерных материалов любой природы в лабораторных и внелабораторных условиях позволяет сформировать новый вид экологической экспертизы, что поможет населению защититься от недобросовестных производителей полимерных изделий, а также сформировать новый вид неразрушающей экспертизы в режиме «на месте».

Список литературы

1. Евтюгин Г.А. Проблемы безопасности среды обитания человека. Часть 1 – безопасность жилища: учеб. пособие / Г.А. Евтюгин, Г.К. Будников, Е.Е. Стойкова – Казань, Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, 2007. – 51 с.
2. Identification of plastic toys contaminated with volatile organic compounds using QCM gas sensor array // E. Oleneva, T. Kuchmenko, E. Drozdova, A. Legina, D. Kirsanova. Talanta, Volume 211, 1 May 2020. – DOI: 10.1016/j.talanta.2019.120701.
3. Оценка степени деструкции пленок из оксобиоразлагаемого полиэтилена под действием УФ-излучения по информации «электронного носа»// Кучменко Т.А., Корчагин В.И., Дроздова Е.В., Ерофеева Н.В., Протасов А.В. Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2017. – Т. 58, № 5. – С. 240–249. – EDN: YQPSSX. – DOI: 10.3103/S0027131417050054.
4. Полимерные и полимерсодержащие строительные материалы, изделия и конструкции. Гигиенические требования безопасности: Санитарные правила и нормы. СанПиН 2.1.2.729-99. – ISBN 5-7508-0147-О.
5. Дроздова Е.В. Определение органических легколетучих токсикантов массивом пьезосенсоров для оценки безопасности полимерных материалов: дис. канд. хим. наук: 02.00.02.Воронеж, 2016. – 263 с. – EDN: PGTBPG.

УДК 543. 64

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ЛОС ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В БИОПРОБЕ БЕЗ РАЗДЕЛЕНИЯ

***Жданкина А.В.*[1],**
***Кучменко Т.А.*[1],** д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-7812-9195,
***Менжулина Д.А.*[2],** ORCID 0000-0001-7812-9195
[1]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, РФ
[2]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко», г. Воронеж, РФ
zhdankinaal@yandex.ru

Введение. Традиционно высокие содержания летучих органических соединений (ЛОС) связывают с выбросами, а их мониторинг – с задачами экологии. Между тем, большое количество ЛОС содержится в ряде биопроб, таких, как пот, кал, моча, относящимся к приоритетно анализируемым в лабораторно-клинической практике.

Наиболее агрессивной биопробой, содержащей большой набор ЛОС, концентрации которых достаточно высоки в независимости от состояния микрофлоры, является кал – продукт глубокой переработки пищи в кишечнике. Изменение состава ЛОС в биопробе, появление / исчезновение той или иной группы ЛОС являются важной диагностической информацией. Наиболее нестабилен состав ЛОС в кале детей грудного возраста, который может значительно варьироваться в течение всего срока формирования кишечника [1]. Контроль над содержанием ЛОС в кале может дать важную диагностическую информацию на ранних этапах развития ребенка. На данный момент для детектирования ЛОС в кале применяют такие методы как, газовая хроматография и масс-спектрометрия. Данные методы имеют ряд существенных недостатков: длительность, необходимость использования специализированного лабораторного оборудования, трудоемкость пробоподготовки, высокая стоимость. Следовательно, для быстрого определения состава ЛОС в кале в диагностических целях требуется разработка нового, точного, экспрессного способа анализа с применением портативного газоанализатора.

Цель исследования. Оценить возможность применения односенсорного газоанализатора на основе пьезосенсора для детектирования ключевых ЛОС в кале младенцев на грудном вскармливании.

Основная часть. В качестве тест-веществ для анализа ЛОС в биопробе выбраны соединения, присутствующие в кале взрослых и детей неонатального периода, не имеющих заболеваний: этанол, уксусная кислота, молочная кислота, ацетон, этаналь, пропаналь, вода; а также вещества, отсутствующие в кале здорового человека – бутанол-1, бутанол-

2 [1]. Измерения выделяющейся из биопробы определенной массы ЛОС проводили на газовом анализаторе «BioScan» на основе одного пьезосенсора. Изучены два активных слоя трансдьюсера – гидроксиапатит (ГА), и квантовые точки сульфида кадмия в хитозановой оболочке с модификацией родамином 6Ж (КТ/CdS с R6G). Препараты исследуемых тест-веществ классификации х.ч. объемом 5 мкл наносили на стеклянную подложку непосредственно перед измерением и накрывали корпусом ячейки детектирования встык. Пары от индивидуальных аналитов поступали в околосенсорное пространство в течение 60 с. Установлено, что форма полных аналитических откликов сенсорами с разными модификаторами значительно различаются в парах одних и тех же аналитов (рис. 1).



Рис. 1. Аналитические отклики сенсоров с ГА (а) и КТ/ CdS с R6G (б) в парах воды

Основной аналитической информацией для детектирования ЛОС являются значения максимального отклика сенсора (табл.1).

Таблица 1

Максимальные отклики пьезосенсоров с ГА и КТ/CdS с R6G в насыщенных парах ЛОС, n=3, p=0.95

Модификаторы ПКР	КТ/ CdS с R6G		ГА	
Тест-вещества	ΔF_{max}, Гц	$\Delta_{отн}$,%	ΔF_{max}, Гц	$\Delta_{отн}$,%
Вода	1874±103	5,5	682±9	1,3
Уксусная кислота	1621±357	22	414±23	5,6
Бутановая кислота	387±87	23	35±5	15
Этанол	1096±342	31	275±8	2,9
Бутанол-1	1884±365	19	41±5	12
Бутанол-2	553±119	22	61±4	6,2
Этилацетат	1608±60	3,7	85±9	11
Ацетон	413±30	7,4	54±5	9,2
Этаналь	388±29	7,4	175±7	4,1
Пропаналь	714±139	20	403±36	9,0

Пары тест-веществ были измерены с трёхкратным повторением сенсорами с заявленными покрытиями. Погрешности измерения сенсором на ГА не превышают 15 % и близки между собой. Погрешности измерения сенсором на КТ не более 32 % и сильно разнятся, что указывает на низкую повторяемость. Сенсор с КТ/CdS с R6G более чувствителен к условиям

эксперимента. Установлено, что чувствительность сенсора с покрытием КТ/CdS с R6G выше, чем с ГА. Однако сенсор на основе ГА более стабилен. Для более корректного сравнения чувствительности микровзвешивания разными сенсорами, проведем внутреннюю нормировку сигналов по отклику сенсоров в парах основного внутреннего мешающего компонента – воде (рис. 2). Нормированные отклики сенсора с покрытием на основе КТ/CdS с R6G варьируются для выбранных аналитов значительно больше, чем на основе ГА.

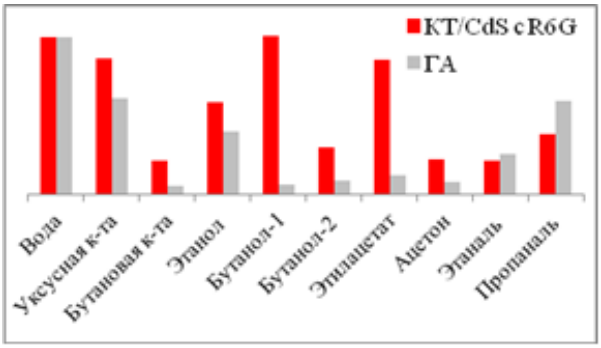


Рис. 2. Нормированные отклики сенсора с покрытиями на основе КТ/CdS с R6G и ГА

Можно говорить о более высокой селективности покрытия на основе квантовых точек. В сочетании с высокой сорбционной активностью сенсор с КТ для анализа биопроб кала приоритетен. Максимальный аналитический отклик сенсора не дает полной картины профиля ЛОС в кале, поскольку данный параметр зависит от концентрации веществ. Поэтому для более корректной оценки были рассчитаны кинетические параметры сорбции $a(i/j)$ (табл. 2), т.е. скорости сорбции аналитов на разных участках хроночастотограммы. Были выделены информативные параметры, по которым с высокой вероятностью можно идентифицировать некоторые ЛОС.

Таблица 2

Расчетные кинетические параметры сорбции исследуемых тест-веществ

Модификаторы ПКР	КТ/ CdS с R6G			ГА		
Тест-вещества	$a(10/30)$	$a(30/60)$	$a(15/55)$	$a(10/30)$	$a(30/60)$	$a(15/55)$
Вода	0,19	0,52	0,21	0,18	0,44	0,18
Уксусная кислота	0,15	0,52	0,20	0,16	0,42	0,16
Бутановая кислота	не надежно	0,21	0,04	0,08	0,41	0,15
Этанол	0,19	0,49	0,20	0,16	0,45	0,17
Бутанол-1	0,15	0,54	0,20	0,38	0,47	0,27
Бутанол-2	0,14	0,37	0,12	0,28	0,51	0,26
Этилацетат	0,17	0,55	0,23	0,21	0,64	0,30
Ацетон	0,13	0,45	0,13	0,12	0,64	0,20
Этаналь	0,14	0,39	0,13	0,13	0,42	0,15
Пропаналь	0,19	0,54	0,23	0,19	0,47	0,20

Применение сенсоров с обоими покрытиями позволяет идентифицировать бутановую кислоту, этилацетат, ацетон, этаналь по значениям кинетических параметров. Особенно отметим возможность распознавания паров бутанола-1 и бутанола-2, присутствие которых в летучей фракции кала не является нормой.

Заключение. Положительно оценили возможность применения сенсора с обоими покрытиями для анализа кала.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках гранта РНФ 23-23-00609.*

Список литературы

1. De Lacy Costello B. An analysis of volatiles in the headspace of the faeces of neonates // Breath Res. – 2008. – № 2(3). – С. 1–8.

УДК 543.5

НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS В ХИТОЗАНЕ ПО ОТНОШЕНИЮ К ЛЕТУЧИМ СОЕДИНЕНИЯМ

***Кучменко Т.А.*[1,2]**, д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-7812-9195,
***Хмелевская Т.Н.*[3]**, канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0002-6170-4613,
***Умарханов Р.У.*[1]**, канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-5113-6096
[1] ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, РФ
[2]ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН», г. Москва, РФ
[3]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко», г. Воронеж, РФ
Tak1907@mail.ru

Введение. Современный этап развития новых методов, способов, аналитического приборостроения связан со стремительным развитием интегральных методов анализа, позволяющих за одно измерение с минимальной и практически отсутствующей пробоподготовкой за короткое время получить «паттерн» объекта. Среди интегральных методов оценки состояния объекта и его анализа активное место занимают системы, основанные на детектировании летучих соединений разной природы, их смесей переменного / постоянного состава. Главное в таких системах – быстрое, высокочувствительное, без забора или подготовки пробы сканирование воздушной смеси набором газовых сенсоров и переведение их первичных откликов в суммарный аналитический сигнал, который сохраняет и позволяет выделить информацию об особенностях смеси веществ и сравнить их между собой во времени или со стандартным

набором этих соединений. Среди имитационных систем обоняния («электронные носы») наибольшая доля приходится на сорбционные, с электрохимическими, оптическими и масс-чувствительными трансдьюсерами сигнала. Возможности таких систем приоритетно связаны со свойствами сорбционных фаз на них: емкости, селективности, развитости поверхности и числа центров сорбции.

Традиционными сорбентами пьезосенсоров являются полимерные, макроциклические, природные, наноструктурированные фазы массой 4-40 мкг, нанесенные разными способами на тензочувствительную область пьезорезонатора с частотой колебаний по первой гармонике 8-15 МГц.

Цель работы: на примере систем с квантовыми точками (КТ) CdS в хитозановой оболочке продемонстрировать и оценить эффективность подхода направленного изменения селективности и эффективности сорбции точек к летучим соединениям (ЛС).

Основная часть. Внедрение в хитозановую оболочку сорбентов, индикаторов, полимеров разной природы проводилось по ранее стандартизованной методике синтеза при комнатной температуре в гидрофильной среде. Установлен ряд отличительных особенностей получаемых фаз в зависимости от природы добавки (таблица).

Таблица

Влияние природы допирующего агента на свойства КТ

Добавка в хитозан до синтеза КТ	Эффекты в сорбционной системе
Полиэтиленгликоль сукцинат/ адипинат / себацинат / фталат	Интенсивно желтый коллоидный раствор ; в тонком слое проявляются сорбционные свойства добавок к ЛС.
pH-индикаторы (метиловый оранжевый/, красный/ фиолетовый, бромтимоловый синий)	Системы менее устойчивые, чем с другими добавками; адсорбируются на поверхности хитозана и замедляют сорбцию ЛС.
Макрогетероциклические соединения (краун-эфиры разного строения)	По-разному влияют на сорбцию ЛОС, но все значительно повышают размер частиц, изменяют оптические свойства и способствуют образованию «сетчатых» равномерных высоконьких структур.
Флуоресцентные индикаторы (родамин 6Ж, аналоги)	Значительное повышение стабильности и емкости фаз квантовых точек, заметный оптический эффект при взаимодействии с некоторыми группами ЛС органической природы.
Другие добавки (фотометрические реагенты, природные БАВ)	Менее выражен эффект изменения сорбционных свойств, уменьшается однородность частиц КТ в коллоидном растворе.

Хроматографические фазы увеличивают размер до 7-15 нм, усиливают абсорбцию полученных пленок на основе КТ. Фазы на основе модифицированных ранее широко применяемых в пьезосенсорике хроматографических сорбентов изменяют сорбционные свойства полученных структур в направлении собственных характеристик. Считаем,

что введение добавок в исходный раствор хитозана до синтеза КТ позволяет встроиться допирующим агентам в хитозановую оболочку (рис. 1) и сорбироваться на полученных частицах, повышая стабильность коллоида.

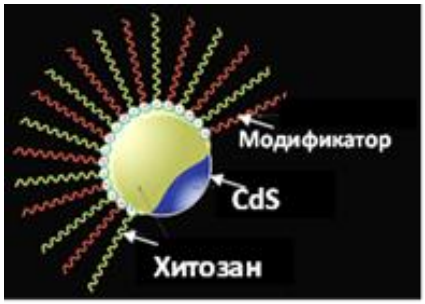


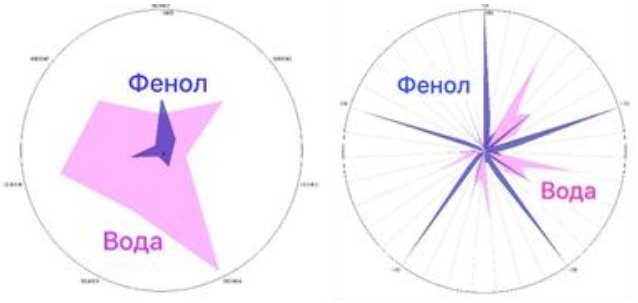
Рис. 1. Модель структуры КТ Cd/ хитозан с добавкой

Удаление свободного растворителя в течение 1-2 суток после нанесения на пьезосенсор приводит к образованию «каркасных» мелкопористых структур со значительными по емкости свойствами. Каркасность образуемой фазы подтверждается тем, что даже при нанесении массы, в 3-5 раз превышающей теоретически допустимую для этого вида сенсоров, наблюдается быстрая и обратимая сорбция ЛС, а граница срыва автоколебаний кварцевой пластины существенно сдвигается в сторону большей нагрузки (в 2-3 раза относительно теоретической предельной нагрузки срыва).

Особенностью фаз КТ является не только обратимость сорбции паров многих классов органических соединений, но и различная кинетика сорбции/десорбции, что позволяет говорить о селективности микровзвешивания паров. Для примера продемонстрируем интегральные аналитические сигналы массива сенсоров с разными по составу КТ в хитозановой оболочке для наиболее сложных для раздельного детектирования паров фенола и воды. В силу гидрофильности структуры всех КТ, полученных по технологии «зеленого» синтеза, вода относится к приоритетным мешающим компонентам для обнаружения массивом сенсоров паров многих органических соединений (спирты C_1-C_3, ацетон, кислоты C_1-C_4). Наличие даже малых содержаний паров воды в смеси с этими соединениями не позволяет надежно детектировать их присутствие. Это же относится к ароматическим кислотам, фенолу, хорошо растворимым в воде. Предлагаемая комбинация сенсоров надежно обнаруживает воду и пары фенола (рис. 2).

Изменение сорбционных свойств фаз квантовых точек с модифицированными оболочками по результатам микровзвешивания паров ЛС разной природы позволяет однозначно утверждать о значительном влиянии добавок на свойства получаемых структур. Это открывает хорошую перспективу по созданию новых эффективных сорбентов и газовых сенсоров с аномально высокой чувствительностью к

ЛС разной природы. Дополнительной характеристикой газовых пьезосенсоров на квантовых точках является время надежной эксплуатации, минимальное число актов сорбции/десорбции. Установлено, что в течение 2х лет сорбционные свойства активно эксплуатируемых сенсоров остаются стабильными.



а) *б)*

Рис. 2. «Визуальные отпечатки» максимальных (*а*) и во времени (*б*) сигналов 8-ми сенсоров для воды и фенола при фронтальном вводе паров

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена при поддержке РНФ в рамках гранта 23-23-00609.*

УДК 543.27:543.635

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И СПИРТОВ НА ТОНКИХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНКАХ С ДОБАВЛЕНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Левченко В.А.,
Шуба А.А., канд. хим. наук**,** доц., ORCID 0000-0001-8160-9464
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
г. Воронеж, РФ
vi180604@yandex.ru

Введение. Методы анализа с применением различных типов сенсоров все чаще становятся частью современных технологий. Они применяются в различных отраслях химической промышленности, при контроле качества пищевых и не пищевых продуктов, здравоохранении и мониторинге загрязнения окружающей среды. Одним из часто применяемых типов сенсоров для этих целей являются химические газовые сенсоры, важнейшим элементом которых, обеспечивающим чувствительность и специфичность анализа, является покрытие. Поэтому разработка новых покрытий с управляемыми свойствами является актуальной задачей. Интересными возможностями для управления сорбционными свойствами обладают каликсарены, которые характеризуются нанометрическими размерами, эластичностью и их химической

универсальностью. В растворах с неорганическими солями протон гидроксильной группы нижнего обода каликсарена способен замещаться на катион соли, что приводит к изменению надмолекулярной структуры, а, следовательно, изменению сорбционных свойств.

Цель работы – оценить влияние добавок хлоридов некоторых элементов на сорбционные свойства полученных тонких пленок на основе тиокаликс[4]аренов методом пьезокварцевого микровзвешивания.

Основная часть. В качестве исследуемых веществ выбраны 2 гомологических ряда летучих органических соединений: карбоновые кислоты и спирты. Равновесную газовую фазу над исследуемыми веществами (ч.д.а.) в статических условиях анализировали на приборе «МАГ–8» с инжекционным вводом пробы (ООО «СНТ», Россия). В качестве исследуемых покрытий выбраны сформированные способом статического испарения капли тонкие пленки из ацетоновых растворов как чистого тиакаликс[4]арена (IL-Me-3, КФУ, г. Казань), так и с добавлением хлоридов цинка, железа (III), сурьмы в молярном соотношении 1:2, всего четыре пленки. Данные соли выбраны потому, что они растворяются в ацетоне. По результатам анализа равновесной газовой фазы над чистыми веществами рассчитывали удельную массовую чувствительность микровзвешивания их паров [1] (рисунок 1 и 2).

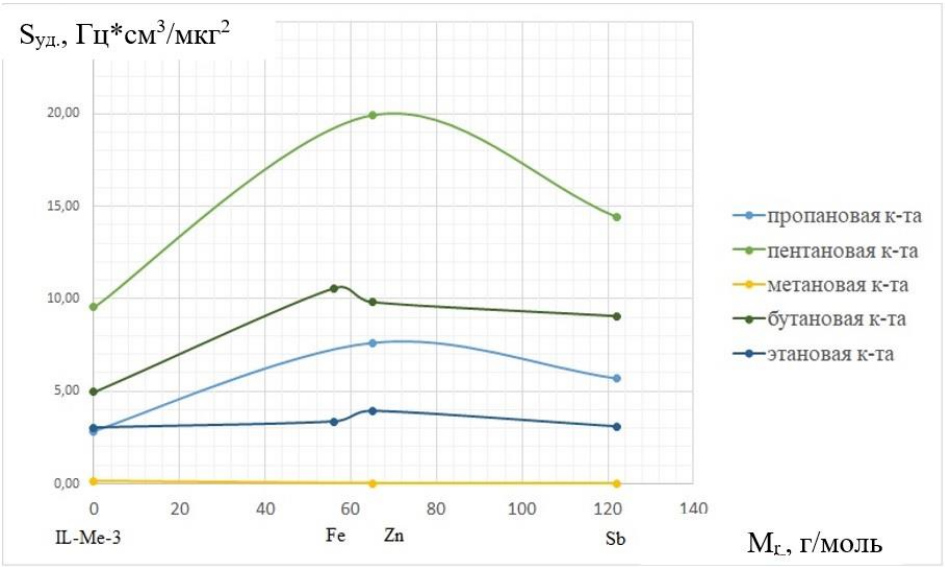


Рис. 1. График зависимости удельной массовой чувствительности микровзвешивания ($S_{уд.}$, Гц*см^3/мкг^2) паров летучих карбоновых кислот от молярной массы катиона добавки

Установлено, что добавление солей в ацетоновый раствор тиокаликс[4]арена приводит к образованию комплексных соединений. Так по результатам спектрофотометрического анализа образование комплекса с ионом железа идет преимущественно через амино-карбоновые группы. В образовании комплекса с ионами цинка предположительно участвуют и

амино-карбонильные и каликсареновые циклы из-за наличия π-сопряжения. При образовании комплекса с ионами сурьмы происходит сдвиг пика на спектральной характеристике к 200 нм, что может указывать на вовлечение атомов серы в образование связей с катионом соли.

По результатам анализа сорбции равновесной газовой фазы над чистыми соединениями тонкими пленками сорбентов установлено, что добавление хлоридов в раствор для формирования пленки увеличивает в 1,5–3 раза удельную массовую чувствительность микровзвешивания паров веществ с длиной углеводородного радикала больше C_2. При этом чувствительность микровзвешивания паров кислот больше, чем для паров спиртов (рисунок 1 и 2). Установлено, что с увеличением длины углеводородного радикала молекулы карбоновой кислоты, удельная массовая чувствительность микровзвешивания их паров возрастет на всех исследуемых пленках (рисунок 1). При этом массовая чувствительность микровзвешивания паров только пентановой кислоты значительно различается между пленками, образованными с добавлением соли d- (Zn) или p-элемента (Sb).

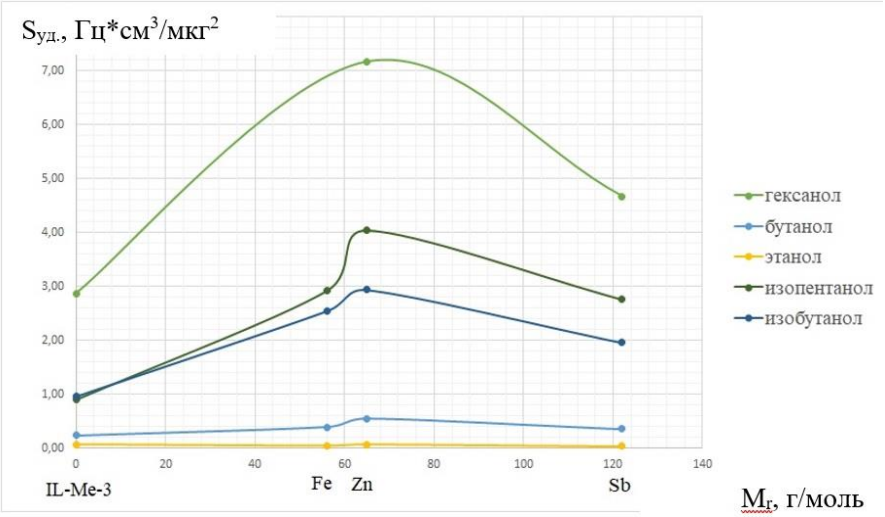


Рис. 2. График зависимости удельной массовой чувствительности микровзвешивания паров летучих спиртов и изоспиртов от молярной концентрации металла-комплексообразователя, взятого для формирования пленки

Установлено, что при увеличении длины углеводородного радикала молекулы спирта, удельная массовая чувствительность микровзвешивания их паров также возрастает на всех пленках (рисунок 2). Удельная массовая чувствительность микровзвешивания паров спиртов увеличивается для пленок с добавками в ряду $Sb^{3+}<Fe^{3+}<Zn^{2+}$, что соответствует увеличению электроотрицательности элементов и, возможно, связано с образованием более прочного комплекса с тиокаликс[4]ареном.

Установлено, что для пленок из растворов с добавлением солей характер сорбции веществ изменяется по сравнению с пленкой тиокаликс[4]арена, а именно увеличивается скорость сорбции –

максимальный сигнал достигается за 4-42 с вместо 75 с, преобладает поверхностное взаимодействие с парами веществ с частичной десорбцией паров после максимальной сорбции. При этом кинетика сорбции исследуемых веществ не различается между собой и практически совпадает для пленок с катионами Fe^{3+} и Zn^{2+}, для пленки с Sb^{3+} кинетика сорбции для разных веществ различается значительно.

Заключение. По результатам исследования изучены особенности сорбции паров летучих кислот и спиртов на тонких пленках сорбентов на основе тиокаликс[4]аренов. Установлено, что для паров спиртов, изоспиртов и карбоновых кислот максимальная удельная массовая чувствительность характерна для пленок с добавлением катиона Zn^{2+}.

Список литературы

1. Шуба, А.А., Кучменко, Т.А., & Умарханов, Р.У. Оценка возможности прогноза и регуляции сорбционных свойств композитных покрытий пьезокварцевых сенсоров // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – URL: https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11571 (дата обращения: 25.08.2024).

УДК 543.554

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ АНТИОКСИДАНТОВ ЭКСТРАКТА ЕЖОВИКА ГРЕБЕНЧАТОГО ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Нилова А.Б., ORCID 0009-0007-0895-1096,
Сазанов А.В., канд. биол. наук, доц., ORCID 0000-0002-6934-3330,
Фокина А.И., канд. биол. наук, доц., ORCID 0000-0001-8265-8882
ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», г. Киров, РФ
nilovaalisa634@gmail.com

Введение. В последнее время большой интерес представляют БАДы на основе гриба Ежовика гребенчатого. По литературным данным, в Ежовике присутствуют вещества, проявляющие антиоксидантную активность: аскорбиновая кислота, фенольные соединения, полипептиды. На данный момент утвержденная методика определения суммы антиоксидантов (АО) в этанольном экстракте Ежовика отсутствует. В работе представлены результаты исследования возможности определения суммы АО в экстрактах потенциометрическим методом. Выбор метода обусловлен его доступностью, экспрессностью и высокой эффективностью.

Целью данного исследования было изучение возможности использования потенциометрического метода для определения суммы антиоксидантов в этанольном экстракте зерномицелия гриба Ежовика гребенчатого, выращенного на опилочном субстрате.

Основная часть. Ежовик гребенчатый (от лат. *Hericium erinaceus*) – гриб семейства гериciевых порядка сыроежковых. Данный вид встречается на мертвых или умирающих лиственных деревьях. В естественных условиях произрастает в Амурской области, Хабаровском крае, на севере Китая и ещё в нескольких регионах [1]. Также активно выращивается искусственно.

По литературным данным, Ежовик гребенчатый является источником веществ, проявляющих антиоксидантную активность: аскорбиновая кислота и полифенолы, в частности флавоноиды, и некоторые другие [2].

Поскольку процессы окисления−восстановления сопровождаются переносом электронов, их целесообразно изучать с использованием электрохимических методов анализа.

Потенциометрический метод основан на регистрации изменения потенциала платинового электрода после взаимодействия АО с медиаторной системой $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,01 / 0,00001 н), приготовленной с использованием фосфатного буфера (pH = 6,8) [3].

Главные преимущества потенциометрического метода – экспрессность, ресурсоёмкость, простота проведения анализа. Также данный метод позволяет смоделировать условия среды организма человека, поскольку анализ проводится при значении pH близком нейтральному, а в качестве окислителя применяется желтая кровяная соль, окислительная способность которой сопоставима с окислителями, присутствующими в организме человека.

Результаты определения суммы антиоксидантов в этанольном экстракте Ежовика представлены в таблице 1. В данной работе валидацию проводили по характеристикам линейность, повторяемость и правильность [4].

Определение линейности проводили на 5 уровнях концентрации 80, 90, 100, 110, 120 % от номинальной дозы (4,5 мл) (рис. 1). Повторяемость результатов анализа определяли на пяти уровнях концентрации в двух повторностях (табл. 2). Правильность методики проверена методом «введено-найдено» при определении концентрации АО веществ в пересчёте на стандартные растворы кверцетина, L-глутатиона, аскорбиновой и галловой кислот. Критерием оценки при определении правильности служило сравнение найденных концентраций с известными. Объем введенных стандартных растворов составил 1 мл (табл. 3).

Таблица 1

Результат определения суммы антиоксидантов в экстракте H. Erinaceus

Пересчет на стандарт, мг/мл*			
Кверцетин	L-глутатион	Аскорбиновая кислота	Галловая кислота
0,03	0,07	0,04	0,01
n = 2, P = 0,95			

*- относительная ошибка для полученных результатов не превышает 5 %.

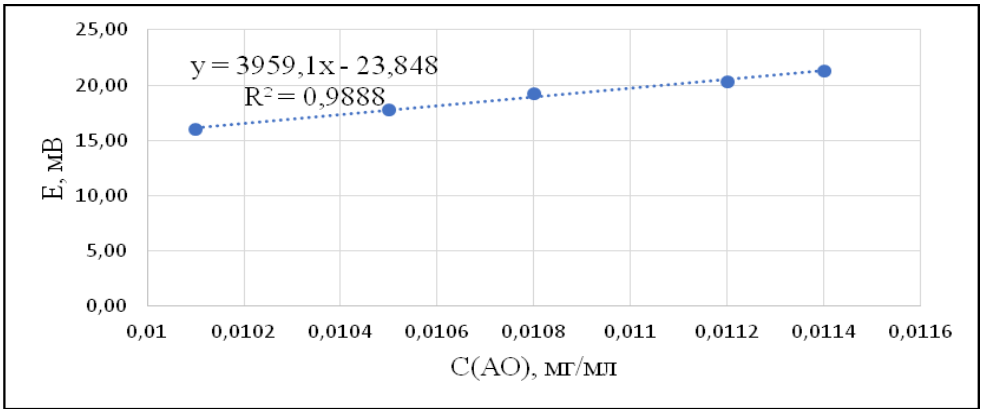


Рис. 1. Результаты валидации по характеристике линейность

Таблица 2

Результаты валидации по характеристике повторяемость

ΔE, мВ					
Повторяемость	80%	90%	100%	110%	120%
1	16,4	17,7	19,6	20,4	21,5
2	15,6	17,8	18,9	20,1	21,1
SD	0,6	0,1	0,5	0,2	0,3
RSD, %	3,5	4,0	2,6	1,1	1,3

Таблица 3

Результат валидации методики по характеристике «правильность» методом «введено-найдено»

	Пересчёт на стандарт, мг/мл			
	Кверцетин	L-глутатион	Аскорбиновая кислота	Галловая кислота
введено	1,00	1,00	1,00	1,00
найдено	1,00±0,04	1,00±0,04	1,00±0,04	1,00±0,04
	n = 2, P = 0,95			

Заключение. Таким образом, предложен способ потенциометрического определения антиоксидантов этанольного экстракта Ежовика гребенчатого, характеризующийся правильностью и высокой точностью результатов. Была проведена валидация методики по показателям линейность, повторяемость и правильность. Данная методика может быть применима для определения суммы антиоксидантов в этанольных экстрактах растительного сырья.

Список литературы

1. Stamets P. Growing gourmet and medicinal mushrooms / P. Stamets – Berkeley, CA: Ten Speed Press, 1993. – 554 с. – ISBN:0-89815-608-4
2. Mwangi R.W. The antioxidant potential of different edible and medicinal mushrooms/, Macharia J.M., Wagara I.N., Bence R.L. – doi: 10.1016/j.biopha.2022.112621. – Текст:

электронный //Biomed Pharmacother – 2022. – Vol. 147 – URL: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35026489/ (дата обращения: 10.09.2024).
3. Попова К.Г. Потенциометрическое определение антиоксидантной активности экстрактов растительного сырья с использованием гексацианоферрата калия: магистерская диссертация / К. Г. Попова // Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Химико-технологический институт, Кафедра аналитической химии. – Екатеринбург, 2017. – 61 с. – Библиогр.: с. 56-61.
4. Государственная фармакопея РФ XV изд. Том 1 Номер ОФС.1.1.0012.15. URL: https://pharmacopoeia.ru/ofs-1-1-0012-15-validatsiya-analiticheskih-metodik/ (дата обращения: 07.09.2024).

УДК 543.27.8

ВОЗМОЖНОСТИ СЕНСОРНОГО АНАЛИЗАТОРА ВЫДОХА КОЖИ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛЕЧЕНИЯ ДЕТЕЙ ТРАНСКРАНИАЛЬНОЙ МИКРОПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

***Новикова Л.Б.*[1],** ORCID 0000-0002-9372-8038,
***Кучменко Т.А.*[1,2],** д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-7812-9195,
***Горелик А.Л.*[3],** канд. мед. наук, ORCID 0000-0003-1746-8446
[1]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, РФ
[2]ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской Академии Наук», г. Москва, РФ
[3]ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр психиатрии и неврологии им. В. М. Бехтерева», г. Санкт-Петербург, РФ
larisa-alina@yandex.ru

Введение. Транскраниальная микрополяризация (ТКМП) – стимуляционный лечебный метод позволяющий направленно изменять функциональное состояние различных звеньев центральной нервной системы. Эффект лечения обусловлен биологическим влиянием ТКМП на перифокальную зону. Выводя её нейроны из парабиотического состояния, ТКМП восстанавливает их функциональные возможности путем повышения их возбудимости и включения их во вновь формируемые системы морфофункциональных связей [1]. Исследование механизма действия на нервную ткань малого постоянного тока при ТКМП сопоставим с эффектами физиологических процессов, обеспечивающих функционирование и деятельность нервной системы [2]. Нервная система и эпидермальные ткани имеют общее происхождение. Ранее получены результаты, позволяющие утверждать глубокую связь состава газового выдоха кожи и состояния периферической нервной системы (НС). Для

контроля реакции периферической НС у детей разного возраста и состояния впервые применен портативный биосканер газов и паров, который по составу выделяемых кожей летучих соединений (ЛС) позволяет отслеживать патологические изменения в работе многих органов и систем, сбои функционирования сердечно-сосудистой и нервной систем, оценивать реакцию на стресс, голод, усталость [3].

Газовый анализатор биосканер впервые применен для вероятной оценки эффективности лечения детей с различными патологиями нервной системы методом транскраниальной микрополяризации.

Цель – принципиальная оценка возможности применения односенсорного анализатора газов кожи для мониторинга состояния органов и систем у детей с неврологическими нарушениями при лечении методом транскраниальной микрополяризации.

Основная часть. Биосканер – это пьезокварцевый резонатор, характеризующийся резонансными электромеханическими свойствами с нанесенным уникальным покрытием на основе гидроксиапатита (изменение массы в результате адсорбции выделяемых кожей смеси легколетучих молекул веществ изменяет пропорционально частоту колебаний автогенератора). Датчик ЛС (сенсор) прибора сканирует при контакте с кожей летучие соединения органической (спирты, кетоны, альдегиды, кислоты, амины) и неорганической (вода, аммиак) природы, при этом сорбция молекул вызывает изменения физических свойств сенсора [3, 4]. Биосканер способен работать в непрерывном режиме без дополнительной подготовки. Результаты измерения биосканером регистрируются в программном обеспечении прибора через мобильное приложение BioScan. Приложение использует базы данных биосканера, распознавание присутствия летучих молекул веществ в воздухе или на коже человека, а также перечня наименований летучих веществ [4].

Для оценки эффективности проводимых процедур ТКМП группа детей была разделена по возрастным категориям: до 5 лет – 1 ребенок (6,7 %), 5-10 лет – 12 детей (80 %), старше 10 лет – 2 детей (13,3 %). Измерения проводились в пяти проекционных точках сканирования до и после сеанса ТКМП натощак. По результатам сканирования ПО BioScan рассчитывало среднее значение интегрального показателя здоровья IPH, % (индекс здоровья). Решалась задача оценки изменения функционирования нервной системы по суммарному индексу состояния здоровья. Положительным эффектом воздействия процедур считали увеличение индекса здоровья и уменьшение числа спазмов НС в разных точках контроля. На рис. представлены результаты мониторинга состояния здоровья одного ребенка из исследуемой группы, которому проводились измерения во время второго курса ТКМП до и после процедур.

Установлена положительная корреляция между результатами сканирования ЛС кожи и клинической оценкой состояния пациента.

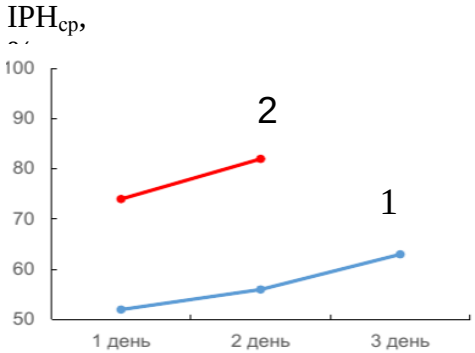


Рис. Пример изменения среднего уровня индекса здоровья пациента IPH % во время лечения: до процедуры (1), после процедуры (2)

Заключение. Применение газового анализатора возможно для мониторинга действия транскраниальной микрополяризации на организм. Несмотря на нестабильность поведения детей при измерении, прослеживаются явные показатели отклонения от нормы функционирования нервной системы. Изменения этих показателей характерны практически для всей выборки детей за все время измерения.

Список литературы

1. Горелик, А. Л. Клинико-электроэнцефалографические корреляции у больных с очаговыми поражениями головного мозга при комплексной терапии с применением транскраниальной микрополяризации (по данным пространственной синхронизации ЭЭГ): специальность 03.00.13 «Физиология»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата медицинских наук / Горелик Александр Леонидович, Санкт-Петербургский научно-исследовательский Психоневрологический институт им. В. М. Бехтерева. – Санкт-Петербург, 2008. – 24 с.: ил. – Библиогр.: с. 23-24. – Место защиты: ФГУ «Российский научно-исследовательский нейрохирургический ин-т им. проф. А. Л. Поленова. – Текст: непосредственный.
2. Применение транскраниальной микрополяризации в комплексной реабилитации детей с расстройством экспрессивной речи / О. В. Князева, М. В. Белоусова, В. Ф. Прусаков, Ф. М. Зайков.). – DOI 10.20969/VSKM.2019.12(1). – Текст: электронный // Вестник современной клинической медицины. – 2019. – Т. 12, № 1. – С. 64-69. – Рез. англ. – Библиогр.: с. 68–69 (16 назв.). – URL: http://vskmjournal.org/images/Files/Issues_Archive/2019/Issue_1/VSKM_2019_N_1_p64-69.pdf (дата обращения 30.08.2024).
3. Кучменко, Т. А. Обоснование возможности применения высокочувствительных пьезосенсоров в открытой системе для получения диагностической информации о летучих веществах кожи / Т. А. Кучменко, Д. А. Менжулина, И. А. Мураховский. – DOI 10.31857/S0044450223080108. – Текст: электронный // Журнал аналитической химии. – 2023. – Т. 78, № 8. – С. 711-727. – Библиогр.: с. 726–727 (33 назв.). – URL: https://sciencejournals.ru/viewarticle/?j=ankhim&y=2023&v=78&n=8&a=AnKhim2308010Kuchmenko (дата обращения 30.08.2024).
4. Программно-алгоритмическое обеспечение оценки состояния здоровья человека по сигналам газового пьезосенсора / Т. А. Кучменко, Л. А. Коробова, И. А. Матыцина [и др.]. – DOI 10.21667/1995-4565-2023-85-158-169. – Текст : электронный // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. – 2023. – № 85. – С. 158-169. – Рез. англ. – Библиогр.: с. 166-169 (22 назв.). – URL: https://vestnik.rsreu.ru/images/archive/2023/85/6.1-.pdf (дата обращения 30.08.2024).

УДК 543. 421(075.8)

ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В МИКРОЭМУЛЬСИЯХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Рокун А.Н., канд. хим. наук, доц., ORCID 0009-0000-2362-9782,
Алемасова А.С., д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-8177-0944,
Середа Н.А.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
rokun502@donnu.ru

Ртуть является одним из наиболее токсичных элементов, она признана глобальным загрязнителем окружающей среды. Наличие ртути также влияет на процесс переработки нефти: ртуть образует амальгамы с металлическими поверхностями оборудования, что нарушает его работу, возможно отравление катализаторов при переработке нефтепродуктов. Поэтому все более актуальным становится мониторинг содержания ртути в этих продуктах.

Нефть и нефтепродукты являются одними из наиболее трудных объектов для определения ртути в связи с многокомпонентным составом и низким содержанием ртути, требующим применения методик с достаточно высокой чувствительностью определения. Определение содержания ртути в нефти и нефтепродуктах может быть выполнено после кислотной минерализации или пиролиза пробы в основном с использованием атомно-абсорбционной спектрометрии холодного пара, атомно-флуоресцентной спектрометрии холодного пара, или масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и другими методами. Каждая из этих методик имеет свои преимущества и недостатки.

В настоящей работе модифицирован алгоритм пробоподготовки при непламенном атомно-абсорбционном определении соединений ртути в нефти и нефтепродуктах. Разработана модифицированная методика определения содержания ртути, основанная на создании микроэмульсии пробы с поверхностно-активными веществами при комнатной температуре, что позволило исключить длительные и трудоемкие стадии кислотной минерализации или высокотемпературного озоления. Для устранения мешающего влияния ароматических углеводородов предложено предварительное хемосорбционное выделение ртути. Разработанная методика отличается от международных стандартов лучшими метрологическими характеристиками: экспрессностью, доступностью оборудования и снижением предела обнаружения более чем в 10 раз.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 124012400348-9).*

УДК 543.544.723

БЫСТРАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА ПО ПРОФИЛЮ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ

Узбеков Э.З.[1], Прибытков А.В.[1],
Кучменко Т.А.[1,2], д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-7812-9495
[1]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, РФ
[2] ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН», г. Москва, РФ
ivanchenkoeldar@yandex.ru

Введение. На сегодняшней день большую долю в России занимают трансформаторы с превышенным расчётным сроком службы, поддержание работоспособности которых затратно [1]. Трансформаторы чаще всего изнашиваются из-за внутренних повреждений, связанных с несвоевременной заменой трансформаторного масла (ТМ), выполняющего две функции: изолирующую и охлаждающую [2].

Существующие методы анализа ТМ основаны на контроле физико-химических параметров: пробивное напряжение, содержание механических примесей, тангенс угла диэлектрических потерь масла, температура вспышки в закрытом тигле, кислотное число, газосодержание масла и содержание фурановых производных (ГОСТ 982-80) [3].

Недостатками известных методов оценки качества ТМ (кислотно-основное титрование, хромато-масс-спектрометрия) являются значительная продолжительность измерений, требование к высокой квалификации специалистов, затраты на оборудование и поддержание его работоспособности, необходимость в химических реактивах [4]. Предлагается для оценки качества ТМ использовать метод пьезокварцевого микровзвешивания, лишённого вышеперечисленных недостатков. Исследование, направленное на изучение нового способа в области оценки качества ТМ, является актуальным.

Цель: оценить возможность экспрессного изучения качества ТМ методом пьезокварцевого микровзвешивания по составу газовой фазы.

Основная часть. Для исследования ТМ использовался многоканальный анализатор газов «МАГ-8» (Россия). Так как по мере старения масла возрастает концентрация тяжёлых кислот, увеличивается кислотное число, были подобраны восемь сорбентов с высокой чувствительностью к органическим кислотам, легким газам, воде.

Метод пьезокварцевого микровзвешивания позволяет применить два способа ввода пробы при статической сорбции на фазах пьезовесов – инжекторный и фронтальный. Инжекторный способ предполагает введение пробоотборника с определённым объёмом равновесной газовой

фазы над маслом непосредственно в ячейку детектирования с массивом сенсоров. Фронтальный способ заключается в нанесении малой пробы масла на чашку Петри, совмещение с ячейкой детектирования, при этом летучие органические соединения самопроизвольно в соответствие с летучестью и концентрацией заполняют околосенсорное пространство. Так как результаты исследования сильно зависят от способа ввода пробы, изучение сорбционных свойств летучих соединений ТМ велось параллельно двумя способами. Объекты исследования – ТМ, соответствующее требованиям ГОСТ и отработанное (не соответствующее требованиям нормативного документа). Для разработки нового способа применены оба способа ввода летучей фракции масла к массиву сенсоров.

1. *Инжекторный способ*. Охлаждённую до комнатной температуры пробу, объёмом 3 см^3, поместили в стеклянный пробоотборник. Для отбора 5 см^3 равновесной газовой фазы использовали индивидуальный шприц и вводили в ячейку детектирования, время измерения сигналов сенсоров – 160 с. Аналитические отклики массива сенсоров обрабатывались и сохранялись в ПО прибора.

Сохранённые сигналы сенсоров с помощью программы «E-Nose» преобразовали в кинетические «визуальные отпечатки» – сформированные по откликам сенсоров в отдельный момент времени круговые диаграммы.

2. *Фронтальный способ*. В обезжиренную чашку Петри вносили каплю ТМ объемом 0,5 см^3. Лабораторную посуду с объектом анализа совмещали с ячейкой детектирования и измеряли сигналы сенсоров в течение 60 с, после этого снимали ячейку детектирования с пробы, устанавливали на подставку и продолжали фиксировать сигналы сенсоров до 160 с. Аналитические отклики массива сенсоров преобразовывали в ПО в кинетические «визуальные отпечатки».

Из матрицы данных исключали аналитически не значимые отклики. В ходе исследования, было установлено, что для достоверного определения качества ТМ, при любом способе ввода пробы, достаточно применение трех сенсоров с сорбентами (рис.).



Рис. Кинетические «визуальные отпечатки» сигналов сенсоров в парах ТМ при инжекторном (*а*) и фронтальном (*б*) способах ввода проб: соответствует (1) и не соответствует (2) ГОСТ

Фронтальный и инжекторный способы позволяют с высокой степенью надежности отличить качественное и отработанное масло. Но более надежным для разных масел является фронтальный способ ввода пробы. При этом, дополнительные исследования позволят установить связь аналитических сигналов массива сенсоров с нормируемыми показателями качества раздельно. Но даже по интегральным аналитическим сигналам в условиях полевого анализа возможно за короткое время, без пробоподготовки оценить пригодность ТМ для дальнейшей эксплуатации.

Метод пьезокварцевого микровзвешивания не только показал результативность в практическом решении задачи по оценке качества ТМ, но и характеризуется рядом преимуществ, по сравнению с другими методами:

- Экспрессность – весь анализ, от момента отбора пробы, измерения до обработки результатов и принятия решения занимает около десяти минут;
- минимальная квалификация сотрудников для работы с прибором;
- малые экономические затраты – один комплект сенсоров рассчитан на более, чем три тысячи измерений;
- малый объём пробы – для анализа достаточно несколько капель охлажденного до комнатной температуры ТМ;
- незначительная пробоподготовка – отобранное из трансформатора ТМ охлаждают до температуры 22-25 °С.

Заключение. Вышеперечисленные достоинства позволяют положительно оценить целесообразность внедрения метода пьезокварцевого микровзвешивания для оценки качества ТМ силовых трансформаторов и разработки нового способа анализа с применением газовых пьезосенсоров.

Список литературы

1. Крюкова, В. А. Применение физико-химического анализа трансформаторного масла для оценивания его технического состояния / В. А. Крюкова, Е. Н. Лобанова // Энергетика и энергосбережение: теория и практика: Сборник материалов IV Всероссийской научно-практической конференции: электронный сборник, Кемерово, 19–21 декабря 2018 года / Под редакцией В.Г. Каширских, И.А. Лобур. – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2018. – С. 416.1-416.2. EDN YWOEQX.
2. Охрименко, А. И. Использование растительных компонентов в трансформаторном масле / А. И. Охрименко // Интерактивная наука. – 2021. – № 5(60). – С. 67-70. – DOI 10.21661/r-554211. EDN OCNZIF.
3. ГОСТ 982-80. Масла трансформаторные. Технические условия. – Москва Стандартинформ 2011. – 6 с.
4. Ершова, Ю. В. Оценка технического состояния силовых трансформаторов путем анализа трансформаторного масла / Ю. В. Ершова, А. А. Наумов, В. И. Капаев // Наука и современность. – 2010. – № 3-2. – С. 131-135. EDN RTBYDP.

УДК 543.5

ВОЗМОЖНОСТЬ УСТАНОВЛЕНИЯ ЗНАЧИМЫХ ПАТОЛОГИЙ ПО ВЫДОХУ КОЖИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО НОСА НА РАЗНОРОДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ

***Хмелевская Т.Н.*[1]**, канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-6170-4613
***Кучменко Т.А.*[2,3]**, д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-7812-9195,
***Климович А.А.*[4]**, ORCID 0000-0002-2485-6124
[1]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко», г. Воронеж, РФ
[2] ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, РФ
[3] ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН», г. Москва, РФ
[4]БУЗ «Воронежский областной клинический онкологический диспансер», г. Воронеж, РФ
tatiana_ilinova@mail.ru

Введение. Значительный потенциал по выявлению существенных нарушений функционирования человеческого организма неинвазивно и быстро связан с применением газовых анализаторов типа «электронный нос». Такая интегральная система позволяет за короткое время осуществлять неинвазивное детектирование летучих органических соединений (ЛОС), минуя стадию предварительной пробоподготовки, что делает возможным его широкое применение не только квалифицированными специалистами, но и обычными людьми в домашних условиях. Решение конкретной диагностической проблемы с применением «электронного носа» ставит перед исследователем на начальном этапе работы важнейшую задачу подбора сорбционных фаз на трансдьюсерах, характеризующихся высокой чувствительностью, селективностью к заданным метаболитам, высокой надежностью функционирования.

Цель работы: оценить возможность использования «электронного носа» с фазами на основе квантовых точек (КТ) в качестве сорбентов для мониторинга состояния онкологических больных**.**

За основу выбраны фазы КТ сульфида кадмия в хитозановой стабилизирующей оболочке без и с добавлением модифицирующих реагентов. Реагенты выбирали из числа селективных хроматографических фаз, проявляющим сродство к отдельным классам ЛОС. Синтез КТ осуществляли по описанной ранее «зеленой» методике [1]. Полученные коллоиды или отмытые в изопропаноле КТ наносили на масс-чувствительные пьезорезонаторы (ПКР), после стабилизации которых осуществляли предварительное обучение «электронного носа» на основе разнородных сенсоров по тест-веществам и на выдохе кожи группы условно здоровых людей. Синтезированные по новой методике КТ в зависимости от природы модификатора формируются в разные по размеру

и оптическим свойствам частицы. При нанесении на электроды ПКР после сушки формируется высоко стабильная пористая структура, отличающаяся существенной площадью поверхности, выраженной шероховатостью, наличием микро и нано пор, обеспечивающая высокую емкость фаз (рис.).

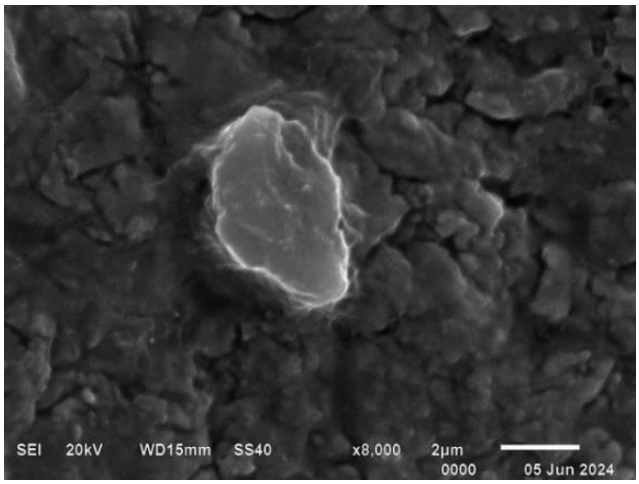


Рис. SEM – изображение поверхности электрода, модифицированного КТ CdS/хитозан с добавкой макроэфира ДЦГ 18К6

Для оценки возможности применения высоко стабильных газовых пьезосенсоров с целью мониторинга изменения состояния онкологических больных в качестве объекта исследования выбраны ЛОС кожи пациентов с установленным диагнозом «рак молочной железы». Ранее установлено, что при отсутствии патологий и стабильной вегетативной нервной системе сигналы сенсоров над кожей высоко воспроизводятся и индивидуальны для каждого человека в течение длительного времени. Если фиксируются резкие различия в величинах сигналов сенсоров на левой и правой сторонах тела и эти различия воспроизводятся, то это является первичной информации для определения не нормы работы организма (табл. 1).

Для выбранных пациентов наблюдается разная повторяемость сигналов в одной и той же точке. Так же отличаются величины откликов сенсоров. Это отражает индивидуальность, интенсивность биохимических процессов и стабильность вегетативной нервной системы. Установлена корреляция со значительным уменьшением откликов сенсоров над кожей со стороны удаленного органа.

Для сравнения природы выделяемых кожей соединений рассчитаны параметры парной чувствительности Ai/j, где i и j – номер сенсора в массиве, выбраны наиболее информативные (стабильные и минимаксные) (табл. 2). Набор параметров парной чувствительности будем называть масс-спектром чувствительности пьезокварцевого микровзвешивания. Примем, что идентичность и совпадение величин предложенного набора параметров парной чувствительности по сути является качественной характеристикой объекта и может быть использовано как спектр в спектроскопии.

Таблица 1

Аналитические сигналы сенсоров ΔFmax (Гц) с фазами на основе КТ в смеси ЛОС за 60с нагрузки

	ΔF1	ΔF2	ΔF3	ΔF4	ΔF5	ΔF6	ΔF7	ΔF8
Пациент1 (удалена правая молочная железа)								
Левая рука	109	60	174	374	198	37	121	302
Повтор	85	58	132	317	173	56	117	227
Правая рука	94	60	120	264	154	55	124	250
Повтор	92	67	125	270	190	71	121	256
Грудина слева	54	44	62	133	117	27	100	141
Повтор	49	44	56	129	103	23	111	122
Грудина справа	45	40	36	93	72	19	69	110
Повтор	46	41	42	95	78	30	67	126
Пациент 2 (удалена левая молочная железа)								
Левая рука	17	25	21	50	42	16	87	44
Повтор	17	20	3	29	29	16	96	42
Правая рука	25	26	5	96	92	32	137	83
Повтор	35	38	32	186	99	53	75	116
Грудина слева	14	24	7	69	40	10	90	37
Повтор	23	27	3	39	47	24	95	62
Грудина справа	20	19	5	19	1	-4	82	46
Повтор	39	27	69	62	64	42	130	113

Таблица 2

Масс-спектр чувствительности пьезокварцевого микровзвешивания

	1/2	1/4	1/7	1/8	2/5	2/7	2/8	3/8	4/5	4/7
Пациент 1										
Левая рука	0,55	0,29	0,90	0,36	0,30	0,50	0,20	0,58	0,53	0,32
Повтор	0,68	0,27	0,73	0,37	0,34	0,50	0,26	0,58	0,55	0,37
Правая рука	0,64	0,36	0,76	0,38	0,39	0,48	0,24	0,48	0,58	0,47
Повтор	0,73	0,34	0,76	0,36	0,35	0,55	0,26	0,49	0,70	0,45
Грудина слева	0,81	0,41	0,54	0,38	0,38	0,44	0,31	0,44	0,88	0,75
Повтор	0,90	0,38	0,44	0,40	0,43	0,40	0,36	0,46	0,80	0,86
Грудина справа	0,89	0,48	0,65	0,41	0,56	0,58	0,36	0,33	0,77	0,74
Повтор	0,89	0,48	0,69	0,37	0,53	0,61	0,33	0,33	0,82	0,71
Пациент 2										
Левая рука	0,68	0,34	0,20	0,39	0,60	0,29	0,57	0,48	0,84	0,57
Повтор	0,85	0,59	0,18	0,40	0,69	0,21	0,48	0,07	1,00	0,30
Правая рука	0,96	0,26	0,18	0,30	0,28	0,19	0,31	0,06	0,96	0,70
Повтор	0,92	0,19	0,47	0,30	0,38	0,51	0,33	0,28	0,53	2,48
Грудина слева	0,58	0,20	0,16	0,38	0,60	0,27	0,65	0,19	0,58	0,77
Повтор	0,85	0,59	0,24	0,37	0,57	0,28	0,44	0,05	1,21	0,41
Грудина справа	1,05	1,05	0,24	0,43	19,0	0,23	0,41	0,11	0,05	0,23
Повтор	1,44	0,63	0,30	0,35	0,42	0,21	0,24	0,61	1,03	0,48

Для отдельных параметров в одной и той же смеси ЛОС установлена высокая повторяемость (пациент 1, параметры 1/4, 1/8, 2/7, 2/8, 3/8, 4/5). При этом другие параметры отличаются существенно. Для пациента 2 все выбранные параметры не воспроизводятся. Такая нестабильность

выделяющихся ЛОС является однозначным доказательством повышенной мобильности вегетативной нервной системы.

Заключение. Продемонстрирована возможность применения «электронного носа» на пьезосенсорах с КТ для мониторинга изменения состояния онкобольных.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена при поддержке РНФ в рамках гранта 23-23-00609.*

Список литературы

1. Кучменко Т.А. Разработка множественных аналитических меток для летучих органических соединений по результатам сорбции на квантовых точках CdS в хитозане без и с модификацией Родамином 6Ж / Т.А. Кучменко, Р.У. Умарханов, О.В. Звягина // Аналитика и контроль. – 2023. – Т. 27, №3. – С. 129–140. – DOI:10.15826/analitika.2023.27.3.001.

УДК 543.054

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ТЕТРАЦИКЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Щепина Н.Д., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0002-5871-7464,
Алемасова А.С., д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-8177-0944
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
shnatalina@mail.ru

Введение. Постоянный мониторинг содержания антибиотиков в пищевых продуктах предусматривает анализ большого количества проб. В связи с этим актуальным является проведение скрининга – предварительного анализа проб экспрессным, доступным, дешевым и простым методом с возможностью проведения дальнейшего химического анализа при положительном результате определения аналита.

При производстве пищевой продукции наиболее часто применяют антибиотики тетрациклинового ряда из-за их массовой доступности и дешевизны. Для определения тетрациклина используют масс-спектрометрию, ВЭЖХ, ИФА. Недостатками этих методов являются сложность проведения анализа, высокая себестоимость, длительность. В связи с этим, для обнаружения тетрациклина и его производных в пищевых продуктах широко используется тонкослойная хроматография (ТСХ).

Одним из недостатков существующих стандартных методик, является применение сложных систем и высокотоксичных растворителей, таких как метанол, ацетонитрил.

Целью данной работы явилась оптимизация состава подвижной фазы при определении тетрациклина и его производных методом тонкослойной хроматографии.

Основная часть. Выбор систем растворителей, обладающих сниженной токсичностью и высокой эффективностью разделения целевых компонентов проводили по следующему алгоритму: 1) оценка физико-химических свойств аналита; 2) выбор из миксотропного ряда нескольких растворителей, близких по свойствам к определяемому веществу (принцип «подобное растворяет подобное»); 3) оценка растворителя с точки зрения токсичности (ПДК), вязкости, давления насыщенного пара, безопасности работы; 4) экспериментальное определение R_f для данного аналита в каждом из растворителей; 5) оптимизация состава систем растворителей.

С целью прогнозирования эффективности элюента проводили оценку физико-химических свойств аналитов (дипольного момента, липофильности, поляризуемости) которые оказывают значительное влияние на адсорбцию и элюирование веществ в тонком слое сорбента, рассчитывали критерий гидрофобности Шатца.

Квантово-химическое моделирование строения целевых компонентов проводили с помощью программы Hyper Chem 8.0.7. В исходных данных выбирали стандартные ван-дер-ваальсовские радиусы атомов, стандартные диэдральные углы между связями и плоскостями. Оптимизацию молекулярной геометрии и расчет энергетических параметров проводили средствами программного комплекса Hyper Chem. Метод расчета – молекулярная механика, силовое поле – ММ+.

Критерий гидрофобности Шатца рассчитывали по формуле [1]:

$$H = n_h - 4\sqrt{n_f},$$

где n_h – число элементарных гидрофобных фрагментов в молекуле, т. е. сумма атомов углерода и галогенов, а n_f – число полярных групп.

Рассчитанные физико-химические характеристики тетрациклина и его производных приведены в таблице.

Таблица

Физико-химические свойства тетрациклина, глифосата, имидаклоприда и их производных

Аналит	Липофильность	Н-критерий Шатца	Поляризуемость, Å^3	Дипольный момент, D
Окси-тетрациклин	–3,61	8,73	43,88	6,056
Тетрациклин	–3,09	9,35	43,24	4,952
Хлор-тетрациклин	–1,68	10,35	42,51	3,954

Из данных таблицы видно, что производные тетрациклина относятся к соединениям средней гидрофобности и полярности. Гидрофобные свойства возрастают в ряду окситетрациклин < тетрациклин < хлортетрациклин.

В соответствии с физико-химическими характеристиками исследуемых антибиотиков из миксотропного ряда растворителей, приведенного в

справочной литературе [1], были выбраны растворители, которые по своим физико-химическим свойствам наиболее удовлетворяют исследуемым антибиотикам. Предпочтение отдавалось растворителям, отличающимся меньшей токсичностью (учитывали ПДК в воздухе рабочей зоны, давление насыщенного пара, класс опасности), поэтому из плана исследования были исключены метанол, ацетонитрил.

Хроматографический анализ проводили методом восходящей тонкослойной хроматографии. Использовали пластины ««Sorbfil» УФ-254» (ТУ 26-11-17-89) размером 10×10 см, силикагель марки СТХ-1А, с зернением 5-17 мкм, толщина слоя – 100 мкм, связующее – силиказоль, подложка – полиэтилентерефталат. Полученные хроматограммы просматривали в УФ-свете при длине волны 254 нм.

Визуально определяли расстояния, пройденные элюентом (L) и аналитом (l_i) от линии старта и рассчитывали значения фактора удерживания R_f по формуле $R_f = \frac{l_i}{L}$.

Предварительные испытания при разделении тетрациклина и его производных – окситетрациклина и хлортетрациклина показали, что при использовании чистых растворителей невозможно добиться разделения компонентов при их совместном присутствии. В более полярных растворителях, таких как уксусная кислота и спирты, зона антибиотиков перемещается вместе с фронтом подвижной фазы, в менее полярных – бутилацетате и хлороформе – остается на линии старта. Эти проблемы в хроматографии обычно устраняются за счет применения в качестве подвижных фаз смесей растворителей. Выбор оптимальной системы растворителей проводили с помощью математического планирования эксперимента по методу «латинского квадрата». Проведенные исследования показали, что в случае системы бутилацетат – этилацетат – 15 % уксусная кислота (6:2:2**)** удалось достичь приемлемого разрешения (на уровне $\Delta R_f \geq 0{,}1$) для всех исследуемых компонентов.

Заключение. Таким образом, с помощью программного комплекса Hyper Chem 8.0.7 рассчитаны физико-химические характеристики тетрациклина и его производных (дипольный момент, поляризуемость, липофильность, критерий Шатца); для разделения целевых компонентов предложена комбинированная подвижная фаза, которая превосходят известные по эффективности и экологической безопасности.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 124012400348-9).*

Список литературы

1. Рудаков, О.Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии [Текст] / О.Б. Рудаков. – Воронеж: РИЦ ЕФ ВГУ, 2003. – 300 с.

Биохимия и органическая химия

УДК 541.6

ОЦЕНКА БИОЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, ХИТОЗАНА И ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА

Бакирова Э.Р., ORCID 0000-0002-0421-3789,
Гарипова Л.Г., ORCID 0009-0001-6796-7852,
Сунаргулов А.Б., ORCID 0009-0003-1136-3253,
Кулиш Е.И., д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0002-6240-0718
ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», г. Уфа, РФ
elina_bakirova@mail.ru

При повреждении кожи место ранения представляет собой подходящую зону для роста бактерий благодаря своей влажной, теплой и питательной среде. Следовательно, чтобы облегчить регенерацию раневой ткани, крайне важно создаватьматериалы для устранения микробных инфекций из места повреждения. Для достижения этой цели были разработаны различные полимерные композиции, которые составляют основу повязок, противомикробных препаратов, заменителей кожи человека и т.д. Для создания покрытий, способствующих заживлению ран и восстановлению кожи, могут использоваться биополимеры, такие как хитозан, коллаген, поликапролактон, желатин, полилактид и т.п. ПЛ является одним из вариантов использования в повязках на раны по нескольким причинам – биосовместимость, биоразлагаемость, нетоксичность, рассасываемость и разумная цена. Хитозан (ХТЗ) обладает рядом ценных свойств, а именно бактериостатичность, биосовместимость, биоразлагаемость, простота обработки и химическая универсальность. В качестве наполнителей, которые могутпроявлять антимикробнуюактивность в материалах на основе ПЛ и ХТЗ может быть использован цефтриаксон (ЦФТ). Однако, при получении плёночных образцов путем переработки их расплава может возникнуть проблема, связанная с потерей биоцидной активности ЦФТ в композициях. Таким образом, целью данной работы является оценка биоцидной активности композиций ПЛ-ХТЗ-ЦФТ.

В работе использовали два образца ПЛ: марки bio-101 (Biopoly, Китай), ХТЗ(ЗАО «Биопрогресс», Россия), цефтриаксона натриевую соль (ЦФТ) (ПАО «Биосинтез», Россия). Получение композиций на основе ПЛ осуществляли на лабораторном пластографе (Brabender, США). После процесса пластикации образцы композитов помещались в автоматический гидравлический пресс (Carver, США) для формирования пленок. Выбор условий переработки обусловлен проведенной ранее оптимизацией

процесса [1]. Содержание ХТЗ в пленке не превышало 70 масс.ч. в связи с трудностями переработки композиции с большим количеством неплавящегося наполнителя расплавной технологией [2]. Содержание ЦФТ варьировалось от 2.5 до 10.0 % от общей массы полимеров в смеси. Микробиологическая активность оценивалась по подавлению зоны роста образцами исследуемых композиций ПЛ-ХТЗ-ЦФТ Staphylococcusaureus (золотистого стафиллококка). В стерильные чашки Петри помещали образцы полимерного материала (контрольные и опытные) размером 10 ×10 мм^2. Микроорганизмы были посеяны на плотную среду Брайд-Паркер, посевы инкубировали в течении 48 часов при температуре 37 °С. В качестве контрольных служили образцы ПЛ, не проявляющего биоцидной активности и не содержащего ХТЗ и ЦФТ. С помощью линейки измеряли диаметр зон задержки роста вокруг дисков со стороны микробного газона, включая диаметр самих дисков, с точностью до одного миллиметра.

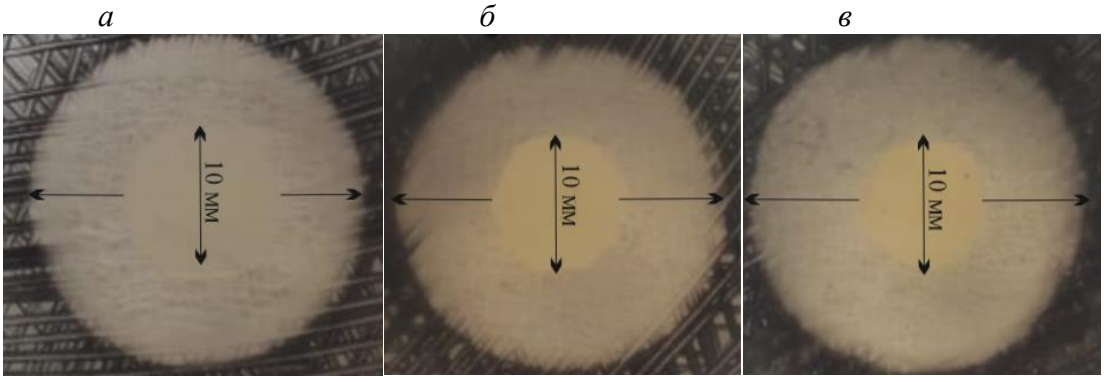


Рис. 1. Зависимость подавления зоны роста Staphylococcusaureus образцами ПЛ-ЦФТ 2,5 % (а), ПЛ- ХТЗ 20 масс.ч.-ЦФТ 5 % (б), ПЛ-ХТЗ 70 масс.ч.-ЦФТ 10 % (в)

В ходе исследования было обнаружено, что значительная зона ингибирования Staphylococcusaureus и максимальная противообрастающая активность наблюдается у образцов состава: ПЛ-ХТЗ 70 масс.ч. – ЦФТ 10 %. На основании полученных результатов установлено, что область зоны роста Staphylococcusaureus заметно уменьшается при повышении содержания ЦФТ от 2.5 до 10.0 %, а также при увеличении количества ХТЗ от 5 до 70 масс.ч. Таким образом, можно сделать вывод: чем больше количество введенных ХТЗ и ЦФТ в полимерных композициях с ПЛ, тем больше область подавления зоны роста Staphylococcusaureus.

Список литературы

1. Бакирова Э.Р. Влияние условий переработки на некоторые характеристики полилактида / Э. Р. Бакирова, Р. Ю. Лаздин, В. В. Чернова, Е. И. Кулиш // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т. 69, № 4. – С. 59-64. – DOI 10.37952/ROI-jbc-01/22-70-4-59. – EDN ELMPNW.
2. Бакирова Э.Р. Реологические подходы к получению материалов на основе композиций полилактид-хитозан/хитин / Э. Р. Бакирова, А. Б. Сунаргулов, Р. Ю. Лаздин, Е. И. Кулиш // Физика и технология перспективных материалов – 2023: Сборник трудов Международной конференции, Уфа, 02-06 октября 2023 года. – Уфа: Уфимский университет науки и технологий, 2023. – С. 37-39. – EDN CCRWZO.

УДК 547-326:544.473: 544.478.1(541.128/128.5)

ИЗУЧЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ИОННЫХ ПАР В МЕЖФАЗНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Дорошкевич В.С., ORCID0000-0001-6566-8747
Баранова О.В., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-9173-2036,
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
v.s.doroshkevich@mail.ru

Введение. Межфазно – каталитические процессы широко используются в синтетической органической химии, в промышленности, для утилизации экотоксикантов и в других процессах.

Все межфазно-каталитические процессы в системе жидкость/ жидкость в общем случае можно представить схемой, которая включает в себя стадию экстракции ионных пар из водной фазы в органическую (1) и химическое взаимодействие в объеме органической фазы (2):

$$Q\text{-}Z_{ОФ} + Y^-_{ВФ} \rightleftharpoons Q\text{-}Y_{ОФ} + Z^-_{ВФ} \quad (1)$$

$$R\text{-}X + Q\text{-}Y \longrightarrow R\text{-}Y + Q\text{-}X \quad (2)$$

где ОФ – органическая фаза; ВФ – водная фаза; Q-Z – субстрат; Y^- – нуклеофил; Q-Y – активная форма межфазного катализатора; Z^- – нуклеофуг; R-Y – продукт; Q-X – исходная форма межфазного катализатора.

Для прогноза эффективности межфазного катализатора, для объяснения наблюдаемых кинетических закономерностей, полученных в ходе эксперимента, необходимо владеть информацией о распределении между фазами всех интермедиатов по ходу процесса, а также знать численные значения констант селективности ионного обмена, которые показывают, какой анион преимущественно экстрагируется в органическую фазу.

Цель работы – изучение распределения катиона и аниона межфазного катализатора, а также липофильного продукта реакции по ходу процесса гидролиза 4 – нитрофенилового эфира N –бензилоксикарбо- нилглицина в системе жидкость/жидкость в условиях конкурентной экстракции трех анионов: нуклеофила, нуклеофуга и противоиона межфазного катализатора.

Задачи: изучить влияние концентрации реагентов, межфазного катализатора на кинетику исследуемой реакции; установить закономерности влияния продуктов реакции (4 – нитрофенолят-аниона) на перераспределение ониевого катиона между фазами и их взаимосвязь с кинетикой гидролиза в двухфазной системе.

Методы исследования. Для изучения кинетики реакции в двухфазной системе использовали метод отбора проб с последующим определением концентрации продукта с помощью ионометрического и спектрофотометрического методов.

Условия:

Водная фаза – боратный буферный раствор (pH=10.0).

Органическая фаза – хлороформ.

Температура – 298 К,

Субстрат – 4 – нитрофениловый эфир N –бензилоксикарбонилглицина

Катализатор – тетрафенилфосфоний бромид (ТФФБ).

Скорость перемешивания двухфазной системы ~ 1000 об./мин

Основная часть. В изучаемой реакционной системе наблюдается конкурентная экстракция трех анионов – бромид-аниона, 4-нитрофенолят-аниона и гидроксид-иона. При этом целевая реакция осуществляется при экстрации в органическую фазу гидроксид-иона.

Для изучения экстракционных равновесий в реакционной среде смоделированы системы с различными концентрациями катализатора ($1\cdot10^{-3}$М, $3\cdot10^{-3}$М, $5\cdot10^{-3}$М, $7\cdot10^{-3}$М, $9\cdot10^{-3}$М) и степенью конверсии субстрата (0 – 90 %).

Нами были получены следующие результаты. Увеличение степени конверсии субстрата в исследуемой системе приводит к уменьшению содержания противоиона катализатора, растет относительная концентрация тетрафенилфосфоний-катиона и 4-нитрофенолят-аниона органической фазе. Т.е. с увеличением степени конверсии субстрата продукт реакции вытесняет из органической фазы противоион катализатора. По результатам экспериментальных исследований были рассчитаны константы селективности экстракции бромид-аниона по отношению к 4-нитрофенолят-аниону ($K^{сел}_{Br^-/4NO_2ArO^-}$) по формуле:

$$K^{сел}_{Br^-/4NO_2ArO^-} = \frac{[Br^-]_{оф}[C_{4-NO_2ArO^-}]_{вф}}{[Br^-]_{оф}[C_{4-NO_2ArO^-}]_{вф}}$$

На рисунке представлена зависимость коэффициента селективности обмена бромид-иона на 4-нитрофенолят анион от концентрации 4-нитрофенолят-аниона (от увеличения степени конверсии субстрата).

Заключение. Таким образом, с увеличением степени конверсии субстрата происходит уменьшение константы селективности ионного обмена (рис.1). При этом преимущество в экстракции с увеличением степени конверсии субстрата имеет 4 – нитрофенолят – анион по сравнению с бромид – ионом. Рассчитанные константы селективности могут быть использованы для интерпретации кинетических исследований и вычисления истинных констант скорости межфазных процессов.

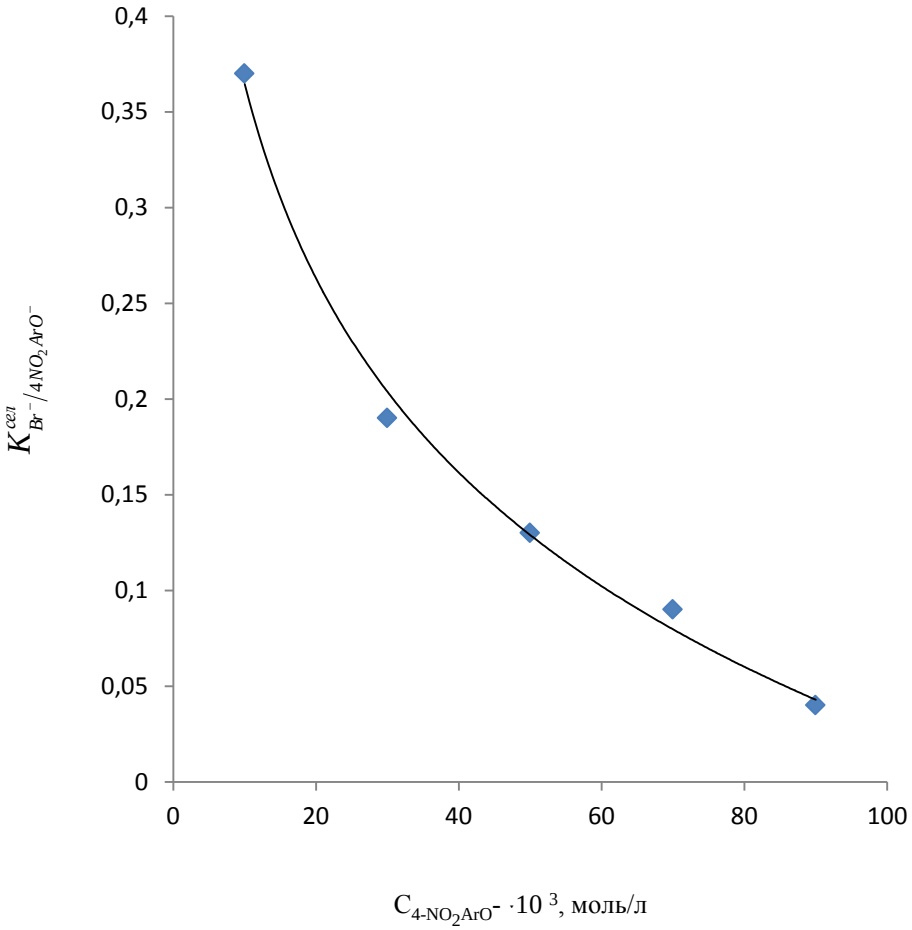


Рис. Зависимость константы селективности бромид – иона ($K^{сел}_{Br^-/4NO_2ArO^-}$) от концентрации 4 – нитрофенола ($C_{4\text{-}NO2ArO^-} \cdot 10^3$, моль/л)

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 124012400355-7).*

УДК 544.72

СОРБЦИОННЫЕ И АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИГАЛОГЕНИДОВ БИС-ИМИДАЗОЛИЯ

Котенко А.А., Авраменко А.С., Полякова О.Ю., Михайлов В.А., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-4184-1805
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, РФ
mikhail0vvasilii@yandex.ru

Длинноцепочечные алкилпроизводные четвертичного азота активно и успешно изучаются как поверхностноактивные вещества (ПАВ), однако в случае дикатионных возникает проблема неясности с числом частиц,

адсорбируемых на поверхности. Как сильные электролиты, в водных растворах они генерируют три иона (дикатион и два аниона), однако оценки предельной концентрации и площади под частицей на основе многочисленных тензиометрических измерений и с учетом этого обстоятельства [1,2] расходятся с результатами нейтронной рефлектометрии [3]. Эта проблема вполне осознана [4], но общего решения пока не найдено. В редких случаях ее можно обойти, а именно при условии очень высокой сорбционной активности ПАВ. При этом условии сорбция ПАВ в поверхностный слой малого геометрического объекта (капля) приводит к существенному обеднению объема раствора (уменьшению текущей концентрации сурфактанта в объеме раствора по сравнению с задаваемой изначально); такого обеднения не происходит при измерениях в сосудах с большим отношением объема к площади поверхностного слоя.

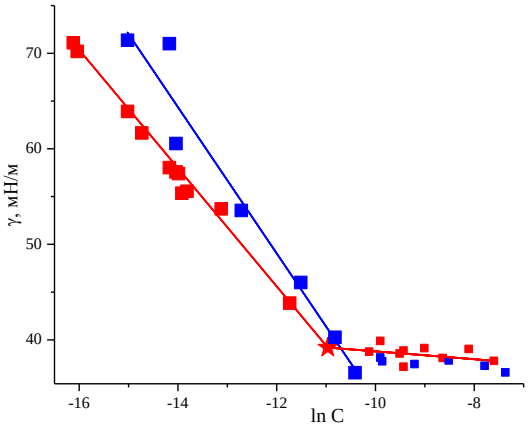


Рис. 1. Зависимости поверхностного натяжения γ от аналитической (задаваемой) концентрации для водных растворов ДМИП, измеренного методом кольца ДюНуи (красные символы) и путем анализа формы висячей капли (синие)

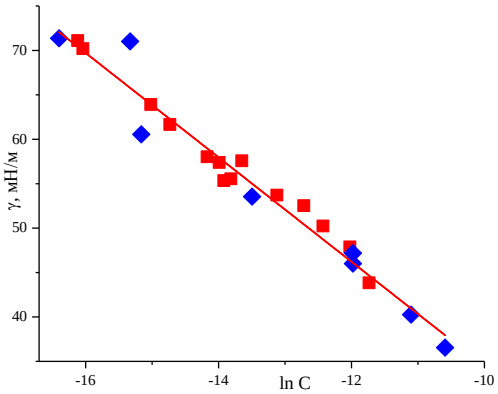
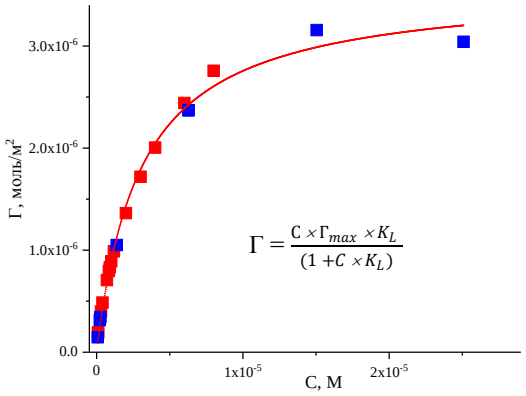


Рис. 2. Слияние двух зависимостей в одну при учете действующей концентрации ДМИП в капле

Теоретические основы подхода изложены в работах В.Б. Файнермана и Р. Миллера [5]. Предполагается, что при равных поверхностных

натяжениях γ растворов поверхностные концентрации Γ также равны; зная объем V и площадь поверхности S капли, можно вычислить убыль ПАВ из объема раствора в каждой точке, поверхностную концентрацию и действующую объемную концентрацию.

На рис. 1 представлен пример применения такого подхода к зависимостям поверхностного натяжения от начальной (задаваемой) концентрации дибромида 1,3-бис(3`-имидазолий-1`-ил)пропана ДМИП. Зависимость слева получена методом кольца ДюНуи (тензиометр ТЕ-1, Lauda, Germany, отношение V/S > 10), зависимость справа – методом анализа формы висячей капли (PAT-2P, SINTERFACE Technologies, Germany; отношение V/S < 0.7).Если учесть уменьшение концентрации в капле указанным способом, обе зависимости становятся идентичными (рис. 2). При этом зависимость рассчитанной таким образом поверхностной концентрации Γ от концентрации ДМИП в растворе приобретает вид кривой с насыщением (рис. 3), описываемой в рамках концепции равновесного образования мономолекулярного поверхностного слоя, в котором отдельные молекулы не взаимодействуют друг с другом (модель Лэнгмюра [4]).



$K_L = (3.31 \pm 0.19) \cdot 10^5$ л/моль
$\Gamma_{max} = (3.58 \pm 0.08) \cdot 10^{-6}$ моль/м^2
$A_{min} = 46$ Å^2

Рис. 3. Зависимость поверхностной концентрации ДМИП от концентрации в объеме (кольцо ДюНуи – красные символы, капля – синие)

Полученные при обработке по уравнению Лэнгмюра константа равновесия $K_L = \Gamma/(\Gamma_{max}-\Gamma)/C$, величина предельной поверхностной концентрации Γ_{max}, и оценка минимальной площади A_{min}, занимаемой молекулой ДМИП на поверхности раздела «раствор-воздух», приведены в таблице рядом с рисунком.

Высокие значения констант равновесия для сорбции бис-имидазолиевых солей из водных растворов отмечались ранее, и это явление имеет общий характер. Именно высокая сорбция обеспечивает переход значимой части ПАВ из раствора на поверхность капли и наблюдаемые в эксперименте различия в результатах измерений методом кольца ДюНуи и висячей капли.

Столь малое значение площади под молекулой A_{min}, сопоставимое с соответствующими величинами (39÷50 Å^2) для монокатионных ПАВ [3,6], противоречит популярной модели Менгера [1,2] для сорбции и агрегации дикатионных ПАВ с гибкими (не ограниченными в подвижности) спейсером и хвостами, часто именуемой как Gemini model (рис. 4). Совершенно очевидно, что два сложенных вместе алкильных хвоста чисто геометрически не могут занимать столько же места, сколько занимает один. Гораздо более вероятным представляется сорбция максимально вытянутых конформеров ДМИП (и других БИС) на поверхности раздела под прямым (или близким к нему) углом (рис. 4).

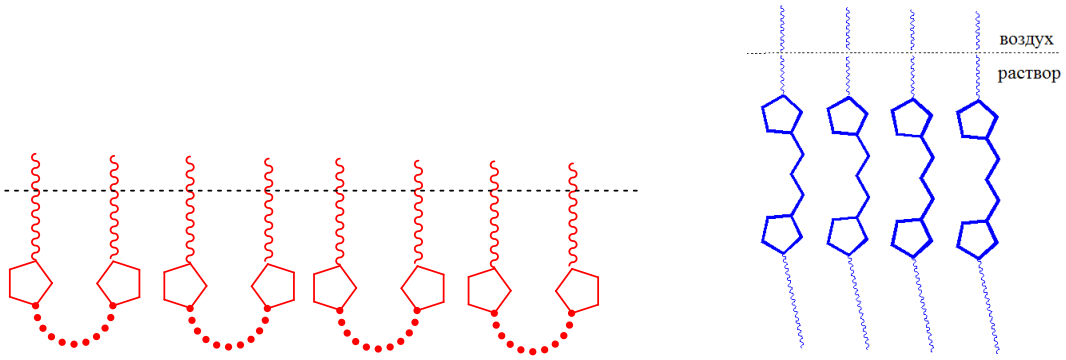


Рис. 4. Сопоставление модели Менгера (Gemini model, слева) и предлагаемой модели организации поверхностного слоя при адсорбции бис-имидазолиевых солей на поверхности раздела «раствор – воздух»

Предлагаемая модель непротиворечиво объясняет как равновесные свойства поверхности раздела «жидкость-воздух» для растворов ДМИП в воде, так и наблюдаемые временные зависимости формирования поверхностного слоя многих БИС, нехарактерные для монокатионных ПАВ.

Список литературы

1. Menger, F. M. Interfacial Composition of Gemini Surfactant Micelles Determined by Chemical Trapping / F. M. Menger, J. S. Keiper, B. N. A. Mbadugha, K. L. Caran, L. S. Romsted // Langmuir. – 2000. – Vol. 16, iss. 23. – P. 9095–9098. https://doi.org/10.1021/la0003692.
2. Zana, R. Dimeric (Gemini) Surfactants: Effect of the Spacer Group on the Association Behavior in Aqueous Solution / R. Zana // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – Vol. 248, iss. 2. – P. 203–220. https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8104
3. Li, P. X. Limitations in the Use of Surface Tension and the Gibbs Equation To Determine Surface Excesses of Cationic Surfactants / Pei Xu Li, R. K. Thomas, J. Penfold // Langmuir, 2014. – Vol. 30, iss. 23. – P. 6739−6747. https://doi.org/10.1021/la501287v
4. Rosen, M. J. – Surfactants and Interfacial Phenomena. 4th Edition. / M. J. Rosen, J. T. Kunjappu. – Wiley, 2012. – 700 p. https://doi.org/10.1002/9781118228920 , ISBN 978-0-470-54194-4.
5. Fainerman, V. B.; Miller, R. Direct Determination of Protein and Surfactant Adsorption by Drop and Bubble Profile Tensiometry / V. B. Fainerman, R. Miller. In: R. Miller &

L. Liggieri (Eds.) Bubble and Drop Interfaces; Progress in Colloid and Interface Science, Brill Publishing: Leiden, The Netherlands, 2011. – Vol. 2. – pp. 179−193. ISBN: 9789004174955.
6. Rijnbout, J. B. Adsorption and dimerization of hexadecyltrimethylammonium bromide from surface tension measurements / J. B. Rijnbout // Journal of Colloid and Interface Science. – 1977. – Vol. 62, iss.1. – P. 81–86. https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90067-4.

УДК 577.152.193 : 631.811.98

ВЛИЯНИЕ БИОПРЕПАРАТОВ ВЭРВА И ВЭРВА-ЕЛЬ НА ПЕРОКСИДАЗНУЮ АКТИВНОСТЬ

***Кравченко Е.М.*[1],** ORCID 0009-0008-9153-9701,
***Хуршкайнен Т.В.*[2],** канд. хим. наук, доц. ORCID 0000-0003-2710-243X
***Кучин А.В.*[2],** д-р хим. наук, проф., академик РАН, ORCID 0000-0003-4322-7961,
***Курас М.М.*[1],** ORCID 0009-0003-7933-4440,
***Макурина О.В.*[1],** ORCID 0009-0004-3701-1130
[1]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
[2] Институт химии ФГБУ ФИЦ «Коми научный центр» УрО РАН, г. Сыктывкар, РФ
elena_kravchenko1994@mail.ru

Введение. Биопрепараты «Вэрва» и «Вэрва-Ель» (разработчик Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар), получаемые при переработке хвои пихты и ели, используются в качестве фунгицидов и стимуляторов роста. Эти препараты оказывают положительный эффект на всхожесть семян, рост и развитие лесных и сельскохозяйственных культур [1-3], являясь при этом экологически безопасными. Несмотря на интенсивное изучение биологических эффектов данных препаратов, молекулярные механизмы их действия исследованы мало.

Целью данной работы является исследование влияния биопрепаратов «Вэрва» и «Вэрва-Ель» на активность пероксидазы хрена.

Основная часть. Растительные пероксидазы участвуют во многих жизненных процессах, в том числе, роста, деления и дифференциации клеток, передачи сигналов, защиты от ксенобиотиков и оксидативного стресса [4]. Хвойные экстракты являются системами со сложным составом. Действующими веществами препарата «Вэрва» являются тритерпеновые кислоты, а «Вэрва-Ель» – флавоноиды. Эти вещества, будучи регуляторами метаболизма растений, могут влиять на активность пероксидазы *in vivo*, как на маркер оксидативного стресса, или процессов роста и дифференциации клеток. С другой стороны, эти вещества способны изменять скорость ферментативной реакции *in vitro*.

Исследовали влияние добавок биопрепаратов «Вэрва» и «Вэрва-Ель» на начальную скорость окисления *орто*-фенилендиамина пероксидом водорода в присутствии пероксидазы хрена (Fluka). За скоростью превращения субстрата следили спектрофотометрически при длине волны 448 нм в термостатируемой кювете.

Установили (см. таблицу), что добавки биопрепаратов снижают активность пероксидазы, эффект усиливается при увеличении концентрации. «Вэрва-Ель» ингибирует пероксидазное окисление *орто*-фенилендиамина в несколько раз сильнее, чем «Вэрва». Несмотря на то, что эффект снижения активности отмечается и при введении добавки в реакционную смесь в момент начала реакции, предварительное выдерживание пероксидазы хрена с «Вэрва-Ель» усиливает ингибирующий эффект. При смешивании данного препарата в концентрации 0,16 % с пероксидом водорода и пероксидазой изменения спектрофотометрически не наблюдались, то есть, пероксидазное окисление компонентов экстракта маловероятно.

Таблица

Влияние препаратов «Вэрва» и «Вэрва-Ель» на скорость пероксидазного окисления *орто*-фенилендиамина

Добавка биопрепарата	V_0, мкМ/с	Активность пероксидазы по сравнению с контролем
Контроль	0,36	100 %
0,04 % Вэрва	0,36	98 %
0,16 % Вэрва	0,28	77 %
0,04 % Вэрва-Ель	0,24	65 %
0,16 % Вэрва-Ель (сразу после смешивания)	0,12	33 %
0,16 % Вэрва-Ель (пероксидаза инкубировалась 5 минут)	0,06	18 %
0,16 % Вэрва-Ель (пероксидаза инкубировалась 15 минут)	0,02	6 %

T = 35 °C, 0,1 М цитратный буфер pH 4,6, $[H_2O_2]$ = [ОФ] = 200 мкМ, [HRP] = 0,1 мг/л.

Заключение. Показано заметное снижение скорости пероксидазного окисления *орто*-фенилендиамина в присутствии добавок хвойных биопрепаратов «Вэрва» и «Вэрва-Ель», увеличивающееся при увеличении времени инкубирования пероксидазы с препаратами.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках молодежной лаборатории по исследованию реакционной способности органических соединений (№ госрегистрации НИОКТР 124051400022-7).*

Список литературы

1. Влияние биопрепаратов Вэрва и Вэрва-ель на рост сеянцев сосны обыкновенной / Т. В. Хуршкайнен, Е. М. Андреева, С. К. Стеценко [и др.] // Химия растительного сырья. – 2019. № 1. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-biopre paratov-verva-i-verva-el-na-rost-seyantsev-sosny-obyknovennoy.

2. Ким, К. Е. Опыт использования регулятора роста Вэрва-Ель в культуре картофеля in vitro / Ким К. Е., Казанцева Е. А., Булдаков С. А. // Актуальные вопросы развития отраслей сельского хозяйства: теория и практика. Материалы V Всеросс. научно-практической конференции молодых ученых АПК. п. Рассвет, 2023.
3. Влияние стимуляторов роста природного происхождения на проростки хвойных пород / Е. М. Андреева, С. К. Стеценко, А. В. Кучин [и др.] // Лесо-технический журнал. – 2016. № 3 (23). URL: https://cyberleninka.ru /article/n/vliyanie-stimulyatorov-rosta-prirodnogo-proishozhdeniya-na-prorostki-hvoynyh-porod.
4. A Comprehensive Review on Function and Application of Plant Peroxidases [Text] / V. P. Pandey, M. Awasthi, S. Singh et al. // Biochemistry and Analytical Biochemistry. – 2017. – V. 6, № 1. – P. 1-16. DOI: 10.4172/2161-1009.1000308.

УДК 547.818.1

НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ 3-АЦИЛ-2-МЕТИЛИНДОЛОВ ГАЛОГЕНАЛКАНАМИ В ПРИСУТСТВИИ LDA

Лысенко Е.А., Крачковская А.В., канд. хим. наук
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону, РФ
eklys@sfedu.ru

Ранее в нашей лаборатории была обнаружена новая каскадная реакция тиопирано[4,3-*b*]индол-3(5*H*)-тионов **1** с диметилацетилендикарбоксилатом (ДМАД), приводящая к тиопирано[4,3 *b*]индолам типа **2** [1] (схема 1).

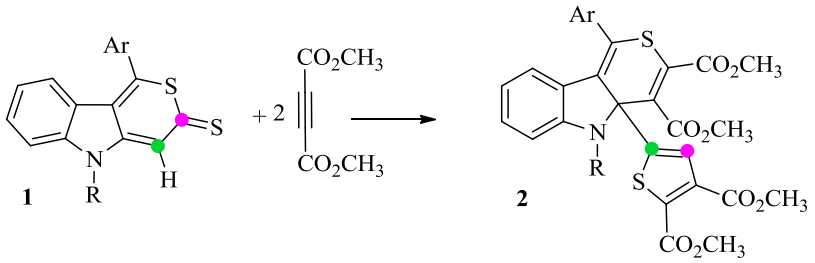


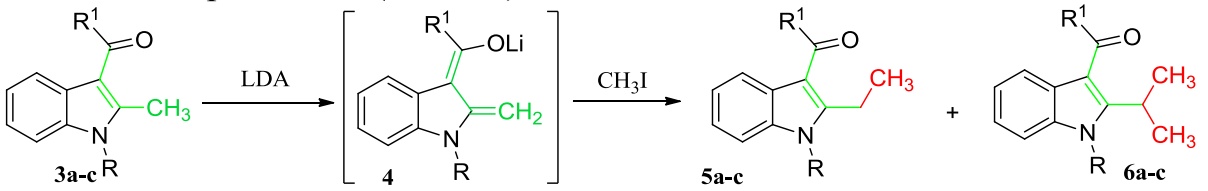
Схема 1

Для детального исследования влияния структурных и электронных факторов на ход этой перегруппировки была поставлена цель расширить круг исходных соединений. Для этого необходимо было получить 3-ацил-2-алкилиндолы с 2-алкильной группой, в которой число атомов углерода больше или равно двум. Планировалось получить их путем алкилирования исходной метильной группы алкилгалогенидами в присутствии диизопропиламида лития (LDA).

Нами были проведены реакции алкилирования 3-ацил-2-метилиндолов с помощью йодметана, бромэтана, йодпентана,

диэтилсульфата и бензилхлорида в присутствии LDA. К образованию продуктов алкилирования по метильной группе привели реакции с йодметаном и бензилхлоридом.

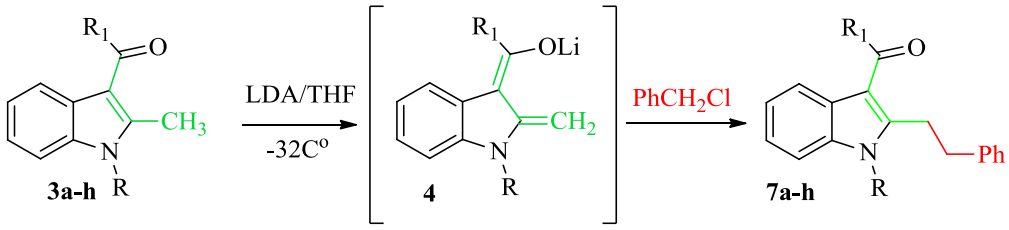
Так, оказалось, что реакции метилирования проходят неселективно: образуется смесь исходных соединений **3**, продуктов монометилирования **5** и диметилирования **6** (схема 2).



3a, 5a (43%): R = Me, R_1 = Ph
3b, 5b (46%): R = Bn, R_1 = p-Tol
3c, 5c (52%): R = Bn, R_1 = Ph

Схема 2

В случае использования бензилхлорида реакции протекают селективно и с высокими выходами. В результате были получены (1-алкил-2-фенэтил-1*H*-индол-3-ил)(арил)метаноны **7a-i** (схема 3).



3a, 7a (69%): R = Me, R_1 = Ph
3b, 7b (63%): R = Bn, R_1 = p-Tol
3c, 7c (90%): R = Bn, R_1 = Ph
3d, 7d (70%): R = Me, R_1 = p-Tol
3e, 7e (42%): R = Me, R_1 = t-Bu
3f, 7f (67%): R = Et, R_1 = Ph
3g, 7g (33%): R = Et, R_1 = C_6H_4Cl
3h, 7h (56%): R = Me, R_1 = C_6H_4Cl

Схема 3

Строение полученных соединений доказано методами ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00362).*

Список литературы

1. Suzdalev, K.F. Lithium-Promoted Cycloaddition of Indole-2,3-dienolates and Carbon Disulfide as a One-Pot Route to Thiopyrano[4,3-*b*]indole-3(5*H*)-thiones/ K.F. Suzdalev, J.V. Vyalyh, V.V. Tkachev, E.A. Lysenko, O.N. Burov, A.V. Lisovin, M.E. Kletskii, S.V. Kurbatov // J. Org. Chem. – 2021. – C. 11698–11707. DOI: 10.1021/acs.joc.1c01200

УДК 577.152.193 + 577.15.08

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПЕРОКСИДАЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТОП-РЕАГЕНТА

Макурина О.В., ORCID 0009-0004-3701-1130,
Кравченко Е.М., ORCID 0009-0008-9153-9701
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
elena_kravchenko1994@mail.ru

Введение. Определение активности пероксидаз является рутинной операцией во многих видах работ, от исследования жизненных процессов различных организмов, до получения ферментных препаратов. В качестве параметра, коррелирующего с пероксидазной активностью, как правило, используют начальную скорость превращения субстрата.

Цель работы – подбор условий остановки пероксидазного окисления *орто*-фенилендиамина (ОФ) для определения ферментативной активности.

Основная часть. Известен ряд веществ, останавливающих или тормозящих пероксидазное окисление, в частности ионы кадмия, тиоловые соединения, концентрированные кислоты, избыток пероксида водорода, органические растворители [1-4]. В качестве стоп-реагентов нами были испытаны этиловый спирт, додецилсульфат натрия, соляная кислота и концентрированный раствор пероксида водорода (таблица 1).

Таблица 1

Влияние стоп-реагентов на начальную скорость пероксидазного окисления ОФ

Стоп-реагент	V_0, М/с		Пероксидазная активность после введения стоп-реагента
	Фермент	Фермент + стоп-реагент	
Спирт этиловый 1 мл	$3{,}54\cdot10^{-7}$	$5{,}22\cdot10^{-8}$	15 %
Спирт этиловый 1 мл*	$6{,}27\cdot10^{-7}$	$4{,}25\cdot10^{-8}$	7 %
HCl 4,1 М 0.1 мл	$4{,}31\cdot10^{-7}$	$1{,}61\cdot10^{-8}$	4 %
HCl 4,1 М 0.2 мл	$3{,}42\cdot10^{-7}$	$3{,}73\cdot10^{-9}$	1 %
H_2O_2 60 % 0,2 мл	$3{,}14\cdot10^{-7}$	$7{,}98\cdot10^{-9}$	3 %
H_2O_2 60 % 0,05 мл	$3{,}34\cdot10^{-7}$	$1{,}97\cdot10^{-8}$	6 %
H_2O_2 60 % 0,1 мл	$1{,}79\cdot10^{-7}$	$8{,}35\cdot10^{-9}$	5 %
SDS-Na 10 % 0,1 мл	$2{,}48\cdot10^{-7}$	$2{,}18\cdot10^{-8}$	9 %

*При концентрации HRP 0,2 мг/л; ** С учетом разбавления; Т = 35 °С, 0,1 М цитратный буфер pH 4,6, $[H_2O_2]$ = 200 мкМ, [ОФ] = 200 мкМ, [HRP] = 0,1 мг/л.

На кинетических кривых пероксидазного окисления ОФ имеется линейный начальный участок длительностью не менее 1 минуты для наибольшей из исследованных концентраций фермента (0,2 мг/л). Для проб с высокой активностью пероксидазы введение стоп-реагента целесообразно по прошествии 30 с – 1 минуты после начала реакции, а для более низких концентраций – позже, по достижении достаточной интенсивности окраски.

Наиболее эффективными стоп-реагентами из исследованных оказались HCl и H_2O_2. Соляная кислота достаточно заметно смещает полосу поглощения продукта окисления ОФ, так что в итоге остановились на торможении 60 %-ным H_2O_2. Разница между остановкой реакции в объеме 2,5 мл введением 0,2 и 0,1 мл стоп-реагента несущественна. Использование дозатора при введении реагентов пероксидазного окисления, хотя бы последнего, а также при остановке реакции, повышает точность измерения времени и существенно снижает ошибку (таблица 2).

Таблица 2

Точность определения скорости пероксидазного окисления ОФ непосредственно спектрофотометрически и при торможении стоп-реагентами

Стоп-реагент	Примерное время введения стоп-реагента, с	Объем стоп-реагента, мл	V_0, М/с
Непосредственно спектрофотометрически			$(3,85 \pm 0,77)\cdot10^{-7}$
HCl 4,1 М стеклянными пипетками*	30	0,2	$(4,3 \pm 1,1)\cdot10^{-7}$
HCl 4,1 М	30	0,2	$(3,93 \pm 0,46)\cdot10^{-7}$
HCl 4,1 М	60	0,2	$(3,46 \pm 0,08)\cdot10^{-7}$
HCl 4,1 М	30	0,1	$(3,44 \pm 0,18)\cdot10^{-7}$
H_2O_2 60%	60	0,1	$(3,44 \pm 0,36)\cdot10^{-7}$
H_2O_2 60%	30	0,1	$(3,15 \pm 0,08)\cdot10^{-7}$

T = 35 °C, 0,1 М цитратный буфер pH 4,6, [H_2O_2] = 200 мкМ, [ОФ] = 200 мкМ, [HRP] = 0,1 мг/л. Кроме опыта (*), реагент, начинающий реакцию (рабочий раствор H_2O_2) и стоп-реагент (концентрированный H_2O_2) вводится дозаторами

Активность использованной пероксидазы хрена (Fluka), определенная спектрофотометрически при окислении ОФ непосредственно в кювете в указанных условиях, составляет 344 ± 52 U/мг, а методом отбора проб с торможением 60 % раствором H_2O_2 – 381 ± 49 U/мг.

Методика была апробирована на фракциях экстракта капусты белокочанной, который подвергали фракционному размораживанию [5]. Как видно из таблицы 3, результаты определения активности методом отбора проб отличаются от результатов, полученных при проведении реакции в кювете спектрофотометра не более чем на 14 %, то есть, не превышают ошибку метода спектрофотометрического определения начальной скорости.

Заключение. Подобраны условия определения пероксидазной активности по начальной скорости окисления *орто*-фенилендиамина с использованием стоп-реагента. Показана высокая эффективность концентрированного пероксида водорода и соляной кислоты при торможении пероксидазного окисления *орто*-фенилендиамина.

Таблица 3

Точность определения активности пероксидазы во фракциях экстракта капусты белокочанной

Фракция экстракта	V_0, М/с (кювета)	V_0, М/с (при торможении H_2O_2)	Различие результатов спектрофотометрии и торможения
Исходный экстракт	$4{,}81 \cdot 10^{-6}$	$5{,}61 \cdot 10^{-6}$	14 %
Концентрат	$1{,}13 \cdot 10^{-5}$	$1{,}11 \cdot 10^{-5}$	2 %
Концентрат	$7{,}35 \cdot 10^{-6}$	$6{,}45 \cdot 10^{-6}$	14 %
Разбавл. фракция	$7{,}39 \cdot 10^{-7}$	$6{,}73 \cdot 10^{-6}$	10 %
Концентрат	$5{,}10 \cdot 10^{-6}$	$4{,}93 \cdot 10^{-6}$	3 %

T = 35 °C, 0,1 М цитратный буфер pH 4,6, $[H_2O_2]$ = 200 мкМ, [ОФ] = 200 мкМ. Реагент, начинающий реакцию (рабочий раствор H_2O_2) и стоп-реагент (концентрированный H_2O_2) вводится дозаторами.

Система апробирована при определении активности пероксидазы экстракта капусты. Погрешность метода фотоколориметрического определения концентрации с использованием стоп-реагента практически равна погрешности спектрофотометрического определения с непосредственным проведением реакции в термостатируемой кювете.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках молодежной лаборатории по исследованию реакционной способности органических соединений (№ госрегистрации НИОКТР 124051400022-7).*

Список литературы

1. Raouia, A. Highly selective and sensitive detection of cadmium ions by HRP enzyme inhibition using a colorimetric microplate reader and smartphone paper-based analytical device / A. Raouia, A. Aziz // Microchem. J. – 2021. – Vol. 172. – P.106940. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106940.
2. Valderrama, B. Deactivation of Hemeperoxidases by Hydrogen Peroxide: Focus on Compound III. Biocatalysis Based on Heme Peroxidases In: Torres, E., Ayala, M. (eds) Biocatalysis Based on Heme Peroxidases. Springer, Berlin, Heidelberg. – 2010. – P. 291–314. doi:10.1007/978-3-642-12627-7_11.
3. Inhibition of horseradish peroxidase by thiol type inhibitors: Mercaptoethanol and mercaptoacetic acid / S. Reyhaneh, J. Vahab, S. Reza et al. // Journal of Molecular Liquids. – 2006. – V. 128. – P. 175-177. DOI 10.1016/j.molliq.2006.01.005.
4. Bovaird, J Optimizing the o-phenylenediamine assay for HRP: Effects of phosphate and pH, substrate and enzyme concentrations, and stopping reagents / J. Bovaird, T. Ngo, H. Lenhoff / Clin. chem. – 1983. – V. 28. – P. 2423-2426. DOI 10.1093/clinchem/28.12.2423.
5. Кравченко, Е. М. Выделение и концентрирование пероксидазы белокочанной капусты / Кравченко Е.М., Одарюк И.Д. // Технологии переработки отходов с получением новой продукции. Материалы III Всеросс. науч.-практ. конф. с межд. уч. Киров. – 2021. – С. 122-126.

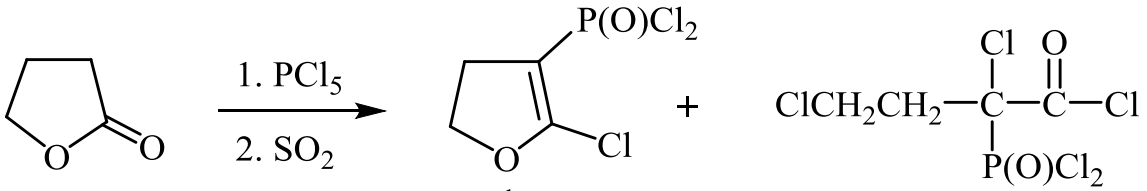
УДК 547.241

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СУЛЬФАТА ГИДРОКСИЛАММОНИЯ С АДДУКТОМ γ-БУТИРОЛАКТОНА И ПЕНТАХЛОРИДА ФОСФОРА

Митрасов Ю.Н., д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0002-4083-7863,
Савинова Н.П., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-2779-5515
Лукичева Н.А., Афанасьева К.С.
ФГБОУ ВО «Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева», г. Чебоксары, РФ
mitrasov_un@mail.ru

Введение. Пентахлорид фосфора широко применяется в органическом синтезе в качестве хлорирующего агента для различных классов соединений. Наряду с этим при взаимодействии с нуклеофильными реагентами в определенных условиях происходит образование соединений с фосфор-углеродной связью. В этом направлении наиболее обширны исследования, посвященные реакциям пентахлорида фосфора с алкенами [1]. В последствии в качестве нуклеофилов успешно использовались насыщенные кислород-, серо- и азотсодержащие соединения (простые эфиры, ацетали, кетали, тетрагидрофураны, пираны, 1,3-диоксоланы, диалкилсульфиды, диэтилсульфоксид, третичные амины, сложные эфиры и амиды карбоновых кислот), которые в результате первичных процессов хлорирования и дегидрохлорирования превращаются в ненасыщенные производные, способные в последующем приводить к получению фосфорорганических соединений [1].

Весьма интересным объектом фосфорилирования является γ-бутиролактон. Известно, что он реагирует с пентахлоридом фосфора в мягких условиях с образованием промежуточного аддукта, обработка которого оксидом серы (IV) приводит к получению двух ценных полупродуктов фосфорорганического синтеза: дихлорангидрида 2-хлор-4,5-дигидрофурил-3-фосфоновой кислоты (**1**) и 2,4-дихлор-2-дихлорфосфорилбутаноилхлорида (**2**) [2, 3]. В качестве продуктов конкурирующей реакции хлорирования были выделены 2,2-дихлортетргидрофуран [2] и 4-хлорбутаноилхлорид [3].



1 **2**

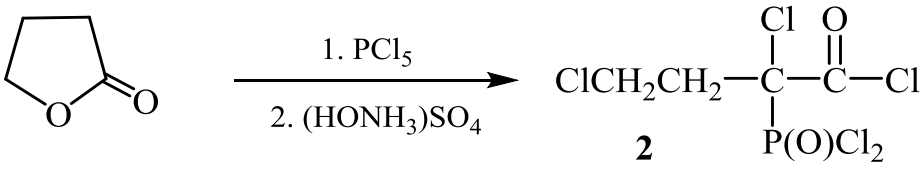
Нами было установлено, что при замене оксида серы (IV) на хлористый сульфурил реакция протекает более однозначно и единственным продуктом фосфорилирования является хлорангидрид **2** [4]. Однако высокая токсичность и летучесть хлористого сульфурила затрудняют широкое препаративное применение этого способа. Поэтому поиск нового и безопасного трансформера аддукта γ-бутиролактона с пентахлоридом фосфора представляет повышенный интерес.

Цель. Целью работы является разработка нового трансформера аддукта γ-бутиролактона и пятихлористого фосфора, приводящего к упрощению процесса и в целом, к расширению линейки аналогичных реагентов.

Основная часть. При выборе нового трансформера нами учитывалась способность дихлорфосфоната **1** при действии хлора или хлористого сульфурила с высоким выходом превращаться в хлорангидрид **2** [4, 5]. Из литературы известно хлорирующее действие некоторых производных серной кислоты – диметилсульфата, хлористого сульфурила или сульфата гидроксиламмония при трансформации аддуктов пятихлористого фосфора и простых эфиров, которая завершается образованием 2-алкокси-1-хлорэтенилдихлорфосфонатов, вместо ожидаемых 2-алкоксиэтенилдихлорфосфонатов [6, 7].

В связи с этим повышенный интерес представляло использование доступного сульфата гидроксиламмония для обработки аддукта γ-бутиролактона и пентахлорида фосфора.

Общая методика проведения процесса заключалась в первоначальном взаимодействии пятихлористого фосфора с γ-бутиролактоном в среде инертного органического растворителя (абсолютного бензола или четыреххлористого углерода) с образованием промежуточного аддукта в условиях, аналогичных описанным в работе [2], который в дальнейшем обрабатывали сульфатом гидроксиламмония при комнатной температуре. После отделения солей аммония перегонкой был получен хлорангидрид **2.**



2

Проведение процесса при более высокой температуре вызывает уменьшение выхода целевого хлорангидрида **2.**

Строение полученного хлорангидрида **2** подтверждали данными ИК-, ЯМР ^{1}H и ^{31}P спектров, а состав – элементным анализом. В ИК спектре имеются интенсивные полосы поглощения 1777, 1281, 587 $см^{-1}$, характерные для валентных колебаний C=O, P=O и P–Cl связей. В спектре ЯМР ^{1}H протоны метиленовых групп проявляются в виде мультиплетов с δ

3.31 м. д. (2H, $ClCH_2CH_2$) и 2.97 м. д. (2H, $ClCH_2CH_2$). В спектре ЯМР ^{31}P имеется единственный сигнал с химическим сдвигом δ_P 34,06 м. д.

Такое необычное течение процесса можно объяснить тем, что при действии сульфата гидроксиламмония на аддукт γ-бутиролактона с пентахлоридом фосфора вначале образуются дихлорангидрид **1** и хлористый сульфурил, которые, как было показано ранее [4], способны реагировать между собой с образованием хлорангидрида **2**.

Заключение. Разработан новый трансформер аддукта γ-бутиролактона и пентахлорида фосфора – сульфат гидроксиламмония, который позволяет однореакторно осуществить синтез 2,4-дихлор-2-дихлорфосфорилбутаноилхлорида. При этом достигается существенное упрощение и повышение безопасности технологического процесса, а также чистоты и выхода целевого продукта.

Список литературы

1. Фридланд, С.В. С-фосфорилирование нуклеофилов хлоридами пентакоординированного фосфора / С.В. Фридланд, Ю.К. Малков // Реакции и методы синтеза органических соединений. – М.: Химия, 1986. – Т. 26. – С. 106-149.
2. Фридланд, С.В. О взаимодействии пятихлористого фосфора с лактонами / С.В. Фридланд, А.И. Ефремов, Р.А. Салахутдинов // Журнал общей химии. – 1978. – Т. 48. – Вып. 9. – С. 1988-1992. – EDN: RQVZZW.
3. Исмаилов, В.М. Некоторые превращения хлорангидридов фосфонкарбоновых кислот / В.М. Исмаилов, А.Н. Гулиев // Каталитические превращения органических соединений. – Баку. – 1981. – С. 38-48.
4. Митрасов, Ю.Н. Реакции α,β-непредельных фосфорорганических соединений с хлористым сульфурилом / Ю.Н. Митрасов, Н.П. Савинова, Н.А. Чигарова, И.Н. Смолина, О.В. Кондратьева, М.А. Фролова // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 51, №9. – С. 125-132. – EDN: XILTOU.
5. Исмаилов, В.М. Хлорирование 2-хлор-3-дихлорфосфорил-4,5-дигидрофурана / В.М. Исмаилов, В.В. Москва, А.Н. Гулиев // Журнал общей химии. – 1985. – Т. 55. – Вып 8. – С. 1864. – EDN: YWCNFJ.
6. Митрасов, Ю.Н. О взаимодействии производных неорганических кислот с аддуктами пятихлористого фосфора и непредельных соединений / Ю.Н. Митрасов, В.В. Кормачев // Журнал общей химии. – 1985. – Т.55. – Вып. 4. – С.768–772. – EDN: ZQFQCP.
7. Mitrasov, Yu.N. Hydroxylammonium sulfate: a new transformer of ethers and phosphorus pentachloride adducts / Yu.N. Mitrasov, N.P. Savinova, N.A. Lukicheva, A.R. Burilov, Yu.M. Sadykova, A.S. Gazizov // Russian Journal of General Chemistry. – 2023. – Vol. 93, N S2. – P. S583-S586. – DOI: 10.1134/s1070363223150239. – EDN: UQHMQH.

УДК 577.18:[615.35:577.152.3]

ВЛИЯНИЕ ПРИСУТСТВИЯ АНАЛЬГЕТИКОВ НА АКТИВНОСТЬ ЛИПАЗЫ В ФЕРМЕНТАТИВНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

Тихоненкова Л.А., канд. биол. наук, ORCID 0009-0006-9912-2965
ПГУ «Приднестровский государственный университет имени Т.Г. Шевченко»,
г. Тирасполь, ПМР
ltikhonenkova@mail.ru

Нарушения процессов пищеварения часто обусловлены уменьшением продукции пищеварительных ферментов или снижением их активности. ЛС, применяемые для их устранения, являются, как правило, средствами заместительной терапии.

Большую группу составляют ЛС, корригирующие экзогенную недостаточность поджелудочной железы, кишечника, печени. В состав этих комплексных препаратов входят в основном ферменты поджелудочной железы (липаза, амилаза, протеаза), некоторые содержат, кроме того гемицеллюлазу и компоненты желчи [1].

При единовременном приеме ферментных препаратов и анальгетиков последние, возможно, могут оказывать влияние на активность липазы. Поэтому изучение динамики активности липазы ферментных препаратов в присутствии анальгезирующих лекарственных средств имеет большое значение [2].

Был произведен сравнительный анализ активности липазы в наиболее распространенных ферментных препаратах «Креон 25000», «Мезим 25000» и «Панкреатин» при единовременном приеме с такими анальгезирующими препаратами, как «Ибупрофен» и «Анальгин» [3].

Анализ активности липазы проводился путем кислотно-основного титрования по стандартной методике [4].

Определение активности липазы проводилось в присутствии препаратов «Ибупрофен» и «Анальгин». В результате исследований получены данные, показывающие скорость расхода гидроксида натрия (рис. 1 и рис. 2).

В соответствии с требованиями ГОСТ качество выполнения эксперимента контролируется тем, что скорость расхода гидроксида натрия должна быть линейной. На приведенных графиках видна практически линейная зависимость расхода щелочи во времени. Разные объемы израсходованной щелочи объясняются разным содержанием липазы в одной таблетке выбранных лекарств.

Сравнительный анализ активностей липазы в присутствии ибупрофена и анальгина представлен на рисунке 3.

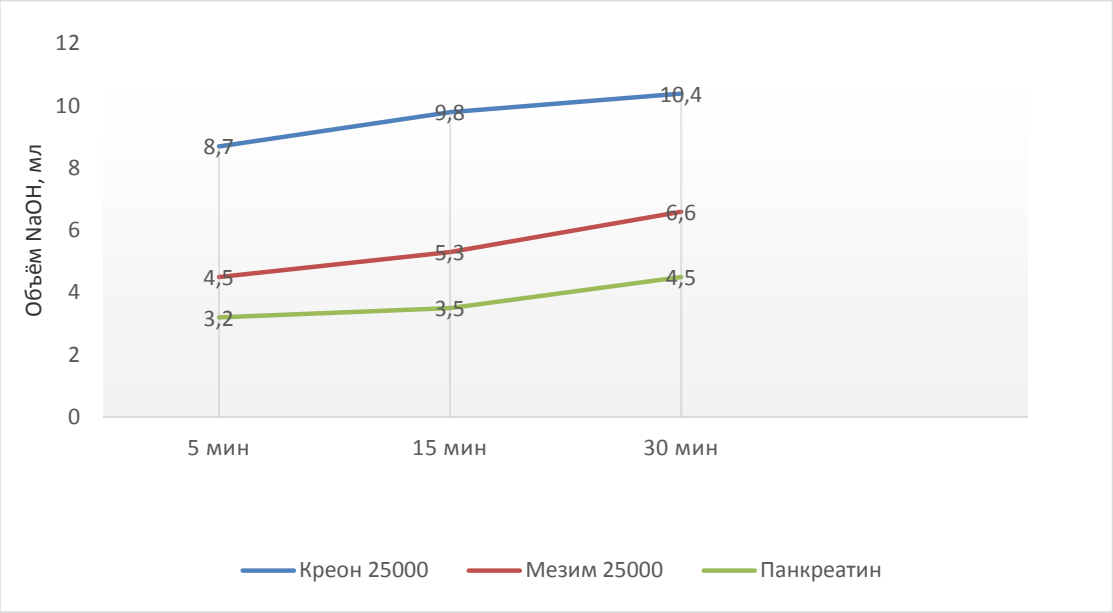


Рис. 1. Сравнительный анализ расхода гидроксида натрия в присутствии ибупрофена (600 мг)

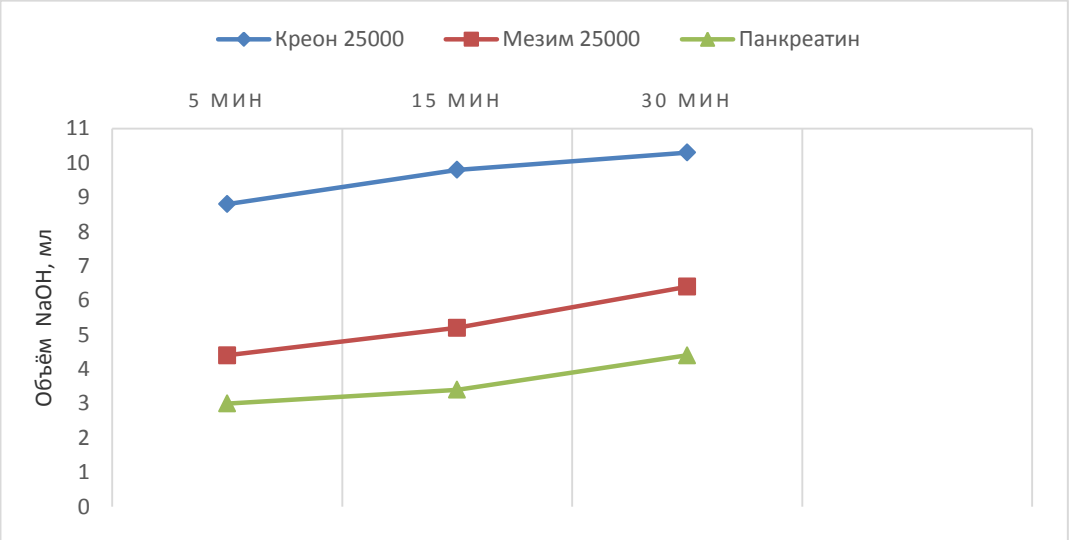


Рис. 2. Сравнительный анализ расхода гидроксида натрия в присутствии анальгина

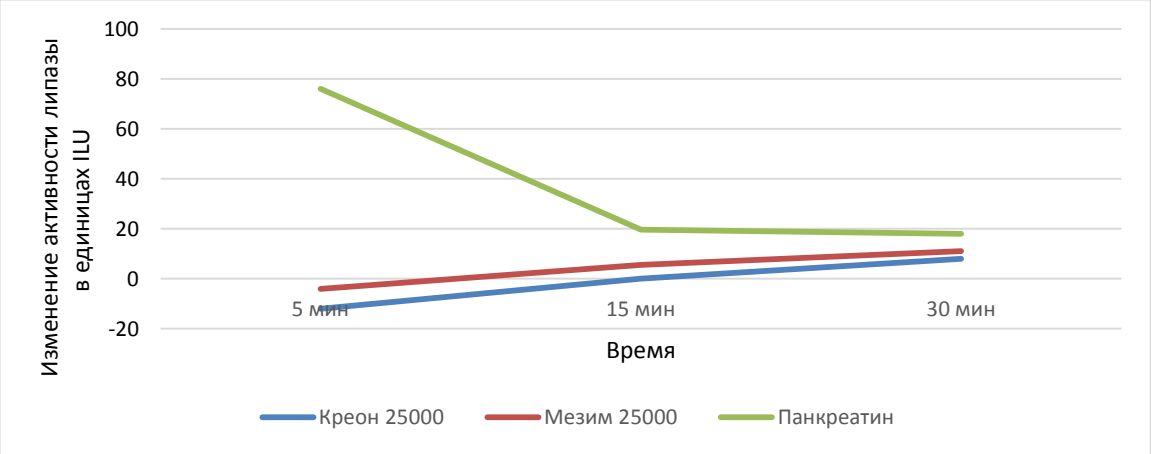


Рис. 3. Сравнительный анализ изменения активности липазы в присутствии ибупрофена и анальгина

Таким образом, из всех ферментных препаратов наиболее невосприимчивым к присутствию анальгетиков является «Мезим 25000», в большей степени подвержены влиянию анальгетиков ферментные препараты «Панкреатин» и «Креон 25000». Отмечается различие в динамике воздействия ибупрофена и анальгина. Так ибупрофен оказывает большее влияние на креон в начале процесса, сильнее уменьшая его активность, а анальгин оказывает на креон воздействие большее в конце процесса. На панкреатин в целом более сильное воздействие оказывает присутствие анальгина, чем ибупрофена.

Список литературы

1. Т.Т. Березов, Б.Ф. Коровкин Биологическая химия: Учебник.– 3-е изд., перераб. и доп.– М.: Медицина, 1998.– 704 с.: ил.– (Учеб. лит. Для студентов мед. вузов).
2. Саблин О.А., Бутенко Е.В. Ферментные препараты в гастроэнтерологии // Consilium-Medicum. – 2004. – Том 6. – № 1. Гастроэнтерология.
3. Маев И. В., Кучерявый Ю. А. Современные препараты панкреатина в клинической практике //Трудный пациент. – 2009. – Т. 7. – №. 11.
4. ГОСТ ISO 13082-2014 Молоко и молочная продукция. Определение активности липазы в препаратах преджелудочной липазы.

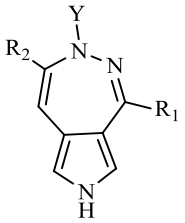
УДК 547.75+547.83

СИНТЕЗ ПИРРОЛО[1,2]ДИАЗЕПИНОВ И ПИРРОЛО[1,2]ДИАЗЕПИНОНОВ

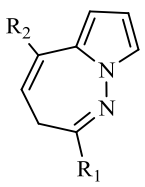
***Харанеко О.И.*[1],** канд. хим. наук, ORCID 0000-0003-1105-8227,
***Харанеко А.О.*[2],** канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-8677-2647
[1]ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко», г. Донецк, РФ
[2]ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону, РФ
o_kharaneko@mail.ru

Бициклические гетероконденсированные 1,2-диазепины, в том числе пирролодиазепины, в отличие от их бензоаналогов пока все еще остаются малоизученными соединениями. Количество публикаций по их синтезу и свойствам является ограниченным. Вместе с тем, структурное объединение в одной молекуле двух биологически активных центров делает такие соединения привлекательными объектами для биологического скрининга.

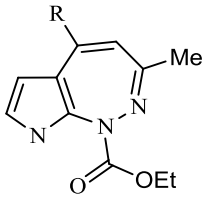
Имеются примеры синтеза пирроло[3,4-*d*]- **1a**, пирроло[1,2-*b*]- **1b**, пирроло[2,3-*c*]- **1c**, пирроло[2,3-*d*]- [1,2]диазепинов **1d**.



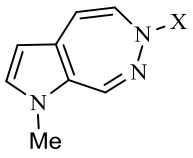
1a



1b



1c

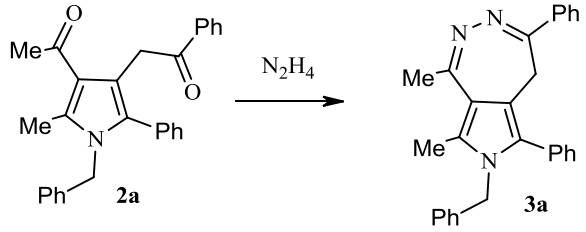


1d

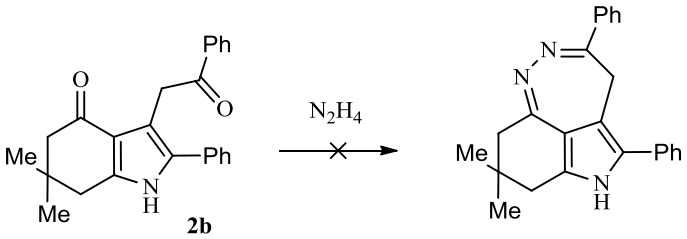
Диазепин **1c** получали аннелированием пиррольного цикла к ядру диазепина. Пирроло-1,2-диазепины **1c** и **1d**, содержащие 1,2-диазепиновы цикл, аннелированный по грани *b* пиррола, получали в условиях фотосинтеза, который, как правило, приводил к смеси продуктов с выходом целевого соединения 15-17 % [82, 83]. В качестве исходных реагентов использовали соответствующие пирролопиридин N-имиды.

Одним из наиболее общих методов синтеза 2,3-бензодиазепинов является реакция 1,5-дикарбонильных соединений с гидразингидратом. Можно было ожидать, что использование 1,5-дикарбонильных соединений с пиррольным фрагментом позволит осуществить синтез диазепинов с аннелированным пиррольным циклом.

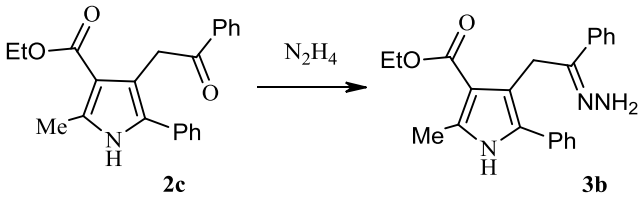
В качестве исходных реагентов мы использовали 3,4-дикарбонильные производные пиррола **2**. Так был получен 7-бензил-1,8-диметил-4,6-дифенил-5,7-дигидропирроло[3,4-*d*][1,2]диазепин (**3a**).



2a **3a**



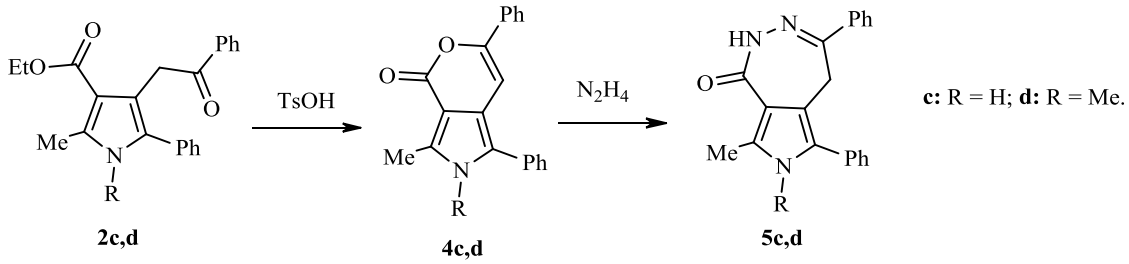
2b



2c **3b**

Попытка получить диазепин из пиррола **2b** не привела к успеху. Полученным продуктом была смолоподобная коричневая масса, что можно обьяснить напряжением, возникающим при образовании поликонденсированной системы, в которой одновременно присутствуют пятичленный, шестичленный и семичленный циклы.

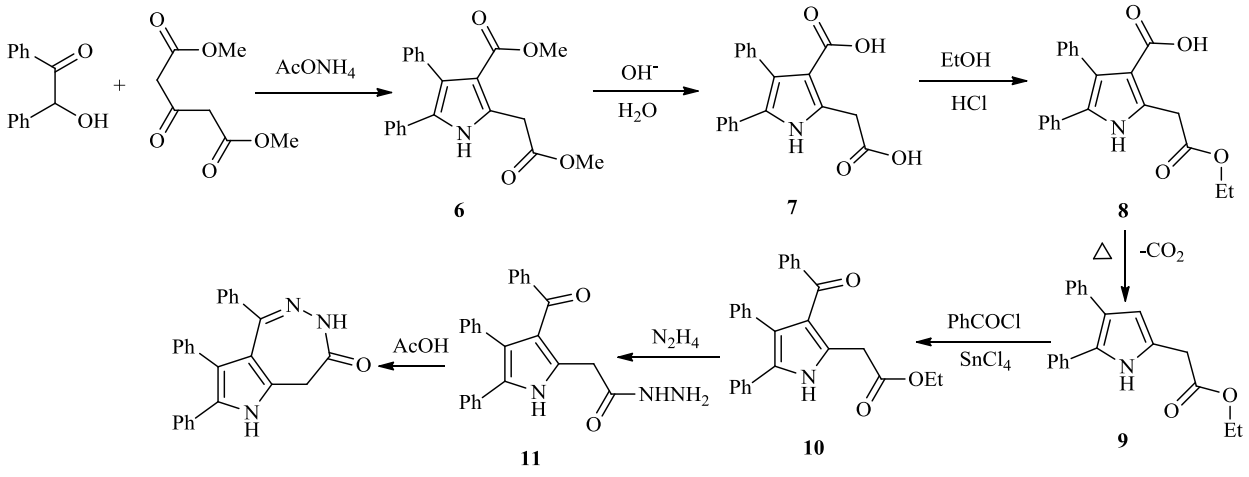
В реакции пиррола **2c** с гидразином образуется только этиловый эфир 4-[(2*Z*)-2-гидразоно-2-фенилэтил]-2-метил-5-фенил-1*H*-пирроло-3-карбоновой кислоты **3b**. Однако превращение пирролов **2c,d** в пирано[3,4-*c*]пиррол-4(2*H*)-оны **4c,d** и дальнейшая их обработка гидразингидратом приводит к соответствующим дигидропирроло[3,4-*d*][1,2]диазепин-1(2*H*)-онам **5c,d** с выходом близким к количественному.



2c,d **4c,d** **5c,d**

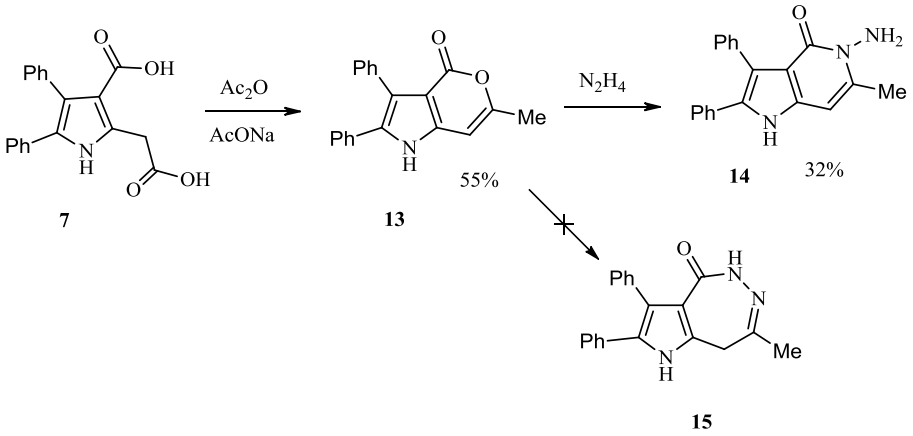
Таким образом, в зависимости от дизайна пиррольного кольца аннелирование диазепинового цикла может протекать в условиях одно- или двухстадийного синтеза. Введение оксофункции в структуру диазепинового кольца представляет особый интерес так как открывает возможность для дальнейшей функционализации семичленного цикла и аннелирования к нему других азотистых гетероциклов.

Гетероциклическая система пирроло[3,2-*d*][1,2]диазепинона впервые была получена нами. На схеме представлен метод синтеза 6,8-дигидропирроло[3,2-*d*][1,2]диазепин-7(1*H*)-она **12**.



6 **7** **8** **9** **10** **11** **12**

Попытка аннелировать диазепиновый цикл по грани *b* с использованием в качестве исходного реагента 6-метил-2,3-дифенилпирано[4,3-*b*]пирроло-4(1*H*)-она **13** оказалась неудачной. Продуктом реакции в этих условиях является 5-амино-6-метил-2,3-дифенил-1,5-дигидро-4*H*-пирроло[3,2-*c*]пиридин-4-он **14**.



УДК 547-311

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХРОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ S_N2-ТИПА В НОВОЙ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Чарьяров А.В., ORCID 0009-0004-2028-4925,
Бахтин С.Г., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0003-3401-8770
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
anton.charyarov@mail.ru

Введение. Эпоксиды (оксираны) являются весьма распространенными реагентами как в лабораторном, так и в промышленном органическом синтезе. Высокая реакционная способность оксиранов в сочетании с относительной простотой их получения сделала их удобными «строительными блоками», с помощью которых можно вводить функциональные группы в субстрат или удлинять углеродную цепь.

Подавляющее большинство реакций с участием оксиранов представляют собой раскрытие эпоксидного кольца различными нуклеофилами. Эти процессы широко используются в синтезе полимеров, растворителей, лекарственных препаратов и биологически активных соединений.

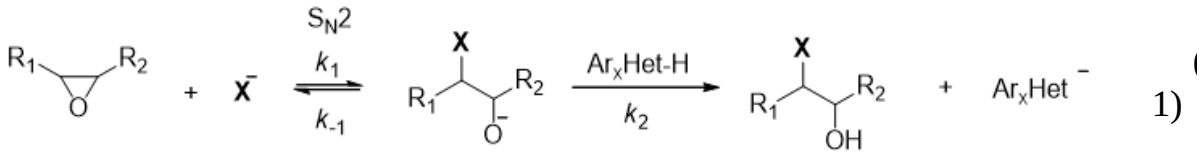
В связи с этим возникает необходимость в быстром и удобном методе идентификации эпоксидной группы в случаях, когда продуктами синтеза или исходными реагентами являются оксираны. На практике также важно анализировать содержание оксиранов в полимерах, поскольку остаточные количества эпоксидных смол существенно влияют на эксплуатационные характеристики. Однако описанные в литературе методики являются достаточно трудоемкими и неселективными по отношению к оксирановой группе.

Цель работы – изучение новых реакционных систем для разработки методов количественного определения эпоксидных соединений с использованием УФ-видимой спектроскопии.

Основная часть. Для обнаружения эпоксидов нами предложены новые реакционные системы «оксиран – нуклеофил $\mathbf{X^-}$ – протонодонорный реагент **AH** – растворитель», в которых происходит нуклеофильное раскрытие оксиранового кольца, сопровождающееся образованием окрашенного продукта.

Для качественного обнаружения оксиранов нами предложено использование реакционных систем «эпоксид (**E**) – соль тетраалкиламмония ($\mathbf{R_4N^+X^-}$) – протонодонорный реагент (**AH**) – растворитель (ацетонитрил **AN**, хлорбензол **CB** или 1,2-дихлорбензол **1,2-DCB**)», в которых нуклеофильное раскрытие эпоксидного кольца анионом соли $\mathbf{X^-}$ происходит в присутствии **AH**. В качестве **AH** использовались соединения общей формулы $\mathbf{Ar_xHet–H}$ (Het – гетероатом O или N).

Общий механизм реакции в предложенных системах можно описать следующей схемой:



1)

При изучении реакции (1) был проведен ряд качественных экспериментов и кинетических измерений. Исследованы кинетические и механистические закономерности реакций в предложенных системах. Определены порядки реакций по компонентам систем. Показано, что предложенные хромогенные реакции представляют собой нуклеофильное замещение S_N2-типа и позволяют детектировать эпоксиды, содержащие как концевую, так и внутреннюю эпоксидную группу, что может быть использовано для контроля процессов в системах, где эпоксиды являются либо исходными соединениями, либо продуктами синтеза.

По результатам исследования выявлена линейная зависимость изменения оптической плотности изучаемой системы от начальной концентрации эпоксида. Предложенный нами кинетический метод с УФ-спектроскопическим детектированием пригоден для разработки методов количественной оценки содержания эпоксида, что позволяет по полученному ранее калибровочному графику определять концентрацию эпоксида. Этот факт объясняет прикладную значимость предлагаемого подхода.

Заключение. На основании проведенных исследований возможна разработка методов количественного определения эпоксидов с использованием кинетических методов анализа и УФ-видимой спектроскопии.

Информация о финансовой поддержке: *Исследование выполнено в рамках молодежной лаборатории «Катализ и ингибирование трансформаций органических субстратов (нуклеофильного замещения, окисления-восстановления, поликонденсации) в направленном синтезе целевых структур и создании полифункциональных композиций с заданными свойствами» (№ госрегистрации НИОКТР 124051400022-7).*

УДК 544.72:541.183 + 547.992

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ЭКСТРАКТОВ ЭТОКСИЛИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Шелест В.С., ORCID0009-0001-2544-5909,
Хилько С.Л., канд. хим. наук, ORCID0009-0000-0213-6487
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
sv-hilko59@yandex.ru

Введение. Известно, что природные гуминовые кислоты (ГК) являются полиоксиполикарбоновыми кислотами, в состав которых входят различные гетероатомы (азот, сера). Они представляют собой сложные молекулярные системы, включающие как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные элементы. Они содержат большое количество активных кислых групп, прежде всего, карбоксильных и гидроксильных. Суммарное количество функциональных групп определяет реакционную способность, физико-химические и биологические свойства гуминовых веществ [1, 2].

Соли щелочных металлов (Na, K) гуминовых кислот растворимы в воде. Они проявляют выраженную поверхностную активность на межфазных границах и обладают свойствами анионных поверхностно-активных веществ за счет сочетания гидрофобных и гидрофильных участков в макромолекулах. Многофункциональность действия солей гуминовых веществ, а также их модифицированных форм, позволяет использовать их в качестве ПАВ в различных системах, где традиционно используются синтетические, обычно дорогостоящие, ПАВ.

Гиматомелановые кислоты (ГМК), как составная часть гуминовых кислот, обладают целым рядом полезных свойств, отличающихся от исходных гуминовых кислот. Соли гиматомелановых кислот обладают высокой растворимостью в воде и подвижностью в жидких средах, большей биологической активностью по сравнению с ГК [3, 4].

Эффективность природных (нативных) гуминовых кислот была увеличена при введении в состав их макромолекул оксиэтиленовых групп $(-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-)_n$ [5]. При этом были получены новые виды ПАВ, совмещающие анионактивные, за счет присутствия в макромолекулах ГК -СООН и –ОН групп, и неионогенные свойства – за счет оксиэтиленовых групп.

Цель работы заключалась в исследовании поверхностной активности гиматомелановых кислот, которые были экстрагированы из этоксилированных гуминовых кислот метанолом, этанолом и н-пропанолом.

Основная часть. Гуминовые кислоты выделяли из образцов бурого угля Александрийского месторождения однократной экстракцией 0.1 н

раствором NaOH при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 8 при двух температурах – 100 °С и 20 °С ($ГК_{100}$ и $ГК_{20}$). Гиматомелановые кислоты получали из гуминовых кислот ($ГК_{100}$ и $ГК_{20}$) и этоксилированных гуминовых кислот ($ГК_{100}$+ПЭГ и $ГК_{20}$+ПЭГ) однократной экстракцией низшими спиртами при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 10. Растворы натриевых солей необходимых концентраций для исследования готовили из сухих ГК и ГМК путем их растворения в 0.1 н растворе NaOH.

Значения равновесного поверхностного натяжения ($\gamma_р$, мН/м) водных растворов солей гуминовых веществ измеряли методом формы висячей капли на тензиометре PAT-2P (SINTERFACE Technologies, Германия). Значение дилатационного модуля вязкоупругости (|E|, мН/м) измеряли методом осциллирующей висячей капли также с помощью тензиометра PAT-2P. Дилатационный модуль характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоев ПАВ и учитывает все релаксационные процессы, влияющие на поверхностное натяжение (γ).

Соли нативных (исходных) гуминовых кислот ($ГК_{100}$ и $ГК_{20}$) проявляют невысокую поверхностную активность на межфазной границе раствор-воздух (при концентрации С = 0.001 % $\gamma_Р$ = 68.5 мН/м и 68.0, соответственно) и низкие значения модуля вязкоупругости, |E| ≈ 10-12 мН/м. Для соли этоксилированного образца ГК+ПЭГ при такой же концентрации поверхностно-активные свойства более выражены по сравнению с исходными гуматами натрия: $\gamma_Р$ = 60.2 мН/м, |E| = 25 мН/м [5].

Для всех исследуемых в этой работе образцов были измерены величины равновесного поверхностного натяжения ($\gamma_Р$) и дилатационного модуля вязкоупругости (|E|) растворов их солей на границе с воздухом.

Как следует из данных таблицы, величины $\gamma_Р$ для образцов солей гиматомелановых кислот, выделенных из $ГК_{100}$ и $ГК_{20}$, значительно ниже по сравнению с исходными образцами гуминовых кислот. Для солей ГМК, выделенных из этоксилированных гуминовых кислот ($ГК_{100}$+ПЭГ и $ГК_{20}$+ПЭГ), величины $\gamma_Р$ ниже, чем для ГМК из исходных образцов, что связано с увеличением поверхностной активности за счет наличия этокси-групп в структуре их макромолекул. Соответственно, величины дилатационного модуля вязкоупругости для всех образцов ГМК имеют более высокие значения по сравнению с солями нативных кислот. Можно заметить, что при экстракции ГМК из исходных и этоксилированных гуминовых кислот разными спиртами значения $\gamma_Р$ уменьшаются, а значения |E| несколько увеличиваются в ряду:

метиловый → этиловый → *н*-пропиловый,

что может быть связано с экстракцией более поверхностно-активных фракций. В случае солей этоксилированных ГМК это связано с выделением образцов, обогащенных этокси-группами. Кроме того, высокая поверхностная активность гиматомелановых кислот и их этоксилированных форм может быть связана с более высокой

подвижностью в объеме раствора и большей способностью к диффузии при образовании поверхностного слоя на границе раздела фаз.

Таблица

Значения равновесного поверхностного натяжения (γ_P) и дилатационного модуля вязкоупругости (|E|) водных растворов натриевых солей гуминовых веществ на границе с воздухом

Na-соли гуминовых веществ	Из метанола		Из этанола		Из *н*-пропанола	
	γ_P, мН/м	|E|, мН/м	γ_P, мН/м	|E|, мН/м	γ_P, мН/м	|E|, мН/м
ГМК из $ГК_{100}$	37.0	84.0	35.2	88.5	33.6	86.4
ГМК из $ГК_{20}$	37.2	68.4	36.5	76.9	33.2	81.1
ГМК+ПЭГ из $ГК_{100}$	34.0	72.6	34.3	71.9	34.8	99.1
ГМК+ПЭГ из $ГК_{20}$	34.1	66.8	33.2	70.7	30.8	83.8

Заключение. Методами тензиометрии и дилатационной реологии показано, что соли гиматомелановых кислот, выделенные низшими спиртами, проявляют более выраженные поверхностно-активные свойства по сравнению с солями нативных гуминовых кислот, причем наличие этоксилированных фрагментов оказывает существенное влияние на поверхностно-активные характеристики гуминовых соединений.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2023-0002).*

Список литературы

1. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Е.И. Ермакова // СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. – 248 с. – EDN: QKBFAH.
2. Palladino G., Ferri D., Manfredi C., Vasca E. Potentiometric determination of the total acidity of humic acids by constant-current coulometry // Analytica Chimica Acta. – 2007. – Vol. 582. – P. 164–173. – DOI: 10.1016/j.aca.2006.08.060.
3. Глебова Г. И. Гиматомелановые кислоты почв и их место в системе гумусовых кислот: автореф. дис… канд. биол. наук: 06.01.03 / [МГУ]. М.: МГУ, 1980. – 21 с. – EDN: BGBBXJ.
4. Аввакумова Н.П., Катунина Е.Е., Кравопалова М.А., Жданова А.В., Глубокова М.Н. Амфифильность гумусовых кислот как фактор гомеостаза лечебных грязей // Известия Самарского науч. центра РАН. – 2009. – Т. 11, № 1(6). – С. 1253–1255. – EDN: MCLCEX.
5 Хилько С.Л., Рогатко М.., Макарова Р.А., Семенова Р.Г. Особенности формирования адсорбционных слоев продуктов механохимической модификации гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ // Коллоид. журн. – 2020. – Т. 82, № 6. – С. 49–760. – DOI: 10.31857/S0023291220060063.

Неорганическая химия

УДК 544.021:546.273

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРБОРАТА КАЛЬЦИЯ И ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ В КОМПОЗИЦИИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

***Белоусова Е.Е.*[1],** канд. хим. наук, доц., ORCID 0009-0003-8434-3288,
***Хомутова Е.В.*[2],** канд. биол. наук, ORCID 0000-0002-0968-2023,
***Яблочкова Н.В.*[1],** канд. хим. наук, доц., ORCID 0009-0007-9813-3782
[1]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
[2]ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, РФ
kat.belousova.dgu@mail.ru

Введение. В настоящее время в медицинской промышленности очень широко используются импланты костей, которые изготавливают на основе гидроксиапатита кальция, где он выполняет роль регулятора, содержащего кальций и фосфор. Причиной широкого использования гидроксиапатита кальция является то, что он практически единственный неорганический материал, который не отторгается организмом, как инородное тело. В стоматологии достаточно перспективным является создание материалов для коррекции цвета зубов, которые бы оказывали не только внешний эффект, но и обладали лечебными свойствами, укрепляя зубную ткань. Ранее проведенные нами работы по использованию в композициях для коррекции цвета зубов гидроксиапатита кальция с перборатом натрия показали, что ожидаемый косметологический и терапевтический эффект наблюдается уже при комнатной температуре [1- 3]. Перспективным, на наш взгляд, является использование в таких композициях пербората кальция, который не относится к токсичным соединениям, но в отличие от пербората натрия может поставлять в организм необходимый для укрепления костей кальций, как и гидроксиапатит. Полученные результаты могут внести определенный научный вклад в теорию синтеза многофункциональных неорганических материалов.

Цель данной работы заключается в оптимизации условий синтеза пербората кальция и исследовании химизма его взаимодействия с гидроксиапатитом кальция при различных температурах.

Основная часть. В основу синтеза гидроксиапатита кальция для исследования его взаимодействия в композициях по коррекции цвета зубов была положена разработанная ранее на кафедре запатентованная методика [4]. По этой методике можно получать порошкообразный продукт, высушенный при 120°С, с удельной поверхностью 28,4 м^2/г.

Термообработка при повышенной температуре целесообразна в целях стерилизации целевого продукта. В качестве отбеливателя был использован перборат кальция, который был получен по разработанной методике, в основе которой лежала химическая реакция:

$$4NaBO_3 + 2CaO + 2H_2O_2 \rightarrow 2Ca(BO_3)_2\downarrow + 4\ NaOH + O_2\uparrow$$

Исходный перборат натрия $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ был также получен по ранее разработанному на кафедре неорганической химии методу синтеза [3].

Установлено, что состав целевого продукта особенно зависит от чистоты исходных веществ, их соотношения и концентрации пероксида водорода. Перборат кальция выкристаллизовывался при комнатной температуре из его пероксидного раствора. Осадок отделялся фильтрованием, высушивался на воздухе и идентифицировался химическим, рентгенофазовым методами анализа и ИК-спектроскопией.

Данные химического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии подтвердили образование боратов: рентгеноаморфного $Ca(BO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и кристаллического $Ca(BO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Результаты термогравиметрического анализа бората кальция показали, что его разложение происходит равномерно в интервале температур 120–600ºС, а его термическая устойчивость выше, чем у бората натрия. Процессы термического разложения бората кальция приведены в составленной для него схеме термолиза:

$$Ca(BO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow CaBO_3 \cdot 2H_2O + 4H_2O\ (35\text{-}120°C)$$

$$2Ca(BO_3)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Ca(BO_3)_2 \cdot H_2O + Ca(BO_2)_2 + 3H_2O + O_2\ (120\text{-}600°C)$$

$$Ca(BO_3)_2 \cdot H_2O \rightarrow Ca(BO_2)_2 + O_2 + H_2O\ (550\text{-}720°C)$$

Чтобы изучить химизм взаимодействия компонентов системы $Ca(BO_3)_2 \cdot 4H_2O - Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ были приготовлены смеси с массовым соотношением $\omega_{ПБСа} : \omega_{ГА}$ = 10:90; 30:70; 50:50, которые выдерживались при комнатной температуре 20-25 °С а также при нагревании до 40 и 60 °С.

По данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии уже при комнатной температуре через сутки наблюдаются изменения рефлексов на рентгенограммах (рис.). Заметно также уменьшение интенсивности рефлексов бората кальция в составе, где 50 % бората кальция, и отсу тствие интенсивных рефлексов последнего в составах с 10 и 30 мас.% бората при неизменных рефлексах гидроксиапатита. Эти результаты дают возможность утверждать, что гидроксиапатит кальция оказывает каталитическое воздействие на разложение бората кальция. Повышение термообработки смеси до 40 и 60 °С подтверждает наше предположение об интенсивном разложении бората кальция и образовании продукта его разложения – метабората $Ca(BO_2)_2$ – твердого раствора на основе гидроксиапатита кальция.

Заключение. Таким образом можно утверждать, что гидроксиапатит кальция положительно влияет на процесс разложения бората кальция с выделением кислорода при температуре тела человека и может быть рекомендован для использования в стоматологии.

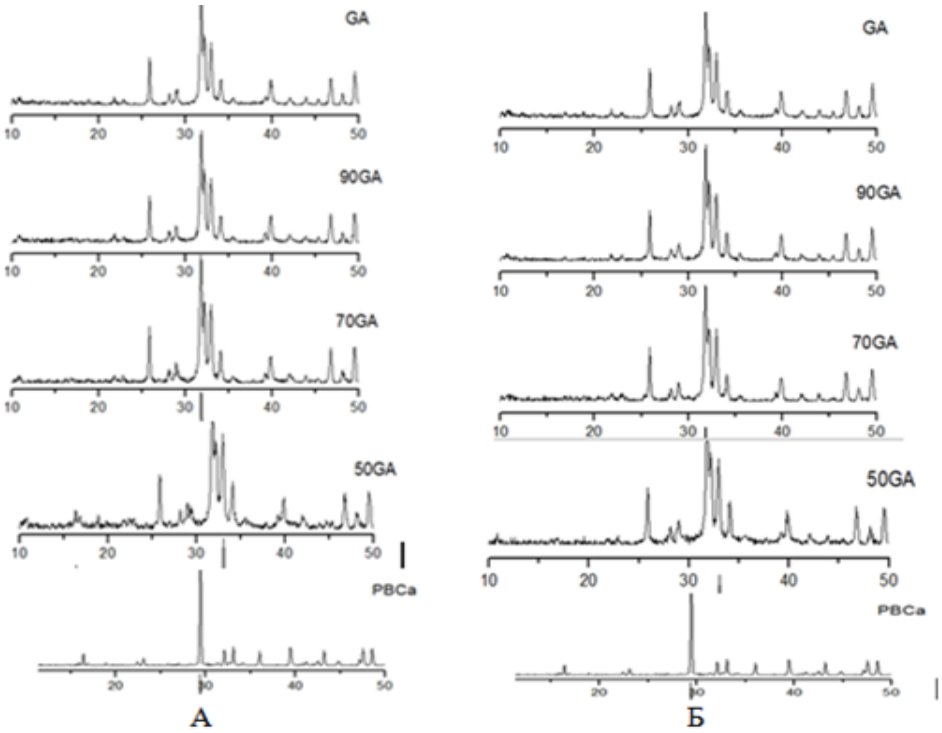


Рис. Рентгенограммы смеси $Ca(BO_3)_2 \cdot$ и $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ при 25°С(А) и 40°С(Б)

Данная композиция $\omega_{ПБСа}$: $\omega_{ГА}$ = 30:70 была опробована на зубах, которые были изъяты во время лечения и имели темный цвет. Наполнение полости такого зуба данной композицией дало позитивный результат. Через сутки наблюдалось визуальное изменение цвета – то есть, проходил процесс обесцвечивания, а через трое суток фиксировалось срастание композиции с костной тканью из-за высокой биологической совместимости гидроксиапатита кальция с тканью зуба.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена по теме государственного задания (№ госрегистрации 124012400342-7).*

Список литературы

1. Патент 52391. Засіб для внутрішнього вибілювання дисколорованих зубів / Р.Е. Хоружая, М.Е. Хоружий, Є.Г. Хоружий, К.Є. Білоусова, В.В. Савченко, С.М. Багрій (Украина). – № u201001900 от 22.02.2010, МПК A61K6/00 A61K9/14 A61K33/4; Опубл. 25.08.2010, Бюл. № 16. – 6 с.
2. Патент 53468. Засіб для внутрішньозубного вибілювання постраждалих після ендодонтичного лікування зубів. Р.Е. Хоружая, М.Е. Хоружий, Є.Г. Хоружий, К.Є. Білоусова (Украина). – № u201003594 от 29.03.2010, МПК A61K6/00 A61K9/14 A61K33/06 A61K33/40; Опубл. 11.10.2010, Бюл.№ 19. – 6 с.
3. Белоусова Е.Е. Синтез и физхико-химические свойства пербората натрия / Е.Е. Белоусова, Е.В. Хомутова, Н.В.Яблочкова // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естественные науки. – 2024. – Т. 1. – С. 65-74.
4. Патент 2088521 кл. C01B 25 /32. Способ получения гидроксилапатита / Розанцев Г.М., Гетьман Е.И., Белоусова Е.Е. (Российская Федерация).– №93 93032767; Заявлено 23.06.1995. Опубл. 27.05.1997. Бюл.№ 24. –6 с.

УДК 541.124:541.183:547.288.4

РОЛЬ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ РЕАГЕНТОВ И ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ ЭФФЕКТАХ ПАВ В РЕАКЦИЯХ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА

Белоусова И.А., канд. хим. наук, ORCID 0000-0003-1534-5506,
Прокопьева Т.М., канд. хим. наук, ORCID 0000-0003-0867-7449,
Котенко А.А., ORCID 0009-0004-7393-6237, ***Гайдаш Т.С.***
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
alla.a.kotenko@yandex.ru

Наиболее ярким и интенсивно изучаемым видом влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) в организованных микрогетерогенных средах (ОМС) на скорость органических реакций является мицеллярный катализ. Щелочной гидролиз – один из примеров увеличения скорости реакций нуклеофильного замещения в ОМС.

Нами предпринята попытка количественно оценить значимость эффектов концентрирования реагентов и изменения реакционной способности НО-аниона по отношению к 4-нитрофениловым эфирам фосфоновой – НФДЭФС, фосфорной – НФДЭФ, толуолсульфоновой – НФТС кислот при переносе процесса щелочного гидролиза из воды в мицеллярную псевдофазу ди- (I, II) и монокатионных (III) ПАВ (рис.1). Подобный подход должен позволить установить вклад указанных факторов в наблюдаемое ускорение и обоснованно осуществлять структурную модификацию ПАВ.

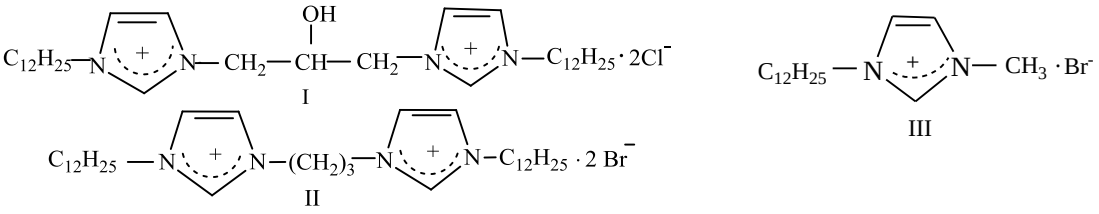


Рис. 1. Структурные формулы димерных катионных (I–II) и мономерного (III) ПАВ

Влияние концентраций ди- (I, II) и монокатионного (III) ПАВ на скорость расщепления эфиров представлено на рис. 2. Гидролиз изученных субстратов протекает по двум параллельным маршрутам – реакциям в мицеллярной и водной фазах (схема 1) с константами скоростей реакции второго порядка ($k^{м}_{2,HO^-}$ и $k^{в}_{2,HO^-}$, $M^{-1}c^{-1}$).

$$(S + HO^-)_{в\ мицеллах} \xrightarrow{k^{м}_{2,HO^-}} продукты$$
$$(S + HO^-)_{в\ воде} \xrightarrow{k^{в}_{2,HO^-}} продукты \qquad (1)$$

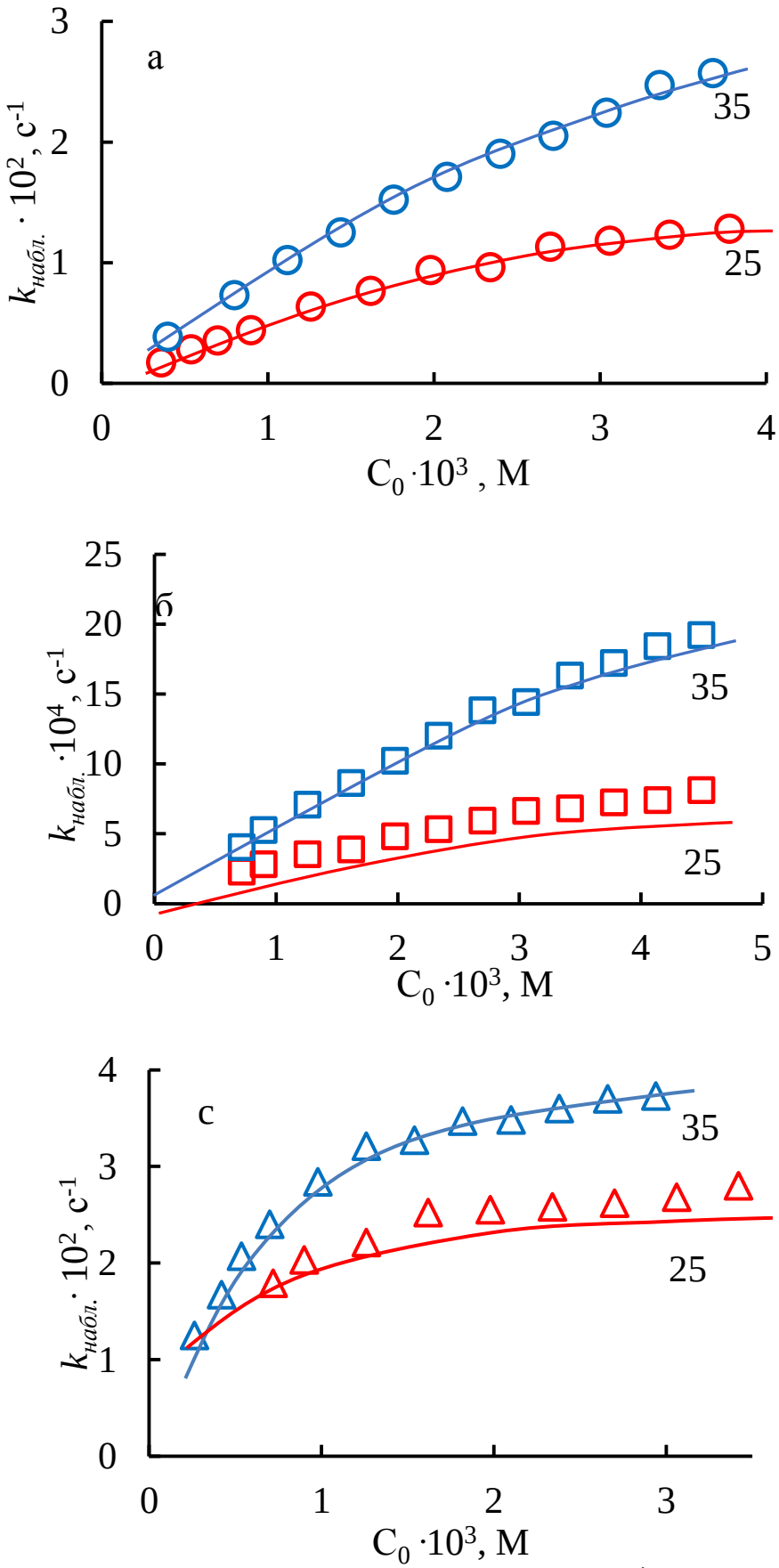


Рис. 2. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{набл.}$, $с^{-1}$) от концентрации I (C_0, М) для щелочного гидролиза НФДЭФС (а), НФДЭФ (б), НФТС (с) при 25 °С и 35 °С

В рамках псевдофазной распределительной модели наблюдаемая константа скорости ($k_{набл.}$, $с^{-1}$) соответственно равна:

$$k_{\text{набл.}} = \frac{(k_2^{\text{м}}/V_{\text{м}})K_{\text{S}} \cdot K_{\text{HO}^-} \cdot c + k_2^{\text{м}}}{(1+K_{\text{S}}c)(1+K_{\text{HO}^-}c)} \cdot [\text{HO}^-]_0 = \frac{k_{\text{м}} \cdot K_{\text{S}} \cdot K_{\text{HO}^-} \cdot c + k_2^{\text{в}}}{(1+K_{\text{S}}c)(1+K_{\text{HO}^-}c)} \cdot [\text{HO}^-]_0, \qquad (2)$$

где K_{S} и K_{HO^-}, $М^{-1}$ – константы связывания субстрата и нуклеофила; $k_{\text{м}}$, $с^{-1}$ – приведенная константа скорости первого порядка в мицеллах.

Соответствующие физико-химические параметры щелочного гидролиза НФДЭФС, НФДЭФ, НФТС представлены в таблице.

Таблица

Физико-химические параметры щелочного гидролиза НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС в мицеллах I, II, III; вода, pH 11,0, 25°C и вода, pH 10,68, 35°C

ПАВ	Субстрат	t, °C	K_{S}, $М^{-1}$	$k_{2,\text{HO}^-}^{\text{м}}$, $М^{-1}с^{-1}$	$k_{2,\text{HO}^-}^{\text{м}}/k_{2,\text{HO}^-}^{\text{в}}$, Δ_1	Δ_2	$\Delta = \Delta_1 \cdot \Delta_2$	$(k_{\text{набл}}^{\text{м}}/k_{\text{набл}}^{\text{в}})_{\text{макс}}$	$(k_{\text{набл}}^{\text{м}})_{\text{макс}}$, $с^{-1}$
I	НФДЭФС	25	170	0,64	4,27	29,7	127	100	0,015
		35	86	1,98	7,62	23	167	100	0,026
	НФДЭФ	25	190	0,033	4,13	30,7	127	100	$8{,}1\ 10^{-4}$
		35	57	0,18	8,18	20,1	165	87	$1{,}92\ 10^{-3}$
	НФТС	25	1530	0,73	81	46,1	3740	3330	0,031
		35	1700	0,81	36	46,7	1680	1670	0,0373
II	НФДЭФС	25	310	0,033	0,22	34,8	7,7	7,5	$1{,}12\ 10^{-3}$
		35	230	0,10	0,39	32,3	12,4	11,6	$3{,}0\ 10^{-3}$
	НФДЭФ	25	230	0,0044	0,55	32,8	18,0	13,8	$1{,}1\ 10^{-4}$
		35	390	0,0052	0,24	36,7	8,7	8,4	$1{,}85\ 10^{-4}$
	НФТС	25	5140	0,0055	0,61	51,8	31,6	31,0	$2{,}8\ 10^{-4}$
		35	2220	0,0107	0,48	48,1	23,0	23,0	$5{,}15\ 10^{-4}$
III	НФДЭФС	25	65	0,64	0,43	31,0	13,3	12,3	$1{,}85\ 10^{-3}$
		35	21	0,15	0,58	18,2	10,5	12,3	$3{,}2\ 10^{-3}$
	НФДЭФ	25	32	0,0056	0,70	15,3	10,7	8,9	$7{,}1\ 10^{-5}$
		35	16	0,015	0,68	15,6	10,6	11,4	$2{,}5\ 10^{-4}$
	НФТС	25	270	0,0035	0,39	49,4	19,5	18,9	$1{,}7\ 10^{-4}$
		35	310	0,0072	0,32	34,8	11,1	15,5	$3{,}5\ 10^{-4}$

Уравнение (2) позволяет проанализировать природу мицеллярных эффектов в зависимости от соотношения констант скорости в той или другой фазе и констант связывания реагентов. Максимальное ускорение реакции имеет место, когда скоростью реакции в водной фазе можно пренебречь, а $k^{\text{м}}$ K_{S} K_{HO^-} с >> $k^{\text{в}}$, тогда уравнение (2) можно упростить. С учетом оптимальной концентрации ПАВ максимальное ускорение составляет

$$(k_{\text{набл}}^{\text{м}}/k_{\text{набл.}}^{\text{в}})_{\text{макс.}} = \frac{k_{2,\text{HO}^-}^{\text{м}}}{k_{2,\text{HO}^-}^{\text{в}}} \cdot \frac{K_{\text{S}} \cdot K_{\text{HO}^-}}{V_{\text{м}}(\sqrt{K_{\text{S}}} + \sqrt{K_{\text{HO}^-}})^2} = \Delta_1 \cdot \Delta_2 \qquad (3)$$

Очевидно, что в этих условиях максимальный каталитический эффект обеспечивается или за счет увеличения реакционной способности реагентов при переносе из воды в мицеллы (первый сомножитель в (3)), или в результате концентрирования реагентов в мицеллярной псевдофазе (второй сомножитель в (3)), или за счет однонаправленного благоприятного действия обоих факторов.

Физико-химические параметры K_S, K_{HO^-} и $k^{м}_{2,HO^-}$ дают возможность ответить на вопрос: какие же факторы обеспечивают эффективность мицеллярного катализа – изменение реакционной способности гидроксид-иона при переносе щелочного гидролиза из воды в ОМС и концентрирование реагентов в мицеллярной фазе. Анализ увеличения наблюдаемой скорости реакции и изменения указанных выше факторов однозначно показывают, что мицеллярный катализ не может быть объяснен из отношения $k^{м}_{2,HO^-} / k^{в}_{2,HO^-}$. Реакционная способность может как уменьшаться (ОМС на основе димерного и мономерного имидазолиевого ПАВ), так и увеличиваться (функционализированный ОН группой дикатионный ПАВ на основе имидазола). В то же время эффект концентрирования для всех ОМС приводит к увеличению скорости реакции. Этот эффект вполне компенсирует неблагоприятное влияние мицеллярной среды на скорость расщепления изученных субстратов, и, как следствие, наблюдаемое экспериментально увеличение скорости реакции. Особого внимания заслуживают аномальный рост $k^{м}_{2,HO^-} / k^{в}_{2,HO^-}$ в случае ПАВ с мостиковым фрагментом, функционализированным гидроксильной группой. Не исключено, что возможными причинами этого феномена выступают дополнительные межмолекулярные взаимодействия, кардинальные изменения в структуре переходного состояния и, наконец, участие ионизированной гидроксильной группы в расщеплении субстрата. Именно в функционализации мостикового звена или полярной группы ПАВ представляется перспективный подход в получении супернуклеофильных ОМС.

УДК 546.7-386

ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $La_5Mo_{3-x}Me_xO_{16}$, ГДЕ Me – V, Nb

***Голубович В.С.*[1],** ORCID 0009-0003-5089-4890,
***Пасечник Л.В.*[1],** ORCID 0000-0002-7969-3238,
***Рубцова А.С.*[2], *Бережная Т.С.*[2], *Чебышев К.А.*[2],** канд. хим. наук
[1]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
[2] ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь, РФ
Chebyshev.konst@mail.ru

Введение. Исследования молибдатов редкоземельных элементов продолжают привлекать внимание благодаря их уникальным физическим и химическим свойствам, что открывает новые горизонты для их применения. В частности, молибдато-редкоземельные соединения проявляют отличные электропроводные и оптические характеристики, что делает их перспективными для использования в высокоэффективных топливных элементах и современных люминофорах. Структура этих соединений характеризуется наличием кристаллической решетки типа флюорита. Следует отметить, что в этих материалах атомы молибдена образуют координационные полиэдры с более низким координационным числом по сравнению с подобными редкоземельными элементами. Это приводит к специфическим искажениям флюоритовой структуры, что, в свою очередь, способствует созданию новых функциональных свойств.

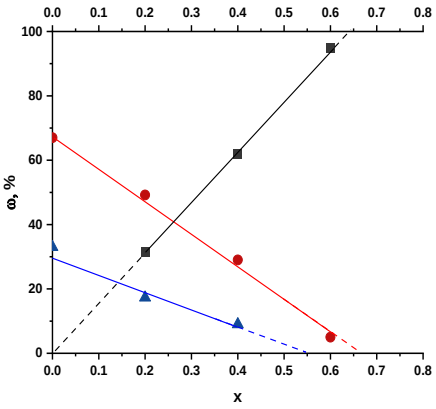
Флюоритоподобные соединения $R_5Mo_3O_{16+\delta}$ могут быть получены для ряда редкоземельных элементов, хотя устойчивыми в окислительной атмосфере являются только молибдаты празеодима и неодима. Однако получение лантанового аналога представляет интерес ввиду его высокой ионной проводимости и эффективности в качестве матрицы для люминесцентных ионов.

Цель работы. В настоящей работе исследуется изучение изоморфного замещения молибдена на ванадий, ниобий в составе «$La_5Mo_3O_{16,5}$» для определения влияния модификатора на фазообразование и кристаллическую структуру образующихся соединений.

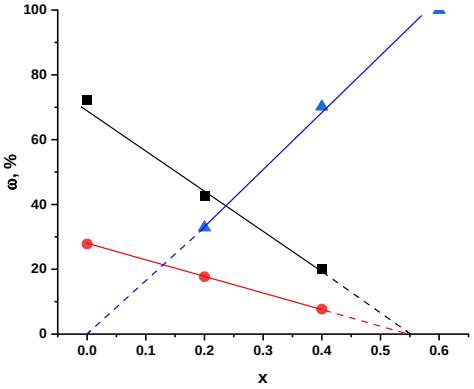
Основная часть. Для образцов системы $La_5Mo_{3-x}Me_xO_{16+\delta}$, где Me – V, Nb, методом рентгенофазового анализа установлено, что после прокаливания при температуре 1200 °С происходит формирование фазы с флюоритоподобной структурой в диапазоне концентраций $0{,}6 < x \leq 1$ для систем с ванадием и ниобием. Параметр элементарной ячейки при введении ванадия и ниобия уменьшается в области гомогенности флюоритоподобной фазы, причем при одинаковом содержании пятизарядного иона параметр решетки увеличивается.

Полученные твердые растворы с флюоритоподобной структурой исследованы методом сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комплексного импеданса, а параметры их кристаллической структуры уточнены методом Ритвельда.

Заключение. По соотношению интегральных интенсивностей рефлексов каждой фазы построен график зависимости фазового состава. Экстраполяцией зависимости содержания фазы со структурой $La_2Mo_2O_9$ получена примерная граница области гомогенности флюоритоподобной фазы со стороны меньшего содержания ванадия, которая составляет $x \approx 0{,}65$. Для образцов системы $La_5Mo_{3-x}Nb_xO_{16+\delta}$ оценено содержание образующихся фаз как видно по построенным зависимостям содержание фаз $La_2Mo_2O_9$ и La_2MoO_6 линейно снижается, а их экстраполяцией получена граница области существования флюоритоподобной фазы со стороны состава «$La_5Mo_3O_{16+\delta}$», которая составила $x \approx 0{,}55$.



Зависимости содержания фаз от состава системы $La_5Mo_{3-x}V_xO_{16+\delta}$: ● – $La_2Mo_2O_9$; ■ – La_2MoO_6; ▲ – флюоритоподобная фаза.



Зависимость содержания фаз от состава системы La5Mo3-xNbxO16+δ:● – La2Mo2O9; ■ – La2MoO6; ▲ – флюоритоподобная фаза

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (№ госрегистрации 124012400342-7).*

УДК 546: 661.852'022

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА СВИНЦА ДЛЯ СИНТЕЗА ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В РЕАКЦИИ ТВЕРДОФАЗНОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ $PbSO_4$–Na_2O_2

Журавлев С.В., ORCID 0009-0008-3035-5351,
Светлаков О.Ю., ORCID 0009-0003-6351-3751,
Шаповалов В.В., д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-8634-8929
ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», г. Донецк, РФ
o.osnv@yandex.ru

Введение. Свинец относиться к тем элементам, которые, несмотря на свою и своих соединений токсичность, находит большое применение во многих отраслях промышленности и транспорта. Наибольшее количество свинца потребляется производствами кислотных аккумуляторов. При этом важнейшее внимание уделяется вопросам вторичной переработке свинца и его соединений [1], чтобы препятствовать его распространению в окружающей среде. Не менее важное применение свинец находит в производстве материалов для электроники. В частности оксиды свинца являются составной частью пьезокерамических материалов, в частности цирконата-титаната свинца (ЦТС) [2]. Данный материал является основной частью датчиков и преобразователей электрической энергии в механическую, и наоборот. Это широко используется в гидроакустике, оборудовании для испытания материалов и неразрушающего контроля, в диагностике в медицине и промышленности. Датчики являются незаменимыми устройствами, позволяющими согласовывать механические системы с электронными системами компьютерного управления и контроля. В связи с развитием нанотехнологий получили развития исследования пьезокерамики на основе нанопорошков [3]. Перспективным способом получения нанопорошковых функциональных материалов являются реакции твердофазного обмена [4].

Цель. Изучение процесса синтеза оксида свинца методом твердофазного обмена для получения пьезокерамических материалов на основе наноразмерных порошков.

Основная часть. В качестве исходного материала для получения оксида свинца выбран его сульфат, являющийся, в том числе, продуктом деградации свинцовых аккумуляторов. Термодинамический анализ показывает, что перспективными компонентами для превращения $PbSO_4$ в оксид свинца являются оксидные соединения натрия Na_2O, Na_2O_2, NaO_2 и его гидроксид NaOH.

Взаимодействие $PbSO_4$ с пероксидом и супероксидом натрия в условиях термического анализа сопровождается мощным экзотермическим эффектом при температуре 260 ^oC (рис. 1).

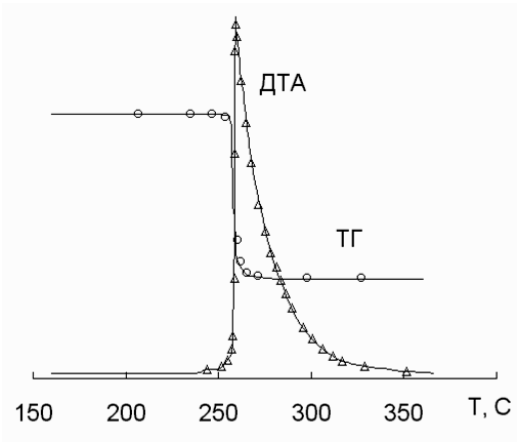


Рис.1. Термограмма смеси Na_2O_2 : $PbSO_4$

Измерение тепловых эффектов реакций между Na_2O_2 и NaO_2 с $PbSO_4$ (рис.2) показывает, что максимумы тепловыделения находятся при соотношениях Na_2O_2 : $PbSO_4$ = 1:1 и NaO_2 : $PbSO_4$ = 2:1. Это соответствует протеканию взаимодействия в соответствии с суммарными уравнениями:

$$PbSO_4 + 2\ NaO_2 \rightarrow PbO + Na_2SO_4 + {}^3/_2\ O_2 - 168\ кДж/моль$$

$$PbSO_4 + Na_2O_2 \rightarrow PbO + Na_2SO_4 + {}^1/_2\ O_2 - 176\ кДж/моль$$

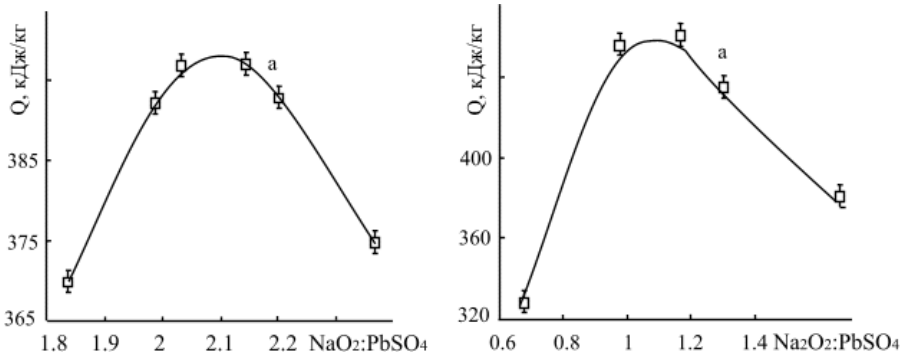


Рис.2. Зависимость теплового эффекта реакций NaO_2 и Na_2O_2 с $PbSO_4$ от

Взаимодействию $PbSO_4$ с NaO_2 предшествует разложение последнего до Na_2O_2. Следовательно, практически непосредственно с сульфатом свинца взаимодействует пероксид натрия. Вследствие значительных тепловых эффектов смеси Na_2O_2 с $PbSO_4$ и NaO_2 с $PbSO_4$ горят с распространением волны горения со скоростью ~ 25 мм/мин.

Продукт реакции, полученный в результате взаимодействия смеси Na_2O_2 (NaO_2) и $PbSO_4$ при соотношениях, соответствующих максимальному тепловыделению, представляет собой смесь Na_2SO_4 и оксида свинца. Растворимый сульфат натрия легко отделяется от оксида свинца промывкой водой. Остаток представляет собой мельчайший порошок желтого цвета и, судя по интенсивности рефлексов на рентгенограмме, содержит преимущественно высокотемпературную модификацию β-PbO. Для смесей с избытком сульфата свинца (Na_2O_2 :

$PbSO_4$ = 1:2, 1:3 и NaO_2:$PbSO_4$ = 1:2) цвет продуктов меняется от розово-желтого до светло-красного. Визуально наблюдаемые цвета характерны для оксидов свинца: красной модификации – α-PbO (глет), и желтой β-PbO (массикот), кристаллизующейся в виде ромбических кристаллов с температурой плавления 890°С или их смесей.

При увеличенном содержании пероксидных соединений натрия (Na_2O_2 : $PbSO_4$> 1, и NaO_2 : $PbSO_4$> 2) в продуктах реакций присутствуют α-Na_2PbO_3, β-Na_2PbO_3 и, по всей видимости, оксокомплексы свинца с катионами натрия более сложного состава. Образование оксидов высшей (PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4) и низшей (Pb_2O) валентности в условиях термического анализа и при температурах горения не обнаружено. Они, вероятно, разлагаются по схеме:

$$PbO_2 \xrightarrow{320°C} Pb_2O_3 \xrightarrow{370°C} PbO.$$

Заключение. Показана перспективность использования реакций твердофазного обмена для получения материалов участвующих в синтезе функциональных материалов. Получены образцы оксидов свинца для синтеза пьезокерамических материалов. Продолжением исследования является определение механо-физических характеристик полученного оксида свинца.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 123121500053-1).*

Список литературы

1. Морачевский, А.Г. Отработанные свинцовые аккумуляторы – важнейший источник вторичного свинца / А.Г. Морачевский // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Металлургия. – 2014. – №4(207). – С. 127-137.
2. Патент № 2633935 Российская Федерация, МПК C04B 35/491(2006.01), C04B 35/626(2006.01), C01B 13/36(2006.01). Способ получения пьезокерамического материала на основе цирконата-титаната свинца : № 2016125986 : заявл. 28.06.2016.: опубл. 19.10.2017 / Свирская С.Н., Нагаенко А.В., Карюков Е.В., Панич А.А. – 6 с.: ил. – Текст: непосредственный.
3. Приседский, В.В. Микроструктура и свойства пьезокерамики ЦТС, консолидированной из нанопорошка / В.В. Приседский, В.М. Погибко // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». –2013. – Т. 26 (65). – №3. – С. 301–312.
4. Берестовая А.А. Использование отработанных компонентов перекисных средств регенерации воздуха в технологии получения функциональных материалов / А.А. Берестовая, В.В. Шаповалов // Вестник Донецкого национального университета. Серия Г: Технические науки. – 2022. – № 3. – С. 57–64.

УДК 666.762

ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРОВ ИЗ МЕСТНОГО КАОЛИНА

Кличова Ш.А.
Туркменский государственный архитектурно-строительный институт,
г. Ашхабад, Туркменистан
ddayanc38@gmail.com

Введение. Огнеупорные материалы широко используются в различных областях промышленности, на химических заводах при строительстве цементных, известковых, стекольных, керамических и других технических печей для обработки кокса и угля как строительные материалы. Поэтому в целях развития экономики Туркменистана важно производство строительных материалов, в частности огнеупорных материалов из местного сырья.

Цель работы – налаживание и изучение возможности получения огнеупоров из местного сырья.

Основная часть. Огнеупорность – означает способность материала выдерживать высокие температуры плавления. Материал состоит из компонентов с разной огнеупорностью с диапазонами температур 1580-1770 °С, 1770-2000 °С и более 2000 °С [1].

Чтобы правильно выбрать и эффективно использовать огнеупорные материалы в разных отраслях промышленности, необходимо знать все их основные свойства и условия работы.

Огнеупорные материалы делятся на 8 основных групп, независимо от физико-химической природы извлекаемых из них продуктов: песок, силикаты алюминия, магния, хром, цирконий, углеродные, оксидные и не оксидные композиции.

Изделия такого вида классифицируются в зависимости от следующих характеристик:

1) В зависимости от степени огнеупорности: с сравнительно низкой стойкостью, выдерживающие от 1580 °С до 1770 °С, высокие – с огнеупорностью от 1770 °С до 2000 °С и очень высокие огнеупоры с температурой выше 2000 °С (имеют очень высокую огнестойкость).
2) В зависимости от способа приготовления: изделия, полученные в гибких формах, полученные в виде полусухих компрессов в порошкообразных негибких массах и отлитые из уплотненного раствора или шликера, вырезанные из горной породы или расплавленных блоков.
3) Изделия типа прямого кирпича и ограниченного вида по типу и размеру, простые декоративные изделия, усложненные, отдельно усложненные изделия с крупными блоками, также, изделия,

используемые в специальном производстве и лабораториях (тигельный, трубочки, лодочки и т.д.).

4) По теплотворным свойствам изделия делятся на следующие группы: жженые, нежженые и литые.
5) В зависимости от плотности ячеек продукты делятся на следующие: отдельные плотные продукты с ячеистостью до 3 %, продукты более высокой плотности с ячеистостью до 3-10 %, плотные продукты с ячеистостью до 10-20 %, обычные изделия с ячеистостью 20-30 %, легко-граммные теплоизоляционные изделия с ячеистостью 45-85 %.

При производстве огнеупорных изделий при более высоких температурах, прочность конструкции, которая является ее основным показателем, быстро снижается.

Основным методом определения огнеупоров является определение ее прочности путем измерения ее постоянной стабильности и удельного сопротивления различным весам при высоких температурах [2].

Изменение формы материалов при определенной температуре на основе определенного давления в большей степени определяется химико-минеральным составом материала, в результате эластичности, образующейся при растворении легкорастворимых изделий, шамотные огнеупоры характеризуются разницей во времени между моментом начала и концом их изменения.

Ведение строительства быстрыми темпами, в обширных масштабах, также расширение сферы деятельности предприятий, производящих строительные материалы, для снижения стоимости данного строительства является важной задачей. В Туркменистане имеется большое количество месторождений сырья, необходимого для решения этих проблем и урегулировании промышленности по производству различных строительных материалов. В Тувер-Гыре и Гызылгая имеются большие месторождения глины и каолина, позволяющих производить мрамор, строительный и отделочный камень, огнеупорный кирпич, фарфор, фаянс, керамические изделия [3].

В горах Койтендага обнаружено два месторождения огнеупоров. Это: месторождение негибких сланцевых глин Жарданак и месторождения эластичных глин Вандоу. Минералогический состав глины месторождений Джарданак и Вандов представлен в таблице.

Существует возможность получить огнеупорные продукты из первых каолинов месторождений Гызылгая и вторичных каолинов месторождений Тувер-Гыр. Каолины Гызылгая и Тувер-гыр являются лучшими каолинами в мире по химическому составу и удобны для производства огнеупорных изделий. Каолин в основном является комплексным сырьем в производстве огнеупорных керамических, фарфорофаянсовых изделий, огнеупорных кирпичей и других силикатных изделий [3].

Таблица

Минералогический состав глины месторождений Джарданак и Вандов

Минералы	Количество, %	
	Джарданак	Вандов
Монотермит	70-80	40-50
Каолинит	10-25	20-30
Кварц	3-4	20-25
Гидробиоцит, рубель, оксид железа	2-3	3-5
Органические смеси	3-5	5-7

Были проведены исследования первичных на месторождениях Гызылгая и вторичных каолиновых глин на месторождениях Тувер-гыр. Количество оксида алюминия вне каолинового песка, на месторождении Гызылкая, невелико, и они меняют вес при сгорании. Это характерно для первичных каолинов, и в нем преобладает крупнозернистый кварцевый материал. Он также содержит около 2 % железа.

Заключение. Минералогический состав песчаника, 28 % глинистого минерала каолинита, играет роль цементированной смеси зерен кварца. Кварц – преобладающий минерал с содержанием 68-69 %. Отмечено, что единичные зерна включают турмалины, рутилы, силиконы, карбонаты и мусковиты. Глина Тувер-Гыр относится к промежуточным гибкостям: степень гибкости – 14; огнеупорность 1560-1620 °С; состав полукислых частиц глины не меньше такого же количества. Глина Тувер-гыр обжигается при температуре 1200-1250 ^{o}С [3].

Первичные и вторичные каолины используются в необогащенном виде при производстве огнеупоров и строительных керамических материалов.

Список литературы

1. Пивинский Ю.Е. Теоретические аспекты керамики и огнеупоров. – М.: Интермет Инжиниринг, 2004.
2. Мамыкин П.С., Стрелов К.К. Техногогия огнеупоров. Москва, «Металлургия», 1970.
3. Кличова Ш.А. Возможности получения огнеупоров из местного сырья / Ш. А. Кличова, Л. Г. Сейитмедова // Научные исследования XXI века. – 202. – № 6(8). – С. 20–24. – EDNDNZIVU.

УДК 615.849

АНТИОКСИДАНТНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЛАТИНА- И ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ХИТОЗАН-ЖЕЛАТИНОВЫХ ПЛЁНОК

Лопашинова Е.П., ORCID 0009-0000-6929-6290,
Годзишевская А.А., ORCID 0000-0002-0197-6799,
Курасова М.Н., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0002-9107-5264
ФГБОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени им. Патриса Лумумбы»,
г. Москва, РФ
kovalevskaya2804@mail.ru

Введение. Многие заболевания, в том числе сердечно-сосудистые, инициируются окислительным стрессом. Свободные радикалы вызывают окислительные реакции, образовывают перекиси липидов, повреждают структуру и нарушают функционирование клеток, и, как следствие, тканей органов. Хитозан является потенциальным профилактическим антиоксидантом, который способен поглощать свободные радикалы, например гидроксилы, тем самым замедляя старение организма [1].

Противораковая активность платиносодержащих препаратов в основном обусловлена их способностью встраиваться в структуру ДНК и останавливать ее репликацию [2, 3, 4]. Палладиевые соединения останавливают работу ферментов ингибирующих рост атипичных клеток [5]. Наличие в организме АФК (активных форм кислорода) может влиять на развитие и возникновение онкологических заболеваний. Было доказано, что наночастицы платины и палладия способны увеличивать процент улавливания свободных радикалов DPPH. Более того, данные соединения увеличивают активность аскорбиновой кислоты, как водорастворимого антиоксиданта [6].

Таким образом, изучение совместного влияния хитозана и элементов платиновой группы на выработку антиоксидантов в клетках живых организмов является интересной областью для исследования.

Цель: получение плёнок на основе природных полимеров с включением в их состав катионов металлов платиновой группы и определение их антиоксидантной активности.

Основная часть. *Получение металлсодержащих хитозан-желатиновых плёнок*

Для получения хитозан-желатиновой пленки предварительно подготавливали навеску желатина массой 0,4 г, которую заливали 15 мл дистиллированной воды и оставляли на 1 час для набухания, процесс проводили при нагревании до 80 °С при постоянном перемешивании на магнитной мешалке до полного растворения полимера. Хитозан, массой 0,4 г растворяли в 10 мл 1 % раствора уксусной кислоты, сливали при

перемешивании с полученным раствором желатина, затем к ним добавляли 0,9 г глицерина. К полученным растворам полимеров были добавлены необходимые объемы (1 – 10 мл) 0,01 М раствора соли металла (платины(II) ($K_2[PtCl_4]$) и палладия(II) ($K_2[PdCl_4]$)) и 0,9 г глицерина. Полученные смеси центрифугировали в течение 10 минут, скорость центрифугирования – 3200 об/мин. Растворы были отлиты в чашки Петри и оставлены сушиться на 7 суток при комнатной температуре без доступа света.

Содержание водорастворимых антиоксидантов

Объект исследования для определения количества водорастворимых антиоксидантов (ВАО) – хлорофитум хохлатый (Chlorophytum comosum «Vittatum»).

Листья растения покрывались растворами полимера (формовочными растворами), содержащими различные концентрации металлов, и выдерживались 10 дней при комнатной температуре и постоянном поливе.

Спектрофотометрически по методу Рогожина [7] было определено, что покрытие зеленого листа полимерной хитозановой плёнкой привело к уменьшению содержания водорастворимых антиоксидантов (ВАО) по сравнению с аналогичным листом без покрытия (0,08 мг/г). То есть данное покрытие препятствует естественному образованию антиоксидантов, что, вероятно, связано со специфическим действием хитозана. В серии экспериментов с полимерными хитозан-желатиновыми плёнками, содержащими катионы платины(II) и палладия(II), обнаружилось, что содержание ВАО значительно возросло (рис.), при этом увеличение содержания металла в пленке приводило к увеличению количества ВАО в растительной массе относительно чистого зеленого листа.

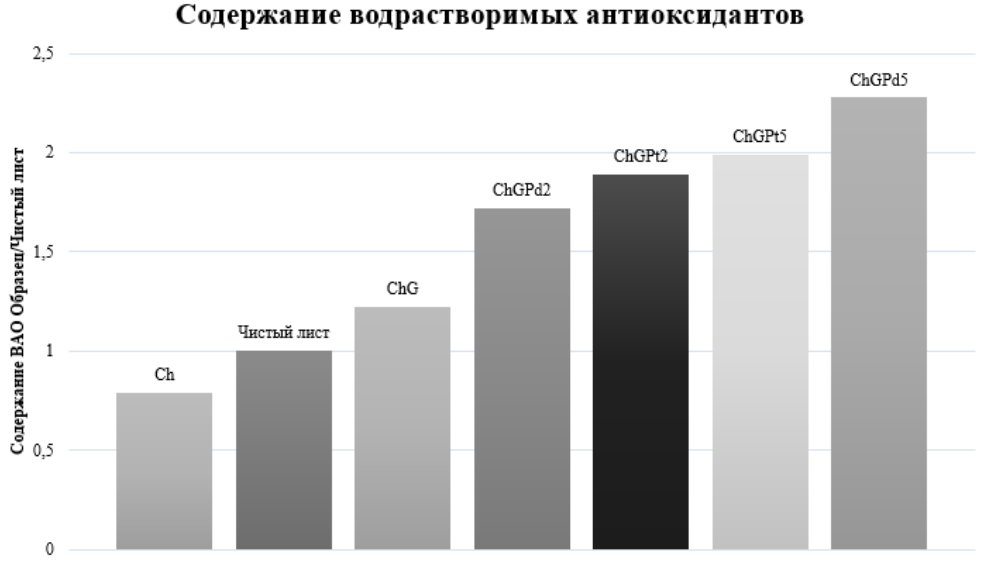


Рис. Количество ВАО для различных полимерных пленок

Заключение. Плёнки на основе хитозана с включениями Pt(II) и Pd(II) способствуют образованию ВАО в клетках живых растений и обладают

высокой антиоксидантной активностью. Наибольшее количество ВАО было зафиксировано в листьях, покрытых палладийсодержащей пленкой ChGPd5 по сравнению с чистой пленкой без добавления металла (пленки Ch и ChG соответственно). Таким образом, полученные пленки проявляют перспективные свойства для дальнейшего изучения in vivo и потенциально могут служить высокоэффективными фармацевтическими препаратами.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились на основе гранта РНФ № 23-23-00022 «Композиты на основе хитозана и слоистых двойных гидроксидов: синтез под воздействием микроволнового облучения, структурные, каталитические и биологические исследования».*

Список литературы

1. Wang, W., Xue, C., and Mao, X. (2020) Chitosan: Structural modification, biological activity and application, Int. J. Biol. Macromol.
2. A. Abed, M. Derakhshan, M. Karimi, M. Shirazinia, M. Mahjoubin-Tehran, M. Homayonfal, M.R. Hamblin, S.A. Mirzaei, H. Soleimanpour, S. Dehghani, F.F. De hkordi, H. Mirzaei. Platinum Nanoparticles in Biomedicine: Preparation, Anti-Cancer Activity, and Drug Delivery Vehicles // Front. Pharmacol., 13 (2022).
3. C. Yu, Z. Wang, Z. Sun, L. Zhang, W. Zhang, Y. Xu, J.-J. Zhang J. Platinum-Based Combination Therapy: Molecular Rationale, Current Clinical Uses, and Future Perspectives // Med. Chem., 63 (2020).
4. Dilruba, S., & Kalayda, G. V. (2016). Platinum-based drugs: past, present and future. Cancer Chemotherapy and Pharmacology, 77(6), 1103–1124.
5. Денисов М.С. Соединения палладия – ингибиторы ферментов (обзор литературы) // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2021. –No 4. – С. 6–18.
6. Anju, A. R. Y. A., Khushbu Gupta, and Tejpal Singh Chundawat. «In vitro antimicrobial and antioxidant activity of biogenically synthesized palladium and platinum nanoparticles using Botryococcus braunii.» Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences 17.3 (2020): 299.
7. Методы оценки антиоксидантного статуса растений : учебно-методическое пособие для студентов, обучающихся по программе бакалавриата по направлению подготовки 020400 «Биология» / М-во образования и науки РФ, Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Ин-т естеств. наук ; [сост. Г. Г. Борисова, М. Г. Малева, Н. Ф. Некрасова, Н. В. Чукина ; отв. ред. Н. в. Чукина]. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2012. – 67, [2] с.: табл.

УДК 544.016.2 + 546.7

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВОЛЬФРАМОФОСФАТОФЕРРАТОВ С ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ

***Мороз Я.А.*[1],** канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-7312-2653,
***Лозинский Н.С.*[1],** канд. техн. наук, ORCID 0000-0001-6119-6359,
***Волкова Г.К.*[1,2],** ORCID 0000-0002-0765-5558
[1]ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко», г. Донецк, РФ
[2]ФГБНУ «Физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
jaroslavchem@mail.ru.

Введение. Гетерополиоксометаллаты активно изучаются исследователями в различных областях науки и технологий: катализе, материаловедении, энергетике, медицине и т.д. вследствие наличия у них целого комплекса уникальных кислотных, окислительно-восстановительных, сорбционных, электрофизических и других свойств. Их высокая биологическая активность, особенно противоопухолевая и антивирусная, позволяет рассматривать их как новый потенциальный лекарственный материал. В тоже время, чисто неорганические полиоксометаллаты при их применении в лекарственной терапии имеют ряд недостатков, такие как низкая растворимость в организме и высокая токсичность для нормальных клеток. Поэтому в последнее время исследователи приложили много усилий для улучшения растворимости и противоопухолевой активности полиоксометаллатов путем введения в их состав органических функциональных групп. Кроме этого, органические производные полиоксометаллатов являются прекурсорами получения мелкодисперсных порошков сложнооксидных соединений и наноматериалов [1–4].

Целью данной работы является синтез новых органических производных вольфрамофосфатоферратов с биологически активным лигандом – гексаметилентетрамином (ГМТА) и исследование некоторых их физико-химических свойств.

Основная часть. Комплексы с общей формулой $Kt_4[PW_{11}O_{39}Fe(ГМТА)]\ nH_2O$, где Kt = Na^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+ синтезированы при взаимодействии водных растворов вольфрамофосфатоферратов с гексаметилентетрамином. Соединения имеют характерный для комплексов железа (III) желто-коричневый цвет. На ИК-спектрах полученных соединений присутствуют характерные полосы поглощения вольфрамофосфатного аниона со структурой Кеггина, в котором один из атомов вольфрама замещен на ион железа (III), полосы поглощения групп аммония и ГМТА, входящего во внутреннюю сферу комплексов, аналогично [1, 2] (рис.). В области колебаний металл-кислородного каркаса (400–1100 $см^{-1}$) присутствуют полосы поглощения с максимумами

890 ср; 820 с; 756 ср; 722 ср; 593 сл; 510 сл, относящиеся к колебаниям связей ν(W–O–W) и ν(W–O–Fe), 955 с ν(W=O), 1080 ср; 1057 ср ν(P–O). Полосы поглощения органического лиганда имеют максимумы 1260 ср; 1240 сл; 1023 сл, относящиеся к валентным колебаниям ν(CN), и 1464 сл; 1403 сл; 1360 сл, обусловленные деформационными колебаниями δ(CH_2). Расщепление полос колебаний связей органического лиганда свидетельствует об его участии в процессе коплексообразования.

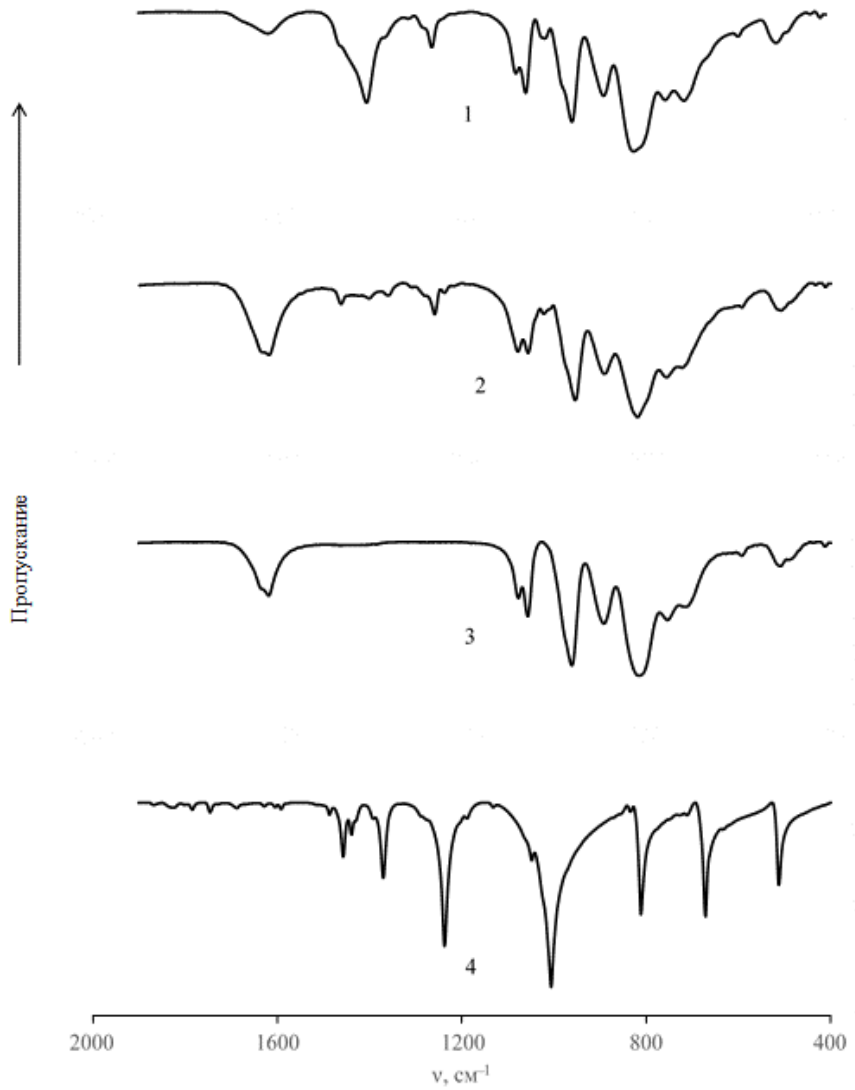


Рис. ИК-спектры вольфрамофосфатоферратов: 1 – $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(ГМТА)]$ $11H_2O$; 2 – $Na_4[PW_{11}O_{39}Fe(ГМТА)]$ $12H_2O$; 3 – $Na_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]$ $9H_2O$; 4 – ГМТА

При исследовании процессов термолиза аммонийной соли вольфрамофосфатоферрата $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(ГМТА)]$ $12H_2O$ методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что его дегидратация происходит в интервале температур 80–200°С. В интервале 200–600°С происходит удаление групп аммония и ГМТА в несколько стадий с образованием, по данным рентгенофазового анализа (РФА),

промежуточного продукта термолиза – вольфрамофосфата аммония $(NH_4)_3[PW_{12}O_{40}]$. Кристаллизация конечных продуктов термолиза сопровождается интенсивным экзоэффектом с максимумом при 580°С. По данным РФА это фаза со структурой фосфорвольфрамовой бронзы состава $Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3$, которую по аналогии с вольфрамовой бронзой можно представить в виде $Fe_{3/37}P_{3/37}W_{33/37}O_3$.

По данным ДСК и РФА при термолизе рубидиевой и цезиевой соли после удаления молекул воды и ГМТА в интервале температур 550–600 °С кристаллизуются фазы со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы состава $Rb(Cs)_{24/39}P_{6/39}W_{66/39}Fe_{6/39}O_6$. При термическом разложении натриевой соли образуется смесь поливольфраматов натрия.

Заключение. Синтезированы ранее не описанные в литературе комплексы вольфрамофосфатоферратов с ГМТА состава $Kt_4[PW_{11}O_{39}Fe(ГМТА)]\ nH_2O$, где Kt = Na^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+. Исследованы процессы термического разложения полученных соединений и идентифицированы кристаллические продукты их термолиза. Конечными продуктами термолиза рубидиевой, цезиевой и аммонийной солей комплексов ГМТА с вольфрамофосфатоферратом являются фазы со структурой пирохлора и вольфрамовой бронзы, а натриевой соли – смесь поливольфраматов натрия.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации FRES-2023-0006).*

Список литературы

1. Lozinskii, N. S. Synthesis and Thermal Transformations of Tungsten Phosphate Metallate Complexes with Hexamethylenetetramine / N. S. Lozinskii, A. N. Lopanov, Ya. A. Moroz, and T. M. Pekhtereva // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – V. 69, No. 7. – 10 p. – DOI 10.1134/S0036023624600953
2. Moroz, Ya. A. Iron-Containing Polyoxotungstophosphates and Products of Their Thermolysis / Ya. A. Moroz, M. S. Lozinskii, A. N. Zaritovskii, A. N. Lopanov, V. V. Burkhovetskii, and V. A. Glazunova // Russian Journal of General Chemistry. – 2023. – V. 93, No. 7. – P. 1774–1782. – DOI 10.1134/S1070363223070198
3. Xue, Y. Synthesis, Anti-Tumor Activity and Apoptosis-Inducing Effect of Novel Dimeric Keggin-Type Phosphotungstate / Y. Xue, Y. Yin, H. Li, M. Chi, J. Guo, G. Cui, W. Li // Front. Pharmacol. – 2021. – V. 11:632838. – 10 p. – DOI 10.3389/fphar.2020.632838
4. Cao, Z. Recent Advances in Synthesis and Anti-Tumor Effect of Organism-Modified Polyoxometalates Inorganic Organic Hybrids / Z. Cao, W. Yang, X. Min, J. Liu, X. Cao // Inorganic Chemistry Communications. – 2021. – V. 134. – P. 108904. – DOI 10.1016/j.inoche.2021.108904

УДК 549.731.11

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ШПИНЕЛЕЙ 3-d МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Моряков В.В., ORCID 0009-0000-0343-6414,
Фидинчик Е.Ю., ORCID 0009-0009-7800-9260,
Шавшина А.Н, ORCID 0009-0005-0400-9816,
Журавлев С.В., ORCID 0009-0008-3035-5351
ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», г. Донецк, РФ
laboratoriaotskm@mail.ru

Введение. Шпинели составляют важную группу материалов, широко используемых в современной технологии. Смешанные металл-оксидные шпинели с общей формулой AB_2O_4 давно привлекают к себе внимание из-за возможности их применения в качестве магнитных материалов, пигментов, катализаторов, огнеупоров и т.д.

Структура шпинели, структурный тип $MgAl_2O_4$, характерна для соединений типа $Me^{2+}Me_2^{3+}O4^{2-}$, где Me^{2+} и Me^{3+} – двух и трехвалентный металл, хотя бы один из которых принадлежит к группе переходных элементов, O^{2-}–кислород. В нормальных шпинелях катионы двухвалентного металла представляют: Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}. Катионы трехвалентного металла: Al^{3+} , U^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+}. Известны химические соединения со структурой шпинели, в которых вместо кислорода анионом являются: F^- , Cl^- , CN^- , Se^{2-} , S^{2-} , Te^{2-}.

Различают следующие группы шпинелей:

- алюмошпинели;
- ферришпинели;
- хромшпинели
- титаношпинели;
- ванадиошпинели.

Основные методы получения оксидных материалов со структурой шпинели:

- синтез из оксидов (керамическая технология);
- синтез шпинелей разложением солей и гидроксидов;
- метод соосаждения;
- золь-гель метод;
- синтез шпинелей с применением гидротермального метода;
- метод комплексных прекурсоров;
- метод распылительной сушки;
- самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1].

Цель данной работы – исследование возможности получения шпинелей 3-d металлов методом самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) на примере тройной системы: $NiSO_4 – Al_2(SO_4)_2 – Na_2O_2$. Суть метода состоит в использовании теплоты экзотермической твердофазной реакции для поддержания самой реакции.

Основная часть. Для проведения реакций использовали сульфат никеля безводный, полученный при сушке семиводного сульфата никеля (280 ºС), и сульфата алюминия безводного, 18-водный сульфат алюминия теряет 4 молекулы воды при достижении температуры 150 ^oC, 8 молекул – при 160 ^oC, 15 молекул – при 250 ^oC, и полностью теряет воду при 420 ^oC. Эффективность сушки проверяли дифференциально-термически, с помощью установки ДТА.

После локального инициирования реакции горения в смеси исходных сульфатов, фронт горения самопроизвольно распространяется за счет разложения перекиси натрия (реакция 1) и высвобождения кислорода.

Согласно [2,3] взаимодействие сульфатов алюминия и никеля в двойных системах проходит по реакциям (2) и (3). Предположительно, что энергия тепла высвобождения кислорода поддерживающего реакцию горения образующихся оксидов алюминия и никеля достаточно для протекания взаимодействия между образовавшимися оксидами с получением никелевой шпинели, о чем свидетельствует РФА, представленная на рис.

Образование шпинели алюмината никеля может протекать по следующим стадиям:

$$Na_2O_2 \rightarrow 2NaO + O_2 \quad (1)$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2O_2 = Al_2O_3 + 3Na_2SO_4 + O_2 \quad (2)$$

$$NiSO_4 + 3Na_2O_2 = NiO + 3Na_2SO_4 + O_2 \quad (3)$$

$$Al_2O_3 + NiO \rightarrow NiAl_2O_4 \quad (4)$$

Высушенные порошки сульфата никеля и алюминия перетирали и смешивали в эквимолярном соотношении 1:1:3. После смешения отпрессовали таблетку (диаметр 20 мм, высота 13-15 мм) с помощью ручного гидравлического пресса при давлении прессования 1,5 т/см^2.

Таблетку помещали в пламя горелки для инициирования процесса горения в неизолированной системе. После горения таблетку измельчали, отмывали от сульфата натрия на обеззоленном фильтре «синяя лента» с применением вакуум-насоса. Контроль качества отмывки проверяли качественной реакцией на сульфат ионы с хлоридом бария.

Отмытый порошок растирали и сушили в вакуумном сушильном шкафу до испарения влаги и отправляли на рентгенофазовый анализ. РФА проводили с помощью настольного рентгеновского дифрактометра HAOYUAN DX-27MINI.

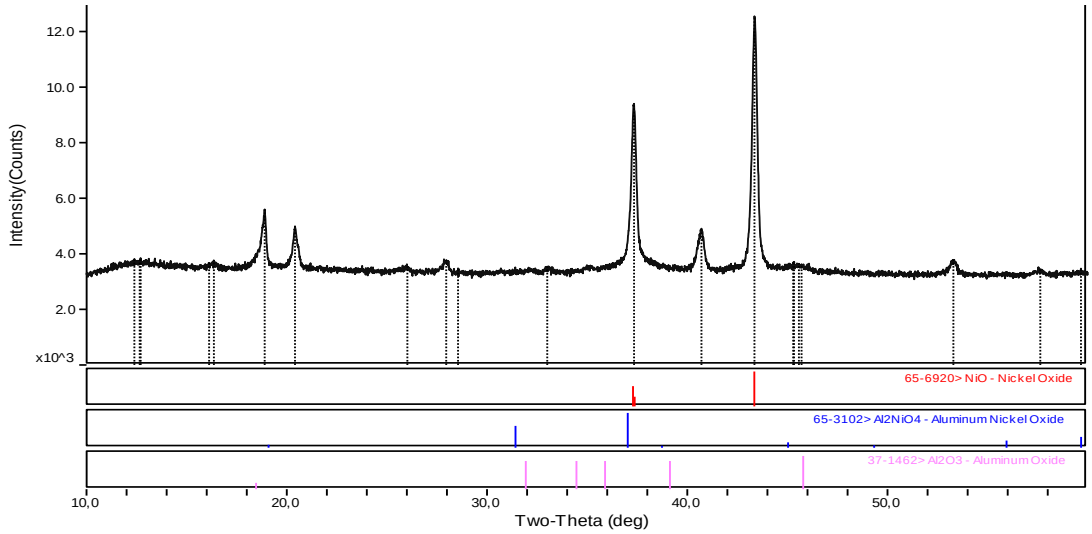


Рис. Рентгенограмма тройной системы $NiSO_4$ – $Al_2(SO_4)_2$ – Na_2O_2

На основании анализа данных полученной рентгенограммы можно сделать вывод о том, что:

1. присутствуют четкие пики оксида никеля и оксида алюминия;
2. видны следы образования шпинели Al_2NiO_4, однако следует отметить, что образование полноценной шпинели полностью не произошло.

Заключение. Для дальнейшего возможного формирования кристаллической решетки шпинели в тройной системе $NiSO_4$ – $Al_2(SO_4)_2$ – Na_2O_2 с помощью СРВ-реакции следует проводить исследования по поиску оптимальных условий для ее получения.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон».*

Список литературы

1. Егорова, М.А. Технология полифункциональных окси-соединений на основе ферритов и хромитов переходных элементов: «2.6.7. Технология неорганических веществ»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Егорова Марина Александровна: Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова – Новочеркасск, 2021. – 157 с.
2. Гороховский, А.Н. Самораспространяющееся взаимодействие супероксида и пероксида натрия с сульфатами некоторых s-, p-, d- металлов: «02.00.01 неорганическая химия»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Донецкий государственный тхнический университет – Донецк, 2000. – 21 с.
3. Гороховский, А.Н. Самораспроняющиееся взаимодействие в системах $Al_2(SO_4)_2$-Na_2O_2 и $MgSO_4$ _ Na_2O_2 / А.Н Гороховский // Вопросы химии и химической технологии, – 2001 – № 6.

УДК 544.777:66.096.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАН-ЦИНК

Николаев А.А., ORCID 0000-0003-1941-7319,
Рябинкин Р.А., ORCID 0009-0003-1339-3843,
Годзишевская А.А., ORCID 0000-0002-0197-6799,
Курасова М.Н., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0002-9107-5264
ФГБОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»,
г. Москва, РФ
Andreynikolaev2001@yandex.ru

Введение. Изучение строения и свойств хитозансодержащих полимерных систем является одной из наиболее актуальных и востребованных областей исследования в полимерной химии в последние годы – системы на основе хитозана характеризуются ярко выраженными антибактериальными свойствами, которые еще больше усиливаются при введении различных металлов в полимерную матрицу. Кроме того, хитозан является биосовместимым и биодеградируемым полимером, что позволяет активно использовать системы на его основе для доставки лекарственных средств [1].

Было установлено, что системы на основе природных полисахаридов проявляют антибактериальные свойства в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий [2]. Как хитозан, так и полимер-металлические комплексы на его основе [3] (с металлами, например, Fe^{3+}) показали достаточно высокую антибактериальную активность, что стимулирует интерес к дальнейшему изучению комплексов хитозана с катионами металлов при возможности варьирования соотношений полимер:металл.

Целью данной работы является исследование токсичности металлокомплексов на основе хитозана и ионов цинка.

Основная часть. Для получения металлокомплексов 20 мг хитозана (ММ = 50 кДа – измерено вискозиметрически [4], степень деацетилирования = 82-83 % – определено методом ИК-спектроскопии [5]) растворяли в 20 мл 1 % уксусной кислоты, перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре (450 оборотов в минуту) 15–20 минут до полной гомогенизации, после чего добавляли необходимый объём 0,5 моль/л раствора $ZnSO_4$ для достижения мольных соотношениях полимер:металл 2:1; 1:1, 1:2, 1:3. По окончании синтеза полимерные системы были заморожены при –70 °С в течение 48 часов, далее лиофильно высушены.

В предыдущих исследованиях [6] была изучена коллоидная устойчивость хитозан-цинковых металлокомплексов: с увеличением доли

сульфата цинка наблюдалась быстрая коагуляция, системы оказались крайне седиментационно нестабильными. Образование координационного соединения хитозан-цинк было подтверждено рядом физико-химических методов (РФА, ИК, ДТА-ТГ). Были проведены исследования антибактериальной активности [7] в отношении грамположительного штамма *S. aureus* RCMB 010027 и грамотрицательного штамма *E. coli* RCMB 010051, показавшие высокую антибактериальную активность комплексов на основе хитозана и цинка в отношении вышеуказанных микроорганизмов.

Изучение токсичности упомянутых металлокомплексов в отношении клеток млекопитающих HEK-293 было проведено согласно стандартным методикам [2,3]. Суспензию испытуемого соединения объемом 0,1 мл добавляли к конфлюэнтному монослою клеток линии HEK-293, культивируемому в луночном планшете. Клетки инкубировались 24 часа при 37 °C в атмосфере с содержанием 5 % CO_2. После этого клетки промывали дважды фосфатным буферным раствором и добавляли 0,1 мл раствора 3-(4,5-диметилтиазолил)-2,5-дифенилтетразолий бромида в фосфатном буферном растворе (0,5 мкг/мл) и инкубировали 1 час. Затем супернатант заменяли на 0,1 мл 96 % этанола и измеряли оптическую плотность при длине волны 535 нм. Результаты исследования выживаемости клеток приведены в таблице и графике ниже.

Таблица

Выживаемость клеток (%) при воздействии хитозаном
и металлокомплексами хитозан-цинк

C (мкг/мл)	Хитозан (ХЗ)	ХЗ Zn 2/1	ХЗ Zn 1/1	ХЗ Zn 1/2	ХЗ Zn 1/3
10	100%	100%	83%	70%	62%
300	95%	92%	60%	48%	40%
1000	67%	61%	42%	30%	23%

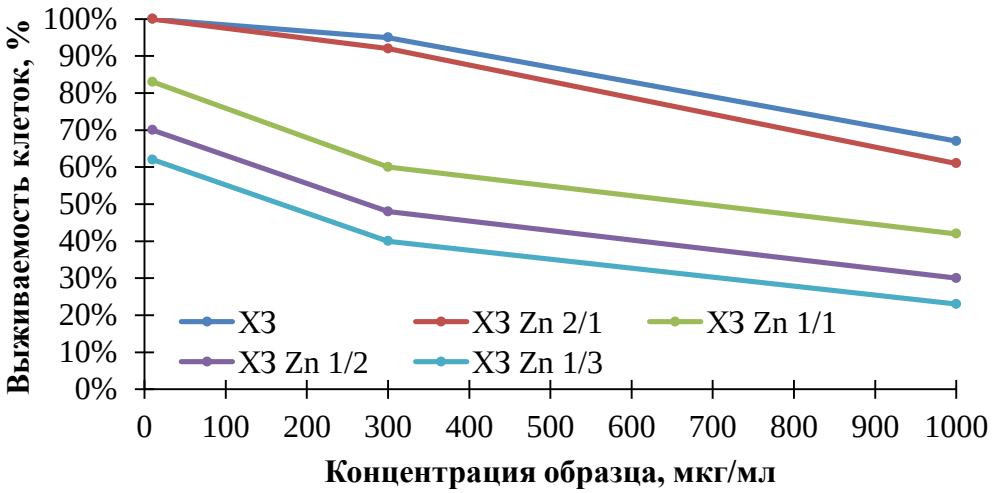


Рис. Зависимость выживаемости клеток от концентрации образца

Заключение. Полученные данные указывают, что при введении цинка в полимерную матрицу хитозана происходит падение выживаемости клеток, т.е. увеличение токсичности, причем токсичность металлокомплексов кратно усиливается с увеличением мольной доли иона цинка. Наиболее перспективным образцом для дальнейших исследований является система с мольным соотношением хитозан:металл 2:1, по токсичности сопоставимая с исходным полимером.

Учитывая предыдущие исследования антибактериального действия данных соединений в отношении грамположительного штамма *S. aureus* и грамотрицательного штамма *E. Coli,* можно сделать вывод, что исследованные металлокомплексы потенциально могут использоваться в качестве биосовместимых противомикробных препаратов нового поколения, сопоставимых по силе с классическими антибиотиками – ампициллином и гентамицином.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились при поддержке РНФ (23-23-00022).*

Список литературы

1. Wang X. и др. Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent: Synthesis, characterization and Structure-activity study // Polym. Bull. – 2005. – Т. 55, № 1–2. – С. 105–113. – DOI: 10.1007/s00289-005-0414-1.
2. Kritchenkov A.S. и др. High antibacterial activity and low toxicity of pyridoxal derivatives of chitosan and their nanoparticles // Mendeleev Commun. – 2021. – Т. 31, № 4. – С. 504–506. – DOI: 10.1016/j.mencom.2021.07.022.
3. Khubiev O.M. и др. Novel Non-Toxic Highly Antibacterial Chitosan/Fe(III)-Based Nanoparticles That Contain a Deferoxamine—Trojan Horse Ligands: Combined Synthetic and Biological Studies // Processes. – 2023. – Т. 11, № 3. – С. 870. – DOI: 10.3390/pr11030870.
4. Wang W. и др. Determination of the Mark-Houwink equation for chitosans with different degrees of deacetylation // Int. J. Biol. Macromol. – 1991. – Т. 13, № 5. – С. 281–285. – DOI: 10.1016/0141-8130(91)90027-R.
5. Brugnerotto J. и др. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization // Polymer (Guildf). – 2001. – Т. 42, № 8. – С. 3569-3580. – DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00713-8.
6. Николаев А.А. и др. Коллоидные биополимерные металлические системы хитозан-цинк // Информация и образование границы коммуникаций. Горно-Алтайск: ФГБОУ ВО ГАГУ, 2023. – № 15 (23). – С. 269–272. – DOI: 10.59131/2411-9814_2023_15(23)_269.
7. Николаев А.А., Курасова М.Н., Критченков А.С. Хитозан-цинковые металлокомплексы и их антибактериальная активность // Сборник материалов VIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности». – Донецк: ДонГУ, 2024. – С. 153–156, EDN: ZUYINQ

УДК 54.057

СИНТЕЗ И ИСЛЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО СЛОИСТОГО ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА

Семенкова Д.И., ORCID 0009-0006-0671-9157,
Солохо Д.С., ORCID 0009-0005-9053-5301
ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», г. Витебск, РБ
darya.semenkova02@mail.ru

Введение. Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют собой класс неорганических соединений, способных к ионному обмену и сорбции ряда органических веществ с анионогенными функциональными группами. Из-за особенностей строения структуры, а также химико-физических свойств, СДГ могут выступать перспективными сорбционными материалами, поглощающими вещества, загрязняющие сточные воды. К таким веществам можно отнести кислоты, используемые в фармацевтической промышленности, анионы, содержащие тяжёлые металлы, хромат- и дихромат-анион, перманганат-анион. С экологической точки зрения СДГ, приготовленные на основе солей магния, представляют особый интерес, так как они обладают низкой токсичностью в водной среде [1,2]. Механизм поглощения анионов слоистыми двойными гидроксидами заключается в рассмотрении данного процесса как сложного, включающего не только ионный обмен, но и сорбцию за счет электростатического притяжения анионов бруситоподобными слоями [3].

Цель – синтез магний-алюминиевого слоистого двойного гидроксида в соотношении Mg^{2+}:Al^{3+} 2:1.

Основная часть. В 200 мл дистиллированной воды растворяли 25,6 г соли $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$ и 18,8 $Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$. 27 г NaOH растворяли в 300 мл воды. Капельно добавляли раствор щелочи в раствор солей до достижения pH = 9,5, Образующуюся реакционную смесь выдерживали 24 часа при 70 °С. Образовавшийся осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием, многократно промывали дистиллированной водой до pH=7 и сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Слоистую структуру подтверждали путём рентгенофазового анализа на дифрактометре Дрон-7. 2θ угловой интервал от 7° до 40° с шагом сканирования Δ2θ = 0,02° и выдержкой 7 с на точку.

Для оценки сорбционной способности СДГ готовили 5 образцов: 4,5 г раствора салициловой кислоты (СК, 1 г/л) разбавляли 8 г дистиллированной воды, после вносили разную массу магний-алюминиевого СДГ, для первого образца она составляла 0,030 г, для второго – 0.060 г, в третий образец перенесли 0,080 г, в четвертый 0,100 г и в пятый 0,150 г. Суспензию перемешивали в течение суток, а затем

центрифугировали. Надосадочную жидкость переносили в стакан, добавляли 1 г раствора $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0,1 моль/л) и 1 г раствора HCl (8,3 %), после чего добавляли дистиллированную воду до общей массы раствора 60 г. Количество поглощенной салициловой кислоты определяли спектрофотометрически, длина волны составила 530 нм, кювета 1см.

Полученные образцы магний-алюминий соотношением катионов металлов 2:1, были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа. Согласно данным рентгеноструктурного анализа полученный нами образец имеет слоистую структуру и характерное для слоистого двойного гидроксида строение.

Для определения более вероятного механизма адсорбции был рассчитан коэффициент корреляции r^2 для экспериментальных данных по графикам адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха.

Исходя из полученных данных (q_e – величина адсорбции (мг/г), C_e – равновесная концентрация СК (мг/л)) были построены графики изотермы адсорбции салициловой кислоты по Ленгмюру и Фрейндлиху (рис. 1 и 2).

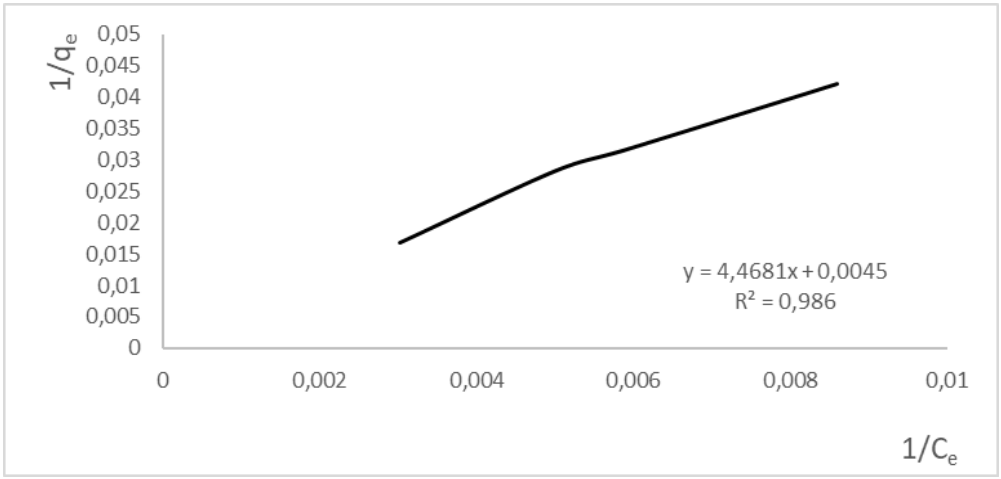


Рис. 1. Изотерма адсорбции салициловой кислоты СДГ по Ленгмюру

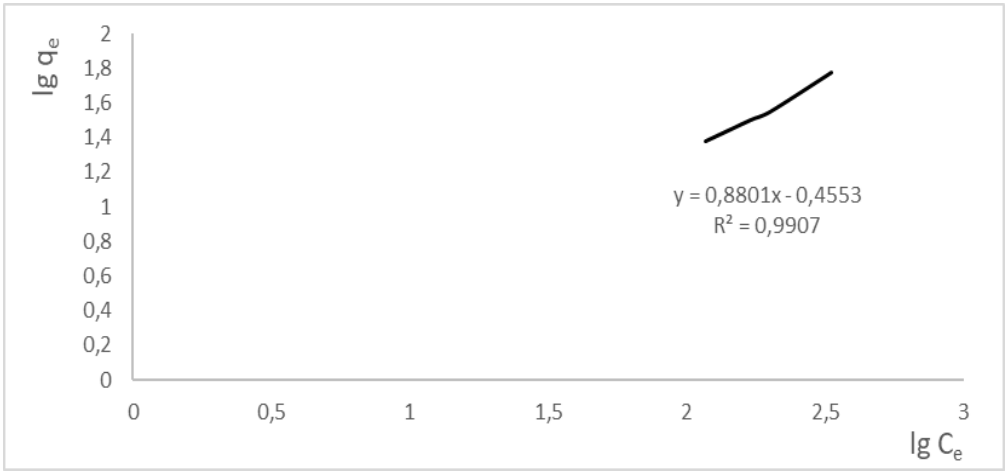


Рис. 2. Изотерма адсорбции салициловой кислоты СДГ по Фрейндлиху

Адсорбция салициловой кислоты полученным магний-алюминиевым СДГ хорошо описывается как моделью Ленгмюра, так и моделью Фрейндлиха. Коэффициенты корреляции, представленные в графиках, имеют близкое значение, однако больший коэффициент корреляции r^2 на рисунке 2 указывает на то, что адсорбция салициловой кислоты данным СДГ в большей степени согласуется с моделью Фрейндлиха.

Заключение. Основные результаты данного исследования можно представить следующим образом:

1. При увеличении массы СДГ, добавленной к раствору салициловой кислоте, заметно улучшается его сорбционная способность;

2. В результате сравнения коэффициентов корреляции выявлен, что адсорбция салициловой кислоты полученным магний-алюминиевым СДГ в большей степени согласуется с уравнением Фрейндлиха, чем с уравнением Ленгмюра.

Список литературы

1. Ma Lijiao, Islam S.M., Liu Hongyun, Zhao Jing, Sun Genban, Li Huifeng, Ma Shulan, Kanatzidis M.G. Selective and Efficient Removal of Toxic Oxoanions of As(III), As(V), and Cr(VI) by Layered Double Hydrox-2–ide Intercalated with MoS4 // Chemistry of Materials.– 2017 – Vol. 29, № 7. – P. 3274–3284. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00618.
2. Sankaranarayanan S., Gupta M. Emergence of God's favorite metallic element: Magnesium based materials for engineering and biomedical applications // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 39. – P. 311–316. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.07.220.
3. Голубев Р. А. Сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов, полученных при ультразвуковом воздействии / Р. А. Голубев, В.В. Рубаник, В.В. Рубаник, И. С. Критченков, А.С. Критченков // Frontier Materials & Technologies. – 2023. – № 4. – С. 19–29. – DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-2.

УДК 546.05

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМО-МЕДНОЙ ШПИНЕЛИ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $CuSO_4$-$Al_2(SO_4)_3$-Na_2O_2

Серховец А.А., ORCID 0009-0006-1429-9930,
Кара А.В., ORCID 0009-0003-1576-8370,
Берестовая А.А., ORCID 0000-0003-2280-0706,
Светлаков О.Ю., ORCID 0009-0003-6351-3751,
Боднарюк С., ORCID 0009-0001-6165-3545
ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», г. Донецк, РФ,
annushka_kara@mail.ru

Введение. Шпинели, общей формулой XAl_2O_4, где X-двухвалентный элемент, находят широкое применение во многих областях: в керамике [1],

в качестве катализаторов отработанных газов, для снижения содержания окислов азота и для окисления углеводородов [2], шпинели также применяют в качестве огнеупорного материала и в топливных элементах [3].

Наряду с классическим методом получения шпинелей заключающемся в высокотемпературном сплавлении и спекании соответствующих оксидов, популярность набирают относительно низкотемпературные способы получения шпинелей, такие как: криохимический, гидротермальный, гетерофазный методы, золь-гель процесс, метод соосаждения [4]. В настоящее время, все больший интерес вызывает метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Основным преимуществом которого, перед другими методами, является его экономичность, низкая энергоемкость, простота технического оформления и самого процесса горения [5].

Целью данной работы является исследование условий образования алюмината меди со структурой шпинели методом самораспространяющегося взаимодействия в тройной системе $CuSO_4$-$Al_2(SO_4)_3$-Na_2O_2.

Основная часть. Реакция образования шпинели в тройной системе протекает через стадию образования смешанных оксидов алюминия и меди, а затем благодаря достижению высоких температур во фронте горения, происходит образование алюмината меди за счет сплавления их оксидов, при этом перекись натрия выступает в качестве окислителя и донора кислорода для горения системы:

$$CuSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 4Na_2O_2 \rightarrow CuAl_2O_4 + 4Na_2SO_4 + 2O_2 \quad (1)$$

$$Na_2O_2 \rightarrow Na_2O + 1/2O_2 \quad (2)$$

$$CuSO_4 + Na_2O_2 \rightarrow CuO + Na_2SO_4 + 1/2O_2 \quad (3)$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2O_2 \rightarrow Al_2O_3 + 3Na_2SO_4 + 3/2O_2 \quad (4)$$

$$CuO + Al_2O_3 \rightarrow CuAl_2O_4 \quad (5)$$

Для синтеза шпинели брали пятиводный сульфат меди и восемнадцативодный сульфат алюминия, сушку сульфатов проводили в вакуумно-сушильном шкафу. При нагревании пентагидрат меди последовательно отщепляет две молекулы воды, переходя в тригидрат $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, затем в моногидрат (при 110 °С) $CuSO_4 \cdot H_2O$, и выше 258 °С образуется безводная соль. 18-водный сульфат алюминия теряет четыре молекулы воды при достижении температуры 150 ^oC, восемь молекул воды при 160 ^oC, пятнадцать молекул воды при 250 ^oC, и полностью теряет воду при 420 ^oC. Качество сушки порошков контролировали на установке дифференциально-термического анализа (ДТА).

Безводные порошки тщательно перетирали и смешивали в перчаточном боксе в эквимолярном количестве 1:1:4 (1). Из полученной смеси порошков прессовали таблетку диаметром 20 мм и высотой 13-15 мм на ручном гидравлическом прессе при давлении прессования 1,5 т/см^2.

Затем, инициировали горение, в неизолированной системе, пламенем горелки на спрессованный образец. Полученный продукт горения,

тщательно измельчали и отмывали от сульфата натрия на обеззоленном фильтре синяя лента с использованием вакуум-насоса. Чистоту отмывки контролировали качественной реакцией на сульфат ионы с использованием хлорида бария. Полученный фильтровальный порошок сушили в вакуумно-сушильном шкафу до испарения влаги, взвешивали и отправляли на рентгенофазовое исследование (рис.). РФА делали с помощью настольного рентгеновского дифрактометра HAOYUAN DX-27MINI.

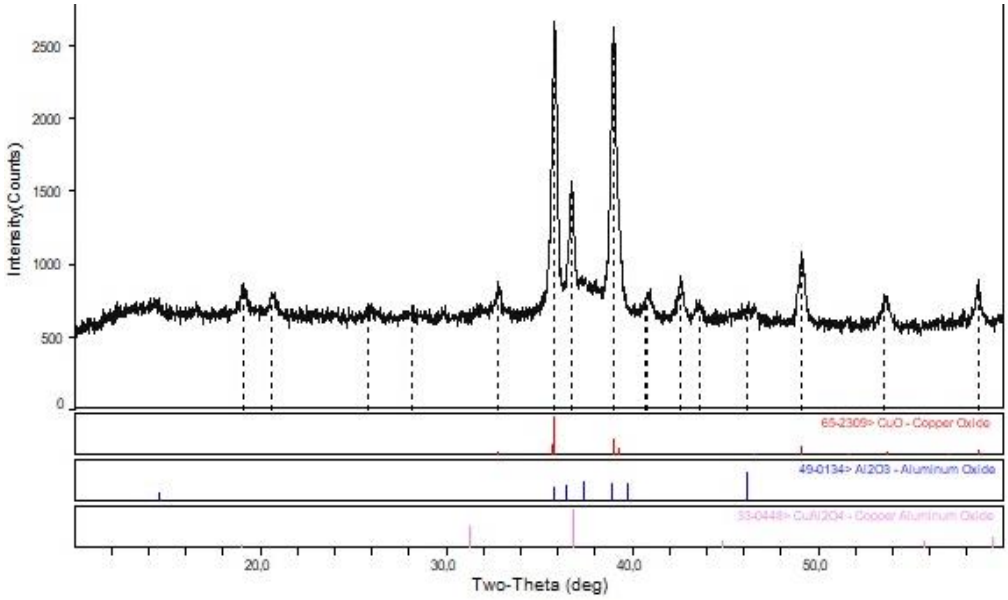


Рис. Рентгенограмма продукта СВС-реакции в тройной системе $CuSO_4$-$Al_2(SO_4)_3$-Na_2O_2

Анализ рентгенограммы позволяет установить присутствие в образце фаз алюмината меди со структурой шпинели, ее количество составляет величину порядка 38,7 %. Однако полного формирования целевого продукта достичь не удалось. Основное количество занимает непрореагировавшие друг с другом оксид меди (100 %), и оксид алюминия (99,9 %).

Заключение. Таким образом, благодаря СВС методу удалось получить шпинель, однако полного образования целевого продукта не произошло. Необходимо проводить дальнейшие исследования по поиску подходящий условий для увеличения выхода продукта в виде алюмината меди со структурой шпинели.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ФГБНУ «НИИ «РЕАКТИВЭЛЕКТРОН».*

Список литературы

1. Алимджанова, Д.И. Пигменты на основе шпинели с применением отходов производства / Д.И. Алимджанова, Ш.М. Шамуратова, У.У. Косымов // Universum: Химия и биология: электрон. науч. журн. – 2018. – №8 – 5 с.

2. Патент No 2 225 253 Российская Федерация, МПК B01D 53/94(2006.01), B28B 3/20 (2006.01). Способ получения медно-алюминиевых шпинелевых экструдатов: No 99106233: заявлено 24.03.1999 : опубл. 10.03.2004 / Хессе М., Кумбергер О. – 11 с.
3. Stefan E., Paul A. Connor, Abul K. Azad†a, John T. S. Irvine Structure and properties of MgMxCr2−xO4 (M = Li, Mg, Ti, Fe, Cu, Ga) spinels for electrode supports in solid oxide fuel cells // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Vol. 42. – P.10 – Doi 10.1039/C4TA03633F.
4. Сенина, М.О. Способы синтеза порошков алюмомагниевой шпинели для получения оптически прозрачной керамики (обзор) / М.О. Сенина, Д.О. Лемешев // Журнал успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30, No7. – 3 с.
5. Егорова, М.А. Технология полифункциональных окси-соединений на основе ферритов и хромитов переходных элементов: диссертация на соискание учебной степени кандидата технических наук / Егорова Марина Александровна: Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова. – Новочеркасск, 2021. – 157 с.

УДК 615.849

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОСТРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Смотраков В.Г., канд. хим. наук, ORCID 0000-0001-7429-437X,
Еремкин В.В., канд. хим. наук,
Шептун И.Г., ORCID 0000-0002-4809-2253
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону, РФ
smotrakov44@mail.ru

Введение. В настоящее время существует устойчивый интерес к получению и исследованию керамических материалов на основе сегнетоэлектриков-релаксоров и созданию на их базе устройств, использующих электрострикционный эффект. Можно выделить два основных направления применения электрострикционной керамики.

Первое – керамические электрострикторы предназначены для применения качестве функциональных материалов в активных сенсорах, акустических приборах, для нужд исследования мирового океана, поскольку широко используемые для этих целей керамические пьезоэлектрики на основе системы ЦТС имеют ряд недостатков по ограничению достижимых деформаций и нелинейности при высоких уровнях прикладываемых полей.

Второе – электрострикционные керамические материалы используют в качестве функциональных материалов для актюаторов и высокоточных позиционеров, применяемых для юстировки и управления системами деформируемых зеркал в телескопах наземного и космического

базирования, в системах адаптивной оптики, для управления лазерным излучением и в других оптических технологиях. В отличие от пьезоэлектрических керамик, электрострикторы проявляют малый гистерезис при циклировании и не подвержены необратимым изменениям при приложении больших напряжений.

Основная часть. Из-за существенно более высоких величин относительной деформации, достижимых при применении электрострикционных материалов, а также отсутствия необходимости предварительной поляризации элементов, конструктивное выполнение устройств перемещения на их основе, а также технология формирования таких устройств значительно отличается от технологии изготовления пьезоэлектрических актюаторов. Современные электрострикционные актюаторы являются многослойными. Они представляют собой набор керамических пластин, чередующихся с внутренними электродными слоями. Механически электрострикционные элементы соединяются последовательно, а электрически – параллельно. При этом обеспечивается возможность значительных механических перемещений при приложении относительно невысоких (~100 В) управляющих напряжений, что снижает стоимость схемы управления и расширяет сферу применения устройств. В качестве электрострикционного слоя используется полуфабрикат керамики с нанесенным на его поверхность электродформирующим составом. Спекание керамики и нанесение внутренних электродов на поверхность чередующихся керамических пластин производится одновременно. При этом формируется монолитный блок, стойкий к механическому разрушению. Температура формирования такого блока определяется необходимой для спекания керамики температурой и обычно превышает 1150^0C, что накладывает ограничения на материал электродов.

Практически все используемые электрострикционные материалы созданы на основе твердых растворов магниобата свинца (PMN) – титаната свинца (PT). В ЮФУ получены электрострикционные керамики МНС-7.5 и МНС – 15Л, обладающие параметрами, не уступающими зарубежным.

Технология приготовления керамики PMN-PT имеет ряд особенностей, существенно затрудняющих массовое производство материалов этого типа. Основные сложности связаны с полнотой синтеза PMN, идущего через образование устойчивых промежуточных соединений с кристаллической структурой пирохлора, переходящего в перовскитовую фазу при повышенных температурах. Для PMN установлено, что при традиционном твердофазном синтезе из индивидуальных оксидов полнота синтеза не достигается вплоть до температур спекания материала. Наиболее перспективным является синтез с использованием промежуточного соединения – $MgNb_2O_6$ (т.н. колумбитная технология). Столбчатая структура $MgNb_2O_6$ представляет собой оксидную октаэдрическую структуру, подобную перовскитовой структуре, что

способствует формированию последней. Исследования фазообразования в процессе синтеза PMN свидетельствуют об особой ответственности за формирование перовскитовой структуры химической предистории используемой пятиокиси ниобия. Применение промышленно выпускаемой пятиокиси ниобия в условиях ЮФУ приводит к значительному проценту брака. Важность обсуждаемого вопроса подтверждается разработками [1].

Специально приготовленная пятиокись ниобия при использовании колумбитной схемы синтеза, позволила снизить температуру спекания PMN-PT на ~200^0C при увеличении плотности керамики и улучшении ее функциональных характеристик.

Заключение. Вышеизложенное указывает на целесообразность использования новейших химических технологий при приготовлении исходных химических компонентов и прекурсоров в производстве электрострикционной керамики. Новая сырьевая база может понизить порог толщины слоев актюатора без ухудшения функциональных характеристик материала, что, в свою очередь, позволило бы снизить величину управляющего сигнала устройств перемещения и, тем самым, расширить области их применения.

Информация о финансовой поддержке: *Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FENW-2023-0015).*

Список литературы

1. URL: http://www.trsceramics.com/Materials/electrostrictive_materials.php (дата обращения: 12.09.2024).

УДК 546.03;546.47;546.62

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДАХ Al-Zn

***Черепахина Е.С.*[1]**, ORCID 0009-0003-5599-8525,
***Логачёв Д.А.*[1]**, ORCID 0009-0005-3100-8464,
***Федяева А.А.*[1]**, ORCID 0009-0006-2818-8721
***Курасова М.Н.*[1]**, канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0002-9107-5264
[1]ФГБОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», г. Москва, РФ
1032216564@pfur.ru

Введение. Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), также известные как анионные глины, – уникальный слоистый материал, активно исследуемый в последнее время с целью применения в очистке сточных

вод. Данные соединения представляют собой пластинчатые неорганические твердые вещества со структурой, подобной минералам бруситу и гидротальциту, и состоят из положительно заряженных слоев гидроксидов металлов, соединенных анионами и молекулами воды [1]. Слоистые двойные гидроксиды можно синтезировать недорогими, простыми и безвредными для окружающей среды методами [2], они обладают большой площадью поверхности, однородным распределением положительного заряда по поверхности и наличием межплоскостного пространства [3]. Благодаря этим свойствам СДГ действуют как эффективные адсорбенты для очистки сточных вод, что является одной из главных задач промышленности, необходимой для обеспечения многократного использования воды в производстве [4].

Целью данной работы является оценка активности кислотных и основных центров синтезированных образов СДГ Al-Zn.

Основная часть. Изучение адсорбции красителей МО (метилового оранжевого) и МС (метиленового синего) слоистыми двойными гидроксидами проводились на образцах СДГ Al-Zn, полученных по апробированной методике [5]. В качестве исходных солей были выбраны нитраты, сульфаты, хлориды алюминия и цинка соответственно. Соединения выделены в виде белого порошка: $[Zn_x^{2+}Al_y^{3+}(OH^-)_{2x+2y}]NO_3^-{}_{y/n}\cdot zH_2O$ (AZN); $[Zn_x^{2+}Al_y^{3+}(OH^-)_{2x+2y}]SO_4^{2-}{}_{y/n}\cdot zH_2O$ (AZS); $[Zn_x^{2+}Al_y^{3+}(OH^-)_{2x+2y}]Cl^-{}_{y/n}\cdot zH_2O$ (AZC).

Эксперимент проводился фотометрическим методом. Для этого навески СДГ AZN, AZS и AZC (5 мг) погружались в растворы метилового оранжевого и метиленового синего (3 мл) с концентрацией 0,3 ммоль/л. Измерения проводились первые 5 часов с интервалами 10-30 минут, далее адсорбционные системы выдерживались 48 часов при комнатной температуре в темноте. По истечении 48 часов повторно была измерена оптическая плотность растворов красителей после адсорбции, рассчитаны значения адсорбции Гиббса (Г) и построены графики кинетики адсорбции МО и МС исследуемыми образцами СДГ Al-Zn (рис. 1 и 2).

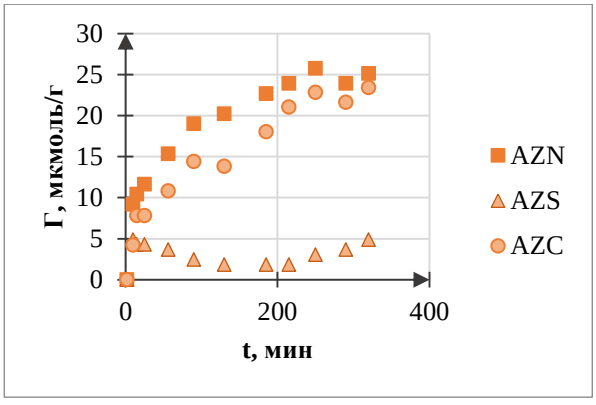


Рис. 1. Кинетика адсорбции МО слоистыми двойными гидроксидами AZN, AZS, AZC

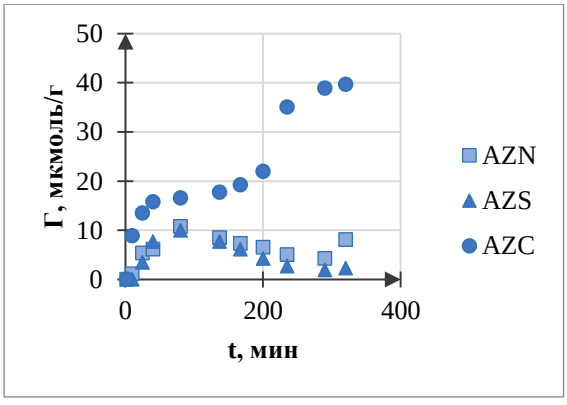


Рис. 2. Кинетика адсорбции МС слоистыми двойными гидроксидами AZN, AZS, AZC

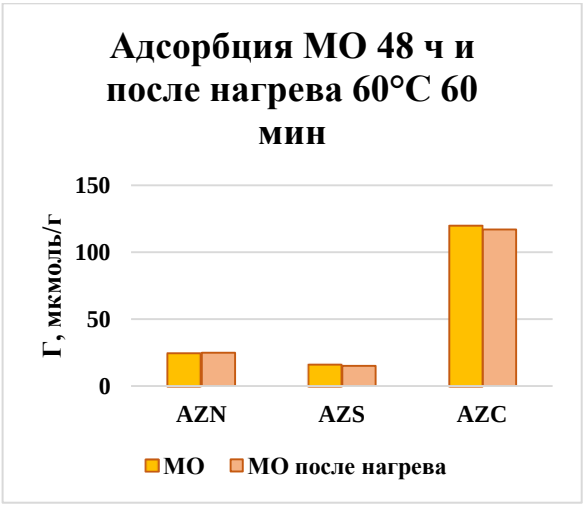
Значения скоростей адсорбции красителей образцами СДГ AZN, AZS и AZC были рассчитаны графическим способом (таблица).

Таблица 1

Скорости адсорбции метилового оранжевого (МО) и метиленового синего (МС) исследуемыми образцами СДГ AZN, AZS, AZC

СДГ	МО		МС
	$v_{адс\ I}$, $\frac{мкмоль}{г * мин}$	$v_{адс\ II}$, $\frac{мкмоль}{г * мин}$	$v_{адс\ МС}$, $\frac{мкмоль}{г * мин}$
AZN	1,1492	0,0532	0,1362
AZS	0,6129	-	0,1396
AZC	0,5256	0,0614	0,1032

Показатели адсорбции красителей исследуемыми образцами СДГ при прогреве их в маточных растворах соответствующих красителей до 60°С в течение 60 минут (рис. 4 и 5) практически не изменились по сравнению с экспериментами, проведенными в стандартных условиях.



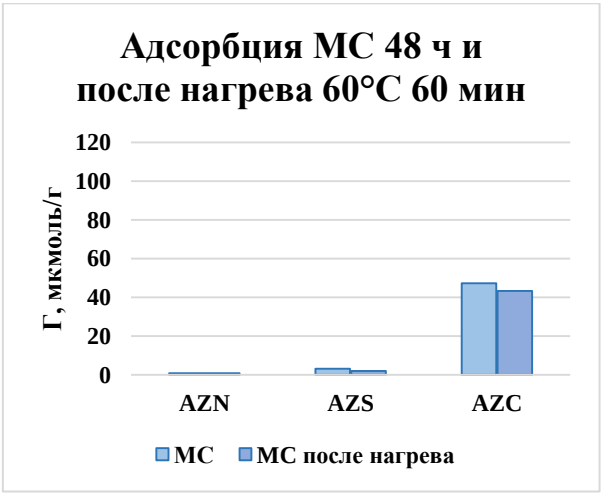


Рис. 4 и 5. Гистограммы адсорбции МО и МС на образцах СДГ

Заключение. По результатам эксперимента установлено, что:

1. Природа анионов, входящих в состав исходных солей, оказывает существенное влияние на кислотные и основные свойства поверхности СДГ.

2. Исходя из сравнения скорости адсорбции красителей СДГ (МО: AZS-AZN-AZC, МС: AZN-AZS-AZC), выявлено, что образец, полученный из сульфатов (AZS), обладает самыми активными кислотными центрами, а из хлоридов (AZC) – самыми активными основными центрами.

3. Все образцы имеют кислотные центры адсорбции, а в образце AZC присутствуют, кроме того, и основные центры. При этом экспериментальные данные свидетельствуют, что адсорбция достаточно прочная.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились при поддержке РНФ (23-23-00022).*

Список используемой литературы

1. Э.О. Бутенко, А.Е. Капустин. Управление структурой и поверхностью СДГ // «Первый независимый научный вестник». – 2015. – №4. – С. 94-99.
2. А.А. Серцова и др. Синтез и исследование формирования структуры СДГ на основе Mg, Zn, Cu и Al. // ЖНХ. – 2015. – Т. 60, № 1. – С. 26–35
3. M. Richetta, A. Mattoccia. LDH: Tailoring Interlamellar Nanospace for a Vast Field of Applications // Journal of Material Science & Engineering. – 2017.
4. Бутенко Э.О., Капустин А.Е. Сорбционное удаление токсичных соединений из промышленных сточных вод при помощи слоистых двойных гидроксидов // Экология и промышленность. – 2010 – С. 52–59.
5. Черепахина Е. С. и др. Синтез и исследование свойств композитов на основе СДГ Al^{3+}-Zn^{2+}, Al^{3+}-Cu^{2+} // Химические проблемы современности 2023. – 2023. – С. 136-136.

УДК 546.41 + 546.881.5

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ СВИНЦА ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ (Ca и Sr) В СТРУКТУРЕ ЛАКУНАРНОГО АПАТИТА СОСТАВА $Pb_8La_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$

Яблочкова Н.В., канд. хим. наук, доц., ORCID 0009-0007-9813-3782,
Есипова Н.А.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
n.iablochkova@donnu.ru

Введение. Соединения со структурой апатита характеризуются внушительным многообразием составов, обладают комплексом уникальных свойств, являются перспективными с точки зрения создания новых функциональных материалов. К настоящему времени синтезированы и изучены более 75 вариантов составов синтетических апатитов. Одна из практически значимых особенностей структуры – возможность образования твердых растворов разного состава, как в широких, так и в ограниченных пределах. Это максимально расширяет возможности применения. Регулировать свойства материалов можно путем введения дополнительных компонентов.

Перечень изученных составов апатита непрерывно расширяется. Кроме хорошо изученного кальциевого гидроксиапатита, рассматриваются его аналоги, в составе которых содержатся ионы другой природы, и твердые растворы на их основе с замещением в катионной, анионной

подрешетке или сопряженные. Области применения рассматриваемых в исследовании объектов затрагивают катализ, биокерамику, экологию, радиохимию, разработку твердотельных топливных элементов нового поколения.

Цель исследования – изучение возможности замещения свинца кальцием и стронцием в структуре лакунарного апатита состава $Pb_8La_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$, разработка условий синтеза твердых растворов, определение области гомогенности в каждой системе, уточнение особенностей кристаллической структуры и исследование электрофизических свойств.

Основная часть. Обширная группа структурно родственных минералов, описываемых общей формулой $M_{10}(XO_4)_6Z_2$. (*M* – металл, чаще кальций или свинец; *X* – фосфор, ванадий или мышьяк; *Z* – галоген или гидроксогруппа) кристаллизуется в гексагональной симметрии, пространственная группа $P6_3/m$ и характеризуется наличием двух неэквивалентных позиций катионов (шести- и девятивершинники), распределение замещающих элементов по которым и предстояло выяснить путем уточнения кристаллической структуры.

В работе изучены системы состава $Pb_{8-x}M_xLa_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$, где M – Ca, Sr, что соответствует схеме изовалентного замещения свинца на щелочноземельный элемент.

Для выбора оптимальных условий синтеза принимались во внимание представленные в литературе сведения о методах получения соединений-аналогов, а также проводилась отработка на исследуемых объектах. Был применен традиционный твердофазный и полукерамический методы.

Свинец, лантан, германий и ванадий вносили в виде оксидов элементов в соответствующих степенях окисления, кальций и стронций – в виде карбонатов согласно стехиометрии в пересчете на планируемый состав твердого раствора (предполагалось, что в процессе высокотемпературной обработки эти соли будут разлагаться с выделением углекислого газа). Для варианта синтеза из раствора подобраны не только исходные компоненты, но и растворители для них, способы стабилизации растворов путем регулирования pH среды.

Каждый последующий этап синтеза отличался от предыдущего более высокой температурой для выбора наиболее оптимальной. Интервал был ограничен значениями 500-800 ^oC, шаг повышения 100 ^oC. Чтобы минимизировать случайную ошибку, весь набор образцов проходил параллельно все этапы, с выдержкой одинакового режима термической обработки.

Рентгенофазовый анализ применялся для установления фазового состава образцов и расчета параметров гексагональной элементарной ячейки. Выполняли съемку на аппарате ДРОН-3 в таких условиях: CuK_α-излучение, *Ni* фильтр, с заданной скоростью движения счетчика 2°/мин в диапазоне углов 20°-90°; расшифровка результатов проводилась с

помощью программного продукта – Match, работающего с базой данных PDF-2 (ICCD)).

Уточнение кристаллической структуры осуществляли по данным того же дифрактометра, расширив диапазон улов от 15° до $140\ ^{o}C$ и скорректировав время экспозиции в каждой точке и шаг сканирования соответственно до 10 секунд и 0,05°. Полученный в последнем случае массив экспериментальных интенсивностей лег в основу более точных расчетов параметров элементарной ячейки, координат структурных позиций, изотропных температурных параметров атомов, коэффициентов заполнения правильных систем точек. Исходная модель – координаты атомов в гидроксиапатите кальция. Полученные данные показали количественно распределение катионов по структурным позициям.

Измерение импеданса для визуализации зависимости электрической проводимости от температуры проводили для каждой системы. Образцы однофазного состава прессовали в таблетки и покрывали поверхность электродами в виде серебра. Данные измерений, полученные в интервале температур 350-700 ^{o}C с шагом 10 ^{o}C, использовали для построения графиков зависимости проводимости от величины 1/T. Аппаратное обеспечение: измеритель типа LCR Meter DE-5000, переменный ток, вариации частот 100 Гц, 1000 Гц, 10 кГц, 100 кГц. Зависимость проводимости образцов, входящих в область гомогенности, от температуры подчиняется уравнению Аррениуса, в координатах $\ln \sigma$ – 1000/T приближается к линейному виду.

Была установлена начальная температура кристаллизации фазы со структурой апатита заданного состава, продолжительность синтеза, определены области гомогенности при замещении свинца щелочноземельными металлами, ширина которых зависит от радиуса замещающихся структурных единиц. Также установлено, что продолжительность синтеза для системы, содержащей ион с большим радиусом, увеличивается.

Параметры гексагональной элементарной ячейки закономерно уменьшаются в гомогенной области при увеличении количества замещающего элемента, это согласуется с тем фактом, что ионный радиус щелочноземельного металла меньше, чем ионный радиус свинца.

В исследуемых составах структурная позиция, отвечающая катиону, занята тремя элементами, кроме исходных образцов: свинцом, лантаном, кальцием или стронцием. Содержание свинца становится меньше при вхождении щелочноземельного металла, а значит, уменьшаются количества $6s^2$-электронов в каналах структуры, которые стабилизируют данный геометрический каркас. Изменение содержания основного компонента катионной позиции влечет за собой закономерное изменение свойств. В рамках данного исследования рассмотрены электрофизические свойства гомогенных составов.

Характер электропроводности при вхождении в структуру щелочноземельных элементов в обоих случаях не меняется с увеличением их количества.

Заключение. Результаты научного исследования по установлению области гомогенности при замещении свинца щелочноземельным металлом, изменения параметров элементарной ячейки в сериях исследуемых образцов, зависимости электрической проводимости от температуры могут лечь в основу разработок создания новых неорганических материалов, проявляющих люминесцентные, каталитические свойства, твердых электролитов.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (№ госрегистрации 124012400342-7).*

Физическая химия

УДК 544.43:547.565

ВОДОРОДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПРОТОКАТЕХОВОЙ КИСЛОТЫ С МОНОСАХАРИДАМИ В РЕАКЦИИ С 2,2'-ДИФЕНИЛ-1-ПИКРИЛГИДРАЗИЛОМ

Будникова Е.А., ORCID 0000-0001-8587-6359,
Белая Н.И., д-р хим. наук, доц., ORCID 0000-0003-3359-3239,
Белый А.В., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-6837-9211
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
bbkatyy@mail.ru

Введение. Протокатеховая кислота относится к мономерным фенольным соединениям, обладающими выраженными антиоксидантными и антирадикальными свойствами. Ранее авторами было установлено [1, 2], что антирадикальная активность природных фенолов увеличивается в комбинации с моносахаридами за счет образования в растворе молекулярных водородносвязанных комплексов. Между тем остается невыясненным вопрос о влиянии специфики структуры образующихся комплексов на величину синергического эффекта фенольно-сахаридных композиций в реакциях со свободными радикалами.

Цель работы – исследование структуры Н-комплексов протокатеховой кислоты (ArOH) с моносахаридами (Sacch) и их антирадикального синергического эффекта в реакции с 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH$^{\bullet}$) в водных средах с различным уровнем pH.

Основная часть. Для характеристики синергического эффекта использовали параметры (таблица), определенные по начальной скорости реакции фенолов, сахаридов и их смесей с DPPH$^{\bullet}$ методом фотоколориметрии:

1) SE – усиление антирадикального действия смеси по сравнению с аддитивным действием фенола и углевода:

$$SE = \Delta\upsilon/\upsilon_{add} \cdot 100\%,$$

где $\Delta\upsilon = \left(\upsilon_{(0)mix} - \upsilon_{add}\right)$, $\upsilon_{(0)mix}$ – начальная скорость реакции DPPH$^{\bullet}$ со смесью протокатеховой кислоты и сахарида, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; $\upsilon_{add} = \upsilon_{(0)ArOH} + \upsilon_{(0)Sacch} = \upsilon_{(0)ArOH}$ – величина начальной скорости в предположении, что действие смеси аддитивно (экспериментально установлено, что $\upsilon_{(0)Sacch} = 0$) , моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; $\upsilon_{(0)ArOH}$ – начальная скорость реакции DPPH$^{\bullet}$ с протокатеховой кислотой при ее молярной концентрации, взятой в смеси, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; $\upsilon_{(0)Sacch}$ – начальная скорость реакции DPPH$^{\bullet}$ с сахаридом при его молярной концентрации, взятой в смеси, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$;

SE_{max} – максимальное значение синергического эффекта смеси, %. Эффект считается зафиксированным, если SE > 0;

2) SE_{ArOH} – усиление антирадикального действия смеси по сравнению с действием протокатеховой кислоты, взятой в концентрации, равной сумме концентраций фенола и сахарида в смеси:

$$SE_{ArOH} = \upsilon_{(0)mix}/\upsilon_{(0)ArOH(100)},$$

где $\upsilon_{(0)ArOH(100)}$ – начальная скорость реакции $DPPH^{\bullet}$ с протокатеховой кислотой при ее концентрации, равной суммарной молярной концентрации смеси, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$. Эффект считается зафиксированным, если S > 1.

Таблица

Эффекты синергизма (SE_{max} в % и SE_{ArOH} в долях) бинарных композиций протокатеховая кислота–моносахарид в реакции с $DPPH^{\bullet}$ в водных средах с разным pH

Моносахарид	pH = 2		pH = 7.35		pH = 9	
	SE_{max}	SE_{ArOH}	SE_{max}	SE_{ArOH}	SE_{max}	SE_{ArOH}
глюкоза	23.2±0.9	0.86	9.8±0.4	0.77	4.51±0.18	0.73
галактоза	58.0±1.7	1.11	18.4±0.7	0.83	4.90±0.19	0.73
манноза	41.3±1.4	1.05	12.0±0.4	0.78	4.51±0.18	0.73
фруктоза	24.9±0.9	0.87	9.9±0.3	0.77	3.69±0.11	0.73
сорбоза	28.4±0.9	0.90	8.2±0.3	0.76	3.80±0.11	0.73
арабиноза	17.7±0.7	0.82	3.9±0.12	0.73	1.02±0.05	0.71
ксилоза	21.0±0.8	0.85	5.1±0.2	0.74	1.81±0.06	0.71
рибоза	7.8±0.3	0.75	3.50±0.12	0.72	-(2.09±0.06)	0.69

Примечание. Соотношение фенол–сахарид в растворе 70:30 об% с суммарной концентрацией смеси в буфере с pH 2 – $5\cdot10^{-3}$ моль/л, в буфере с pH 7.35 – $5\cdot10^{-5}$ моль/л, в буфере с pH 9 – $3\cdot10^{-5}$ моль/л

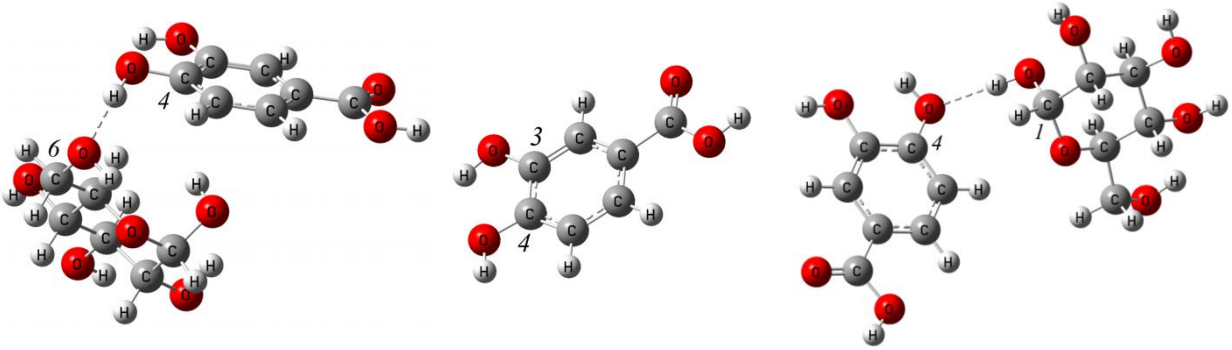
Установлено (таблица), что в кислых средах бинарные композиции протокатеховой кислоты с моносахаридами (галактозой, маннозой) проявляют выраженный антирадикальный синергический эффект (SE_{max} и SE_{ArOH}) в реакции с 2,2′-дифенил-1-пикрилгидразилом. При увеличении pH до 7.35 эффект сверхаддитивности снижается. Переход к щелочной среде с pH 9 приводит либо к практически полному нивелированию антирадикального синергизма в исследованных фенольно-сахаридных смесях, либо к появлению эффекта антагонизма как для композиции с рибозой.

Методами ЯМР-спектроскопии, разностной УФ-спектроскопии и теории функционала плотности показано, что механизм синергизма заключается в образовании межмолекулярных водородных комплексов фенол–моносахарид, способных быстрее реагировать с гидразильным радикалом, чем исходный антиоксидант за счет более выраженных восстановительных свойств:

$$ArOH \cdots Sacch + DPPH^{\bullet} \rightarrow [ArOH \cdots Sacch]^{\bullet+} + DPPH^{-}. \quad (1)$$

Совокупность полученных данных дает основание утверждать, что молекулы Sacch, действующие при ассоциации с ArOH как доноры H-

связи, уменьшают электронодонорные свойства образовавшегося Н-комплекса ArOH···Sacch, тогда как молекулы моносахаридов, действующие как акцепторы Н-связи, их увеличивают. Характеристикой электронодонорных свойств комплексов, ответственных за их АРА в реакции (1), может быть энергия ионизации (E_I). Комплексы донорного и донорно-акцепторного типов имеют энергии ионизации (E_I) ниже, чем у протокатеховой кислоты и, соответственно, активнее взаимодействуют с радикалом по сравнению с исходным антиоксидантом. Акцепторные же комплексы имеют большее значение энергии ионизации по сравнению с фенолокислотой.



ArOH···Sacch (E_I = 5.84 эВ) | ArOH (E_I = 6.08 эВ) | ArOH···Sacc (E_I = 6.16)

Заключение. Эффекты сверхаддитивности, установленные в фенольно-сахаридных бинарных композициях, вызывают особый интерес, так как подразумевают достижение многоцелевого терапевтического эффекта при использовании меньшего количества компонентов смеси, а также снижение числа побочных реакций.

Информация о финансовой поддержке: *исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 12401240355-7).*

Список литературы

1. Синергический эффект бинарных композиций кверцетин–моносахарид в реакции со свободными радикалами / Н.И. Белая, А.В. Белый, Г.А. Тихонова, Я.С. Удалов [и др.] // Изв.вузов. Химия и хим. технология. − 2019. − Т. 62., № 2. − С. 38. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5822.
2. Активность межмолекулярных водородных комплексов кверцетина с глюкозой в реакциях с пероксирадикалами хлопкового масла / Н.И. Белая, А.В. Белый, Г.А. Тихонова, Я.С. Удалов // Химия раст. сырья. − 2020. − № 3. − С. 57. DOI: 10.14258/jcprm.2020036631.

УДК 678.6:547-311

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА

Верескун А.Д., ORCID 0009-0008-4646-3429,
Михальчук В.М., д-р хим. наук, проф., ORCID 0009-0007-0897-9136,
Лыга Р.И., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-5012-5424,
Петренко Л.В., ORCID 0009-0001-2894-1748,
Радченко Д.Э., ORCID 0009-0009-4648-6740,
Чабак И.Е., ORCID 0009-0006-8148-6744
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
nastyave22@gmail.com

Введение. К настоящему времени в мировой практике известно несколько способов получения оксидов металлов и, в частности, диоксида титана с использованием золь-гель технологии. Такой подход является одним из наиболее перспективных методов получения наночастиц и материалов на их основе. Многолетний опыт авторов исследования показал, что золь-гель методом возможно получать эпоксидные композиты, наполненные оксидами кремния, титана, циркония и алюминия, с улучшенными свойствами. Например, тонкие эпоксидно-титаноксидные композитные покрытия способны проявлять антикоррозионные свойства на поверхности алюминиевого сплава Д16. Однако для разработки промышленного технологического процесса не хватает теоретических основ синтеза композитов.

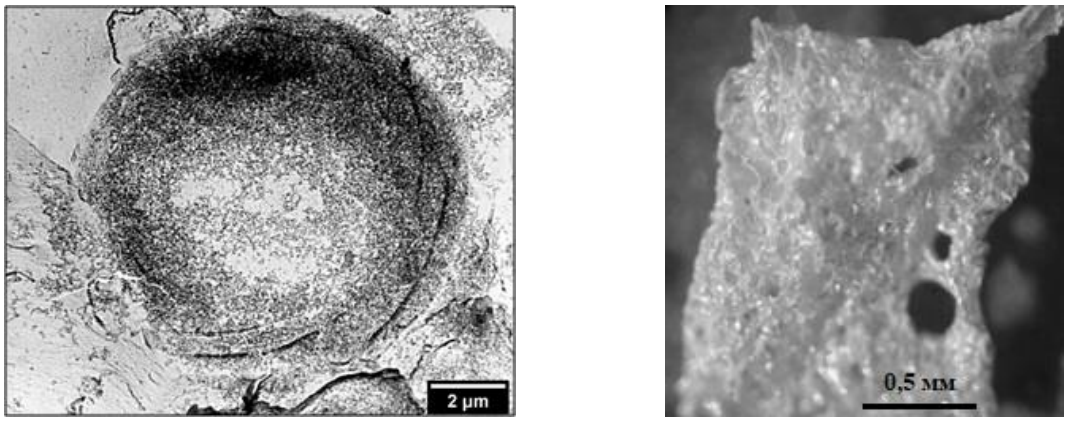
О золь-гель методе впервые писали еще в первой половине XX столетия, и с тех пор этой технологии исследователи уделяют достаточно много внимания. Метод позволяет гибко регулировать условия проведения процесса, а значит, и размеры получаемых частиц, не только не требует больших затрат, но и позволяет получать продукты высокой степени чистоты.

Путем регулирования условий синтеза золь-гель технология дает возможность получать желаемые структурные характеристики, такие как однородность, размер частиц, их морфология, размер и объем пор, и удельная площадь поверхности формирующихся частиц [1]. В широких пределах могут быть изменены реологические свойства промежуточных дисперсных систем – золей, что означает возможность получения пленок, волокон, монолитов и других образований, а также регулирования структуры получаемых гелей [2].

Цель исследования – осуществление золь-гель метода получения эпоксидно-металлооксидных композитов аминного отверждения, изучение их структуры и свойств.

Основная часть. Для получения модифицированных эпоксидно-металлооксидных композитов использовали тетрабутоксититан и/или высокодисперсный цирконилгидроксид, а также эпоксидно-аминную смесь. Для синтеза применяли различные эпоксидные смолы (низковязкие циклоалифатические и высоковязкие эпоксидно-дифеновые) и несколько алифатических и циклоалифатических аминных отвердителей. Максимальное содержание неорганического наполнителя (наполнителей) в композитах составляло 15 масс.%.

Установлено формирование трехмерной сетчатой неорганической структуры из частиц наполнителей. И происходит это быстрее, чем образование эпоксидно-аминной полимерной сетки. Титаноксидная сетка подобна массовому фракталу во всем объеме композита (рис. *а*). Ее сложно рассмотреть ввиду «обрастания» оксидных частиц глобулами полимера, и доказательством такого видения формирования органо-неорганических композитов является образование металлооксидного аэрогеля после полного выгорания полимерной матрицы (рис. *б*).



а *б*

Рис. Микрофотографии скола эпоксидно-металлооксидного композита (а) и композита после высокотемпературного отжига

Наблюдается армирование полимерных матриц при введении в состав композитов как диоксида титана, так и диоксида циркония. Например, в случае систем на основе циклоалифатических олигомеров температура стеклования композитов увеличивается на 11–14 °С. Такие нанонаполнители оказывают влияние и на другие свойства композитов: существенно снижается скорость окисления кислородом при повышенных температурах, и заметно улучшаются параметры, характеризующие устойчивость образцов к термоокислительной деградации. Хорошие результаты получены при проведении электрохимических испытаний защитный свойств композитных покрытий на поверхности алюминиевого сплава.

Заключение. Золь-гель технология успешно реализуется для получения полимерных композитов и защитных покрытий на основе эпоксидных полимерных матриц аминного отверждения. Частицы метал-

лооксидных нанонаполнителей можно формировать при одновременном смешении всех компонентов реакционной смеси, включительно полимерное связующее. Композиты, содержащие титаноксидный наполнитель, представляют собой монолитный прозрачный стеклообразный материал. А образцы с диоксидом циркония имеют белый цвет.

Процесс синтеза композитов характеризуется образованием частиц диоксида титана путем гидролитической поликонденсации тетрабутоксититана и формированием сетчатой органической полимерной матрицы. При этом возможны и другие взаимодействия между реагентами, например, реакции, приводящие к образованию химических связей между неорганической и органической составляющими композитов. Однородность структуры получаемых образцов главным образом зависит от используемого эпоксидного олигомера для синтеза и концентрации нанонаполнителя.

Введение диоксидов титана и циркония оказывает существенное влияние на ряд важных свойств композитов: теплофизические, термостойкость, устойчивость к окислению и термоокислительной деструкции, антикоррозионные свойства. Отмечено армирующее действие оксидов титана и циркония на полимерную матрицу, которое авторы связывают с образованием металлооксидной трехмерной сетки во всем объеме композита. И такая особенность структуры отражается на эксплуатационных свойствах образцов. В частности, полученные композитные покрытия препятствуют проникновению коррозионных агентов к поверхности металлического субстрата и обеспечивают высокую эффективность антикоррозионной защиты.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 124012400357-1).*

Список литературы

1. TiO_2 reinforced high-performance epoxy-co-polyamide composite coatings: article / F. Alia, M. Waseema, R. Khurshida, A. Afzal // Prog. Org. Coat. – 2020. – Vol. 146. – DOI 10.1016/j.porgcoat.2020.105726
2. Khamova, T. V. Methods and approaches of the sol-gel technology for the surface modification of aluminum oxide powders / T. V. Khamova, O. A. Shilova, S. V. Khashkovskii // Glass Phys. Chem. – 2017. – Vol. 43. – P. 571-584. – DOI 10.1134/S1087659617060062

УДК 547.992:631.811.98:661.152.5

МНОГОСТУПЕНЧАТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ВОДНОЙ ФАЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ БУРОУГОЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

***Зубкова Ю.Н.*[1],** канд. хим. наук, ORCID 0009-0006-3165-8157,
***Дорошкевич В.С.*[1],** ORCID 0000-0001-6566-8747,
***Пузик Г.А.*[2]**
[1]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
[2]ФГБОУ ВО «Донецкий национальный медицинский университет», г. Донецк, РФ
juliazubkova2006@yandex.com

В связи с загрязнением биосферы встает острый вопрос извлечения красителей, а также других органических соединений из водной фазы.

В настоящее время существуют различные модели сорбционной очистки. Нами на базе Донецкого государственного университета и Донецкого национального медицинского университета им. М. Горького была создана многоступенчатая технология, состоящая из трех стадий. В качестве композиционных материалов были получены буроугольные гуминовые препараты с различными наполнителями. В следующих таблицах представлена модель многоступенчатой очистки.

Таблица 1

Параметры пористой структуры и физические свойства композиционных материалов (сорбентов)

Показатели	Порошкообразные сорбенты						Гр
	1	2	3	4	5	6	7
	Состав сорбента						
	БУ	БУ+5 %КЗ	БУ+10 %КЗ	БУ+33 %КЗ	ОБУ	ОБУ+ КЗ	ОБУ+ БУ
Влажность, %	6,8	6,5	6,2	4,7	8,9	3,7	12,1
Зольность, %	8,8	12,9	17,4	35,9	7,5	57,7	9,3
Плотность, г/см^3	0,44	0,46	0,48	0,56	0,55	0,68	0,44
Прочность, %	-	-	-	-	-	-	80,7
Прочность после кипячения в воде, %	-	-	-	-	-	-	64,5
Суммарная пористость по воде, см^3/г	0,652	0,474	0,450	0,403	0,526	0,388	0,462
Удельная поверхность по бензолу, м^2/г	200,5	190,5	180,4	134,3	136,4	54,6	112,5
Адсорбционная активность по МГ, мг/г	269,0	264,6	260,2	240,0	250,0	220,0	230,6
Удельная поверхность по МГ, м^3/г	684,6	673,5	662,3	610,8	636,3	560,0	586,8

Таблица 2

Влияние многоступенчатой обработки на степень очистки (А, %) и по метиленовому голубому (В, мг/г)

№ образца	Состав сорбента	I ступень			II ступень			III ступень	
		$C_{р1}$, %	A_1, %	B_1, мг/г	$C_{р2}$, %	A_2, %	B_2, мг/г	$C_{р3}$, %	A_3, %
Порошкообразные сорбенты									
1	БУ	0,057	64,2	257,5	0,00097	98,5	152,6	0,00033	99,8
2	БУ+5%КЗ	0,062	61,2	245,0	0,00099	98,0	140,0	0,00033	99,5
3	БУ+10%КЗ	0,070	57,6	225,0	0,0013	73,8	171,8	0,00043	99,0
4	БУ+33%КЗ	0,091	43,3	172,5	0,030	66,9	152,5	0,00056	98,2
5	ОБУ	0,0904	43,4	174,0	0,0308	65,9	149,0	0,00030	99,1
6	ОБУ+66% КЗ	0,089	44,7	177,5	0,0296	66,6	148,5	0,00067	99,6
Гранулированные сорбенты									
7	ОБУ+БУ	0,121	24,5	97,5	0,1008	16,6	50,5	0,068	32,5
8	ОБУ+КЗ	0,132	17,8	70,0	0,1126	14,7	48,5	0,084	25,4
9	ОБУ+СЗ	0,129	19,5	77,5	0,1097	15,0	48,3	0,080	27,0
10	ОБУ	0,126	21,5	85,0	0,1060	15,6	50,0	0,076	28,6

Обозначения. БУ – бурый уголь, ОБУ – остаточный бурый уголь после экстракции, С – сорбент, состоящий из летучих зол и микросфер теплоэлектростанций (ТЭС), СЗ – комплексный сорбент, состоящий из летучих зол и микросфер ТЭС, КЗ – композит с летучими золами ТЭС

Модель многоступенчатой очистки окрашенных водных растворов порошкообразными сорбентами, при которой на каждой из ступеней использовали новую порцию сорбента, показала, что при использовании сорбентов состава бурый уголь (БУ) и БУ+ 5 % композит (КЗ) вполне достаточно двух ступеней очистки (соответственно степень очистки от метиленового голубого (МГ) составляет 99,5 % и 98,0 %), так как при проведении третьей степени очистки возрастает незначительно. Она равна соответственно 99,8 % и 99,5 %, а адсорбционная активность по МГ составляет всего лишь 1,6 мг и 1,65 мг/г ввиду очень низкого содержания красителя в растворе, поступающем на третью ступень очистки. При использовании же порошкообразных сорбентов всех других составов, а именно БУ + 10 % КЗ, БУ + 33 % КЗ, ОБУ + 66 % КЗ двух ступеней очистки явно недостаточно, степень очистки от МГ составила соответственно 73,8 % 66,9 % и 66,6 %, в то время, как после третьей ступени очистки она достигает 99,0 %, 98,2 %, 99,6 %, то есть достигается полное выбирание МГ из его 0,16 % водного раствора.

В качестве сорбентов были подготовлены гранулированные и порошкообразные образцы. Модель многоступенчатой очистки окрашенных водных растворов порошкообразными сорбентами, при которой на каждой из ступеней использовали новую порцию сорбента, показала, что при использовании сорбентов состава БУ и БУ+ 5 % КЗ

вполне достаточно двух ступеней очистки (соответственно степень очистки от МГ составляет 99,5 % и 98,0 %), так как при проведении третьей степени очистки возрастает незначительно. Она равна соответственно 99,8 % и 99,5 %, а адсорбционная активность по МГ составляет всего лишь 1,6 мг и 1,65 мг/г ввиду очень низкого содержания красителя в растворе, поступающем на третью ступень очистки.

Анализ экспериментальных данных позволил установить, что наибольшей степенью адсорбции МГ обладает БУ фракции 0-90 мкм, при добавлении же к нему золы уноса в количестве 5, 10 и 33 % на первой ступени очистки водного раствора МГ она снижается соответственно на 4,7 % 10,3 %, и 32,6 %; на второй ступени – на 0,5 %, 25,1 %, и 32,1 %.

Таким образом, при использовании порошкообразных сорбентов увеличение количества ступеней очистки сверх оптимального, указанного выше количества, нецелесообразно с технологической схемы так и с точки зрения экономической, так как это неизбежно приводит к возрастанию капитальных и эксплуатационных затрат.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 124012400355-7).*

УДК 662.749.33

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВ СВЯЗУЮЩЕГО ПЕКА

Ковалев Р.Ю., канд. физ.-мат. наук, ORCID 0009-0001-7776-7440
ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН»,
г. Кемерово, РФ
Kovaleviuhm@yandex.ru

Введение. Каменноугольный пек (КП) – остаток разгонки каменноугольной смолы (КУС) на фракции: легкая фракция (Т < 170 °С); фенольная фракция (Т=170-210 °С); нафталиновая фракция (Т=210-230 °С); поглотительная фракция (Т=230-270 °С); антраценовая фракция (270-360 °С); каменноугольный пек (Т < 360 °С). Основное применение пека-связующее в получении электродов и анодной массы. И поэтому особое внимание следует уделить исследованиям по получению связующего пека и исследования его свойств.

Для получения электродного пека категории В, КУС разгоняют до температуры газов дистиллятов выше 400 °С [1]. В работе [2], мягкий пек ($Т_р$=28 °С), обрабатывался воздухом (термоокисление) со скоростью 76,9 л/кг*ч при Т=340 °С в течение 3,85 ч. был получен электродный пек категории В.

В работе [3], методом низкотемпературного термоокисления (ТО) электродного пека категории В, получали электродный пек категории В1. Также показано, что для пеков после ТО происходил рост $T_р$ и α_2-фракции [3]. Данный факт определяет перспективы получения пеков связующих более высокой категории методом низкотемпературного ТО среднетемпературных промышленных пеков для улучшения его свойств. Для термоокисленных пеков полученных в [3], определена зависимость содержания суммарного азота, серы и кислорода $N^a+S^a+O^a$,% от длительности процесса ТО [4]. При длительности ТО t=10 мин. происходило увеличение $N^a+S^a+O^a$ с 1,6 % до 8 %, а при увеличении длительности ТО до 30 мин. происходило незначительное уменьшение $N^a+S^a+O^a$ до 6,6% которое оставалось неизменным при увеличении длительности до 90 мин [4]. Предположительно кислород частично оставался в термоокисленных пеках в составе α_2-фракции [4]. В работе [5], установлено, что $T_р$ (для пеков после ТО полученных в [3]) не зависела от γ при достижении γ=23% и возрастала при данном значении до 107°С (для длительности ТО 90 мин.).

Цель работы – оценка содержания вяжущих фракций в пеках, полученных ранее термоокислением электродного пека категории В.

Основная часть. В процессе низкотемпературного ТО пека в основном происходило выделение газообразных продуктов. Жидкие продукты в виде γ-фракции в основном оседали на крышке реактора. Для пеков, полученных в работе [3] определялся выход продуктов термоокисления по формуле:

$$V = \frac{M - M_t}{M} \times 100\ \%$$

где М-масса навески пека, M_t-масса навески пека после термообработки. Получена зависимость выхода газообразных и жидких продуктов ТО электродного пека категории В, от длительности процесса.

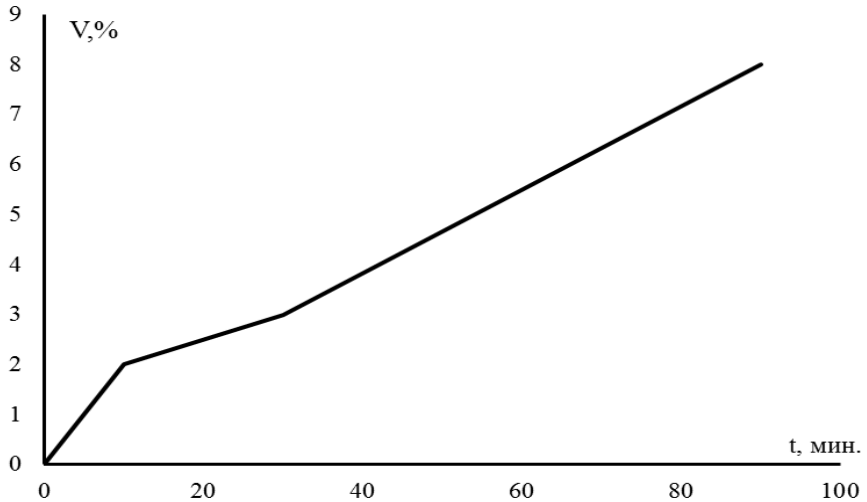


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов низкотемпературного термоокисления в зависимости от длительности процесса

Из рис. 1 видно, что выход продуктов ТО увеличивается до 8 % при повышении длительности ТО до 90 мин. Что и характеризует снижение выхода пека после ТО в работе [3] и снижение выхода летучих веществ в [5]. Начало резкого роста наблюдался при длительности ТО 30 мин. Также для термоокисленных в [3] пеков, определялось содержание вяжущих $\beta+\alpha_2$ фракций. Для исходного пека В, пека В1 полученного путем ТО (20 мин. до Т = 275 °С [3]) и $П_{107}$ (пек с $Т_р$ = 107 °С полученного ТО в течение 90 мин, до Т = 300 °С [3]).

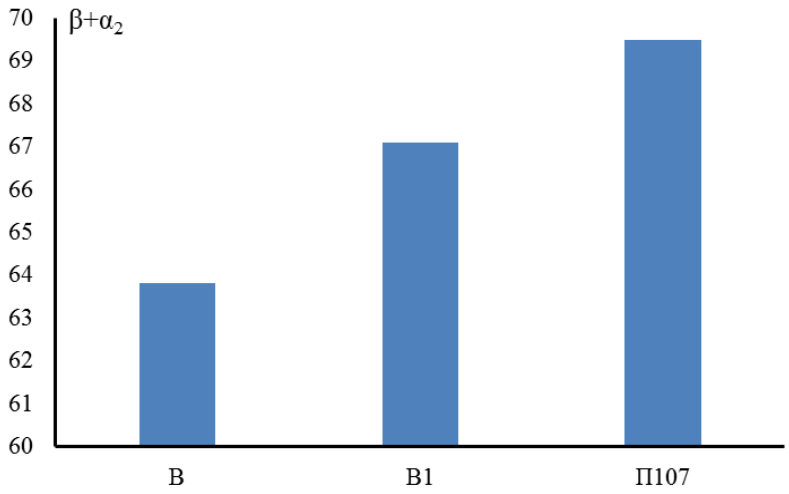


Рис. 2. Гистограмма распределения вяжущих фракций в исходным пеке, категории В, и в полученных из него методом низкотемпературного термоокисления пек категории В1 и пек П107

Из рис. 2 видно, что ТО до 275 °С в течение 20 мин., помимо повышения категории электродного пека до В1, увеличивает содержание вяжущих фракций с 64 до 67 %. ТО до 300 °С в течение 90 мин. увеличивало содержание вяжущих фракций до 70 %. Данный факт определяет перспективу применения низкотемпературного термокисления для увеличения вяжущих фракций пеков связующих.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (по теме НИР № 1022041700072-4.).*

Список литературы

1. Козлов, А.П. Перспективы получения инновационных продуктов из каменноугольной смолы ПАО «Кокс» / А. П. Козлов, Т. Г. Черкасова, С. В. Фролов, С.П. Субботин, В.С. Солодов // Кокс и химия. – 2020. – № 7. – С. 35-41. – EDN ISZWSA.
2. Андрейков, Е.И. Влияние свойств каменноугольной смолы на основные характеристики каменноугольного пека, получаемогопо двухстадийной схеме с использованием термоокисления воздухом / Е.И. Андрейков, А.П. Красикова, Ю.А. Диковинкина, А.Г. Цаур // Кокс и химия. – 2023. – № 1. – С. 38-44. – DOI 10.52351/00232815_2023_01_38.
3. Ковалев, Р.Ю. Исследование термооксилительной обработки электродного каменноугольного пека / Р.Ю. Ковалев, О.М. Гаврилюк, А.П. Никитин,

З.Р. Исмагилов // Кокс и химия. – 2023. – № 7. – С. 14–18. – DOI 10.52351/00232815_2023_07_14.
4. Ковалев, Р.Ю., Никитин А.П. Изменение химического состава продуктов низкотемпературного термоокисления пека/ Р.Ю. Ковалев, Р.Ю., А.П. Никитин // Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции «Инновационные технологии и решения в промышленности», 16-18 апреля 2024 г. – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2024 –С.351–354.
5. Ковалев, Р. Ю. Исследование зависимости температуры размягчения продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека от их состава / Р.Ю. Ковалев // Химические проблемы современности 2024: Сборник материалов VIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Донецк, 14–16 мая 2024 года. – Донецк: ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», 2024. – С. 348-352. – EDN EGGYLO.

УДК 541.64: 547.922

АМФИФИЛЬНЫЕ ХОЛЕСТЕРИНСОДЕРЖАЩИЕ НАНОНОСИТЕЛИ ДЛЯ ДОСТАВКИ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ

Левит М.Л., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-2136-1329,
Коржикова-Влах Е.Г., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-2530-7709
Филиал ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
г. Санкт-Петербург, РФ
musia_1@yahoo.com

Введение. В настоящее время большие достижения наблюдаются в области нанотехнологий, особенно в материаловедении, супрамолекулярных сборках и доставке лекарств. В частности, медицинское применение нанотехнологий, обычно называемых наномедициной, дало важный толчок развитию различных типов наноносителей с лекарственной нагрузкой, таких как липосомы, наночастицы, мицеллы и т. д. Эти системы способны служить эффективными диагностическими и/или терапевтическими инструментами против тяжелых заболеваний, таких как рак, инфекционные или нейродегенеративные расстройства. Среди многочисленных классов материалов, используемых для доставки лекарственных средств, коллоидные системы на основе амфифильных сополимеров, содержащих гидрофильные и гидрофобные сегменты, привлекли большое внимание благодаря возможности синтеза желаемых химических структур [1,2]. Контролируемая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (RAFT-полимеризация) является одним из наиболее широко изученных методов контролируемой/живой радикальной полимеризации, с помощью которого можно создавать четко

определенные полимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, составами и контролируемыми свойствами. Данный метод был эффективно использован для разработки сложных молекулярных архитектур, таких как блоки, градиентные и звездообразные сополимеры. Большой интерес в качестве гидрофильных нетоксичных материалов в медицине вызывают (со)полимеры на основе N-винилсукцинимида (ВСИ). Такие сополимеры могут быть легко модифицированы щелочным гидролизом, приводящим к получению звеньев N-виниламидоянтарной кислоты (ВАЯК). В настоящее время известно, что холестерин, как важнейший компонент плазматической мембраны, участвует во многих клеточных процессах, таких как регуляция свойств мембран, стероидогенез, синтез желчных кислот и трансдукция клеточных сигналов.

Цель настоящей работы – синтез и исследование новых перспективных наноносителей на основе амфифильных сополимеров, несущих остатки холестерина, с пролонгированной устойчивостью к биодеградации.

Основная часть. С помощью RAFT-полимеризации была синтезирована серия новых градиентных сополимеров N-винилсукцинимида и холестерил (мет) акрилата. Сополимеризацию мономеров проводили в ТГФ при 70 °С с использованием дибензилтритиокарбоната в качестве агента передачи цепи (рис. 1). Варьирование соотношений исходных компонентов в реакционной смеси позволило получить сополимеры ВСИ-*со*-ХМАК и ВСИ-*со*-ХАК с различным содержанием звеньев холестерина в полимерной цепи. Структуру и состав сополимеров оценивали с помощью ИК- и ЯМР спектроскопии. Исследованы параметры контролируемой сополимеризации (зависимость конверсии от времени, рост молекулярной массы при увеличении конверсии, определен «мнгновенный» состав в зависимости от конверсии в ходе полимеризации).

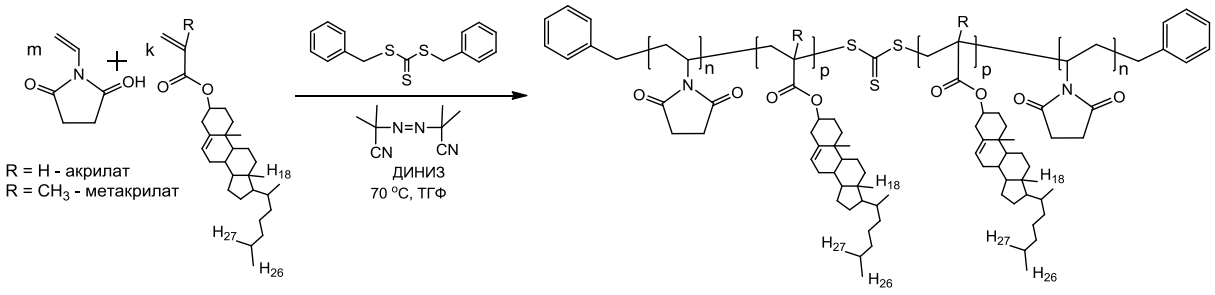


Рис. 1. Схема синтеза градиентного сополимера ВСИ-со-Х(М)АК методом RAFT-полимеризации

Для получения амфифильных сополимеров проводили щелочной гидролиз звеньев ВСИ сополимеров ВСИ-со-Х(М) АК в мягких условиях (рис. 2). В результате были получены гидрофильные сополимеры, несущие

звенья N-виниламидоянтарной кислоты (ВАЯК) и холестерил (мет) акрилта. Синтезированные сополимеры были всесторонне охарактеризованы с использованием комплекса физико-химических методов, а именно гель-проникающей хроматографии, ЯМР-спектроскопия и ТГА.

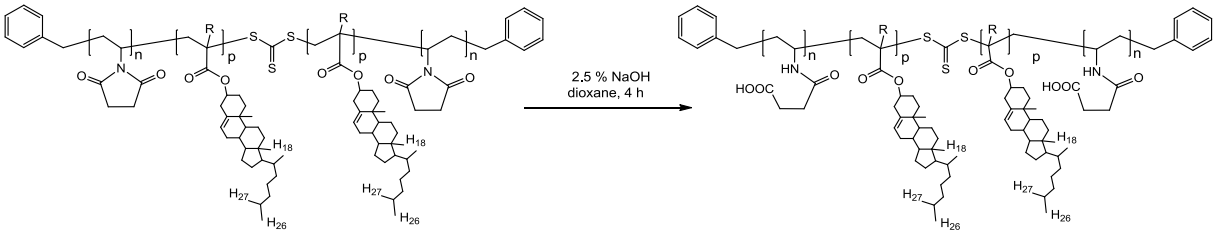


Рис. 2. Щелочной гидролиз сукцинимидных колец с получением амфифильного сополимера ВАЯК-*со*-Х(М)АК

Получение наночастиц из поли(ВАЯК-со-Х(М)АК) осуществляли с помощью инверсии фаз из органического растворителя в воду с последующей лиофилизацией и окончательным диспергированием с помощью зонда в выбранном буфере. Самосборные полимерные частицы были проанализированы с точки зрения их размера, дзета-потенциала и морфологии методами ДЛС и сканирующей ТЭМ. Кроме того, цитотоксичность наночастиц поли(ВАЯК-со-Х(М)АК) оценивали с помощью МТТ-теста.

Для оценки возможного использования разработанных полимерных материалов в качестве систем доставки проведены исследования по получению инкапсулированных форм противоракового препарата иринотекана – модели терапевтического агента. Проведена количественная оценка загрузки препарата, а также способности к высвобождению в различных средах.

Заключение. В ходе работы разработаны методы синтеза новых градиентных сополимеров, несущих остатки холестерина, на их основе получены биосовместимые полимерные наноматериалы, отвечающие биомедицинским требованиям, а также способные к инкапсулированию лекарственных препаратов.

Список литературы

1. Y. Zhang. Bio-Inspired Drug Delivery Systems: From Synthetic Polypeptide Vesicles to Outer Membrane Vesicles / Y. Zhang, Y. Lu, Y. Xu, Z. Zhou, Y. Li, W. Ling, W. Song // Pharmaceutics. – 2023. – Vol. 15. – P. 368. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15020368.
2. Z. Shi. pH-Sensitive nanoscale materials as robust drug delivery systems for cancer therapy / Z. Shi, Q. Li, L. Mei// Chinese Chem. Lett. – 2020. – Vol. 31. – P.1345–1356. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.03.001.

УДК 541.127-128:546.215:546.264:547.379.1

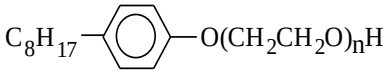
РОЛЬ ПАВ В ОКИСЛЕНИИ ДИЭТИЛСУЛЬФИДА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА И ЕГО АКТИВИРОВАННЫМИ ФОРМАМИ

Лобачев В.Л., д-р хим. наук, ORCID 0009-0006-7467-6056,
Безбожная Т.В., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-7905-6546,
Любимова А.К., ORCID 0009-0000-9191-0103
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
lobachev.vl51@yandex.ru

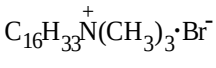
Поиск экологически благоприятных систем для утилизации химического оружия является актуальной задачей и в наши дни. Это продиктовано вопросами защиты населения ввиду существующих рисков непредвиденной утечки отравляющих веществ из мест хранения, возможных террористических атак или боевых действий с использованием химического оружия.

Методы обеззараживания сернистого иприта – отравляющего вещества кожно-нарывного действия, как правило, основываются на нуклеофильном замещении хлора по реакции гидролиза или путем окисления. Экологичным окислителем иприта является пероксид водорода (ПВ). Добавки активаторов (бикарбонаты, бораты, ацетонитрил и др.) повышают эффективность окислительной системы. Совершенствование существующих методов утилизации иприта предполагает поиск путей повышения его растворимости при сохранении высокой скорости окисления. Один из возможных путей в решении этой задачи – использование ПАВ

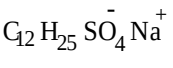
Для изучения перспектив такого подхода в работе в качестве объекта исследования был выбран диэтилсульфид как имитатор отравляющего вещества иприт, т.к. он подобен иприту по реакционной способности и гидрофобным свойствам, а также различные по природе ПАВ (нейтральный ПАВ Тритон Х-100, анионный – додецилсульфат натрия (ДСН) и катионный – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ)), а также изучили окисление Et_2S в сомицеллярной системе 1-цетил-3-(2-оксамино-



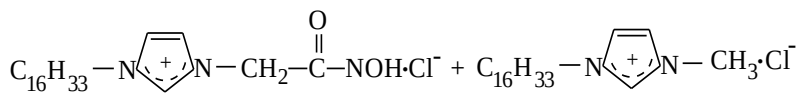
Тритон Х-100 (n=9-10)



ЦТАБ



ДСН



ГК - МЦИХ

этил-2-он)-имидазолий хлорид/1-метил-3-цетилимидазолий хлорид (ГК-МЦИХ).

В водных растворах ПВ использование ПАВ оказалось неэффективным – скорости окисления диэтилсульфида незначительно снижаются с ростом концентрации ПАВ в ряду ДСН < ГК-МЦИХ ≈ Тритон < ЦТАБ (рис. 1). Это может быть связано с частичным связыванием мицелами плохо растворимого в воде диэтилсульфида, что приводит к уменьшению его концентрации в водной фазе. ПВ в мицеллярную фазу не распределяется и окисление Et_2S в мицеллярной фазе не идет.

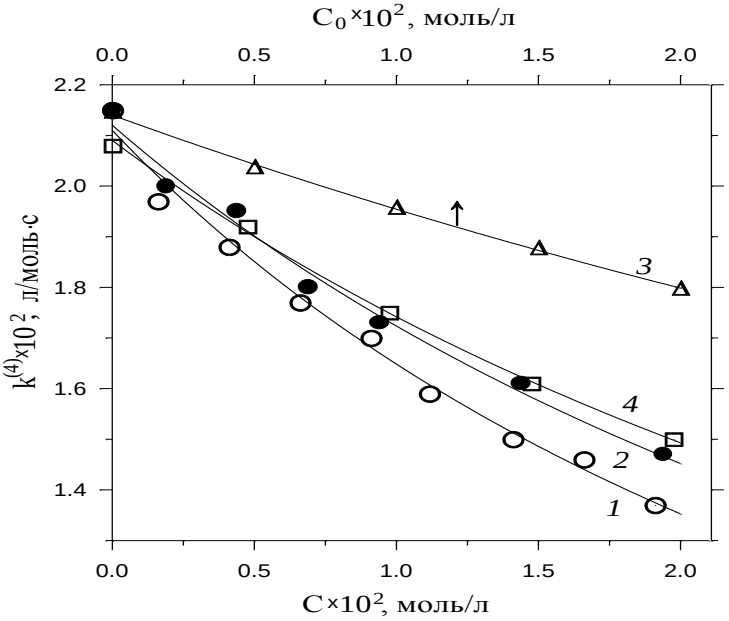


Рис. 1. Зависимость скорости окисления диэтилсульфида пероксидом водорода от концентрации ЦТАБ (○), тритона (●), ДСН (□) и ГК-МЦИХ = 1:5 (Δ)

По влиянию на скорость окисления Et_2S пероксимонокарбонатом, продуктом активации ПВ бикарбонат-анионом, изученные ПАВ делятся на две группы (рис. 2). Для катионного ЦТАБ и сомицелл (ГК-МЦИХ) наблюдаемая константа скорости растет с увеличением [ПАВ], в то время как для нейтрального (Тритон) и катионного (ДСН) – снижается. По-видимому, в случае катионных ПАВ субстрат и анионный реагент HCO_4^- связываются мицеллами (последний за счет электростатического взаимодействия) и реакция протекает параллельно в водной и мицеллярной фазах. Нейтральные и катионные ПАВ солюбилизируют только субстрат, но не пероксимонокарбонат, и реакция протекает только в водной фазе. Наибольший эффект наблюдается при использовании ЦТАБ. Эта система с учетом высоких скоростей окисления при 25°С может быть перспективной для конструирования новых систем обеззараживания.

Использование ЦТАБ оказалось эффективным и в системе H_2O_2 – $B(OH)_3$ при pH 9,0 и 25° С (рис. 3). При [ЦТАБ] = 0,02 моль/л вклад маршрута в мицеллярной фазе в 5 раз выше, чем в воде. Этот эффект,

вероятно, также является результатом связывания мицеллами ПАВ как субстрата, так и анионных реагентов $B(OH)_3(OOH)^-$ и $B(OH)_2(OOH)_2^-$ (последних за счет электростатического взаимодействия), и реакция протекает параллельно в водной и мицеллярной фазах. При [ЦТАБ] = 0,02 моль/л вклад маршрута в мицеллярной фазе в 5 раз выше, чем в воде.

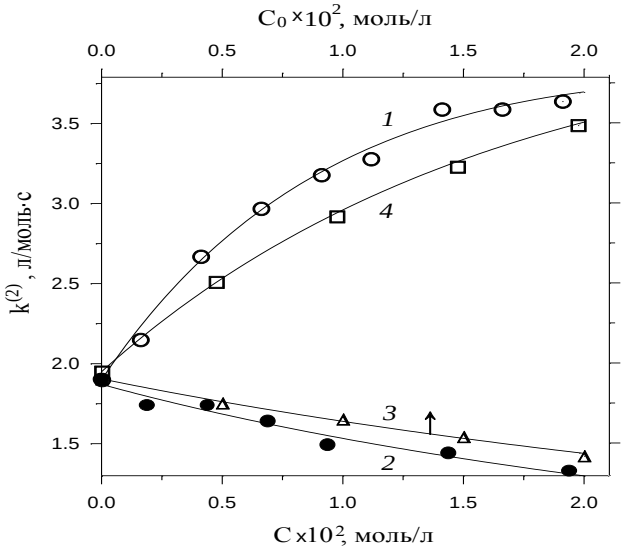


Рис. 2. Зависимость скорости окисления диэтилсульфида пероксимонокарбонатом от концентрации ЦТАБ (○), тритона (●), ДСН (□) и ГК-МЦИХ (Δ)

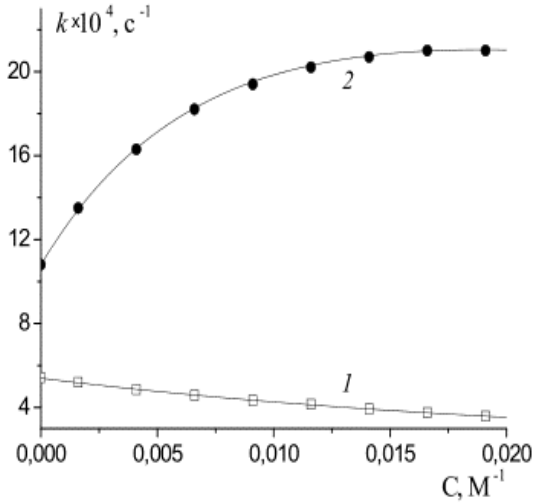


Рис. 3. Зависимость констант скорости окисления Et_2S пероксидом водорода (линия 1) и маршрута катализируемого борной кислотой (линия 2) от концентрации ЦТАБ при H_2O_2 (0,02 моль/л) – $B(OH)_3$ (0,02 моль/л); pH 9,0; 25°C

Таким образом выбор ЦТАБ является наиболее оптимальным для увеличения скорости окисления диэтилсульфида за счет концентрирования реактантов – Et_2S, пероксимонокарбоната, моно- и диперокоборатов в мицеллярной фазе.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2023-0005).*

УДК 544.72:541.183 + 547.992

ЭТОКСИЛИРОВАННЫЕ ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ НИЗШИХ СПИРТОВ

Макарова Р.А., канд. хим. наук, ORCID0009-0007-1050-3487,
Семенова Р.Г., канд. хим. наук, ORCID0009-0004-2873-2112,
Хилько С.Л., канд. хим. наук, ORCID0009-0000-0213-6487
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
sv-hilko59@yandex.ru

Введение. Гуминовые и гиматомелановые кислоты являются наиболее химически активными частями природных органогенных субстратов, что делает их уникальными объектами для решения химически важных задач различного плана [1-3]. Гиматомелановые кислоты (ГМК) – это растворимые в этаноле фракции гуминовых кислот (ГК).

Гуминовые и гиматомелановые кислоты содержат большое количество активных кислых групп, прежде всего, карбоксильных и гидроксильных, а также эфирные и аминогруппы. Эти вещества находят применение в технических и биомедицинских направлениях [1, 4].

Эффективность природных (нативных) гуминовых веществ была увеличена при введении в состав их макромолекул оксиэтиленовых $(-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-)_n$ групп [5].

Принято считать, что гиматомелановые кислоты – это этанольные экстракты из гуминовых кислот. Представляло интерес выяснить, как влияют различные спирты на свойства экстрагируемых гиматомелановых кислот.

Цель работы заключалась в исследовании спектроскопических характеристик этоксилированных гуминовых кислот и экстрагированных из них низшими спиртами (метанол, этанол, *н*-пропанол) гиматомелановых кислот.

Основная часть. Механохимическая реакция этоксилирования гуминовых кислот и их составных частей гиматомелановых приводит к существенным изменениям их спектроскопических характеристик. ИК спектры промытых и высушенных образцов гуминовых веществ в таблетках KBr (концентрация вещества в таблетке составляла 0.5 %) регистрировали на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer (Германия).

В ИК спектрах продуктов механохимической реакции ГК с ПЭГ-6000 регистрируется полоса поглощения в области 1100 $см^{-1}$, которая соответствует валентным ν_{C-O} колебаниям эфирной группы $(-CH_2-O-CH_2-)$ (см. рис. 1). Эта интенсивная полоса поглощения наблюдается в ИК спектре ПЭГ-6000, но отсутствует в немодифицированном образце ГК. В

работе в результате механохимической реакции происходит введение в структуру макромолекулы гуминовой кислоты оксиэтиленовых групп $(-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-)_n$.

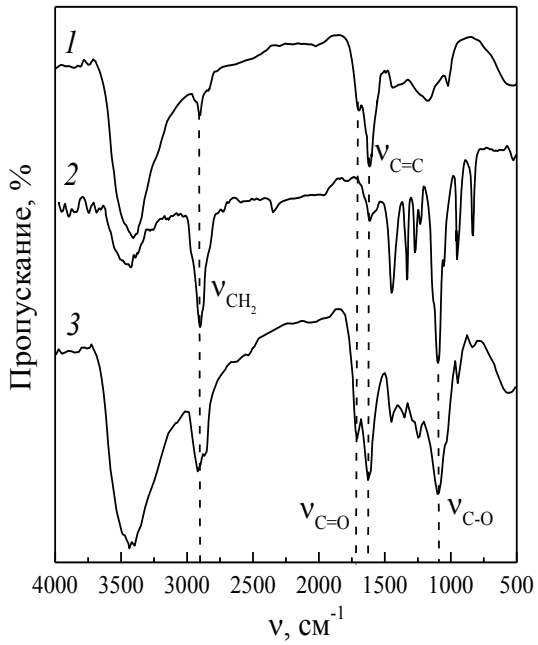


Рис. 1. ИК спектры образцов в таблетках KBr: 1 – ГК, 2 – ПЭГ-6000, 3 – ГК+ПЭГ-6000

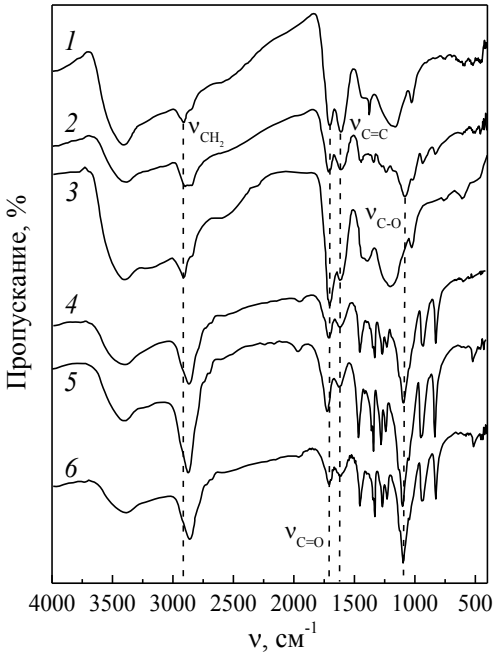


Рис. 2. ИК спектры в таблетках KBr: 1 – ГК; 2 – ГК + ПЭГ; 3 – ГМК из ГК (этанол); 4 – ГМК из ГК+ПЭГ (метанол); 5 – ГМК из ГК+ПЭГ (этанол); 6 – ГМК из ГК+ПЭГ (*н*-пропанол)

В ИК спектрах нативной гуминовой кислоты и этоксилированной формы, ГК+ПЭГ, интенсивности полос поглощения группы C=O в карбоксильной группе при $\nu = 1700$ см$^{-1}$ и полосы поглощения C=C ароматического кольца при $\nu = 1600$ см$^{-1}$ практически одинаковы (рис. 2). В спектрах спиртовых экстрактов ГМК из ГК+ПЭГ полосы поглощения при $\nu = 1700$ см$^{-1}$ интенсивнее полос поглощения C=C ароматической группы. Это позволяет предположить присутствие в спиртовых экстрактах (ГМК) большего количества карбоксильных групп по сравнению с этоксилированными ГК. Это подтверждается данными кислотно-основного потенциометрического титрования (таблица). Количество активных кислых групп (–COOH и –OH) в структуре макромолекул гуминовых веществ определяли методом потенциометрического титрования. Значения pH растворов измеряли на прецизионном pH-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Растворы натриевых солей гуминовых соединений (0.05%) титровали 0.1 н раствором HCl. Точки эквивалентности определяли как максимумы на дифференциальных кривых: $\Delta pH/\Delta V = f(V_{HCl})$, где V_{HCl} – объем добавленного раствора HCl.

Таблица

Характеристика ГК и ГМК

Образец	[COOH], мг-экв/г	[OH], мг-экв/г
$ГК_{ИСХ}$	3.2	3.2
$ГК_{ИСХ}$+ПЭГ	2.4	3.2
ГМК из $ГК_{ИСХ}$	3.2	2.8
ГМК из $ГК_{ИСХ}$+ПЭГ	2.9	2.8

В ИК спектрах спиртовых экстрактов из этоксилированных ГК интенсивность полос поглощения эфирной С-О группы при ν=1100 $см^{-1}$ значительно выше, чем у систем модифицированных гуминовых кислот (ГК+ПЭГ). Кроме того полосы поглощения в области 1150–1420 $см^{-1}$, характерные для полиэтиленгликоля, в спирторастворимых экстрактах сдвинуты на 5–10 $см^{-1}$, что может быть связано с изменением частот колебаний ПЭГ за счет присоединения его фрагментов к ароматическим или алифатическим частям макромолекул гуминовых веществ.

Можно полагать, что в результате растворения этоксилированных ГК в спиртах происходит экстракция ГМК, обогащенных этоксигруппами. Кроме того, было установлено, что выход спирторастворимых экстрактов из этоксилированных гуминовых кислот в 2–2.5 раза выше, чем из немодифицированных гуминовых кислот.

Заключение. Установлено, что этоксилированные фрагменты присутствуют в спиртовых экстрактах, причем степень этоксилирования гиматомелановых кислот значительно выше, чем в самих этоксилированных гуминовых кислотах. Кроме того, подобные результаты аналогичны для всех исследованных спиртовых экстрактов.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2023-0002).*

Список литературы

1. Yang, F. The sleeping giant: A polymer view on humic matter in synthesis and applications / F. Yang, M. Antonietti // Progress in Polymer Science. – 2020. – Vol. 100. – 101182. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2019.101182.
2. Попов, А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Е.И. Ермакова / А.И. Попов // СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. – 248 с. – EDN: QKBFAH.
3. Глебова, Г.И. Гиматомелановые кислоты почв и их место в системе гумусовых кислот: автореф. дис… канд. биол. наук: 06.01.03 / [МГУ]. М.: МГУ, 1980. – 21 с. – EDN: BGBBXJ.
4. Аввакумова, Н.П. Гуминовые вещества – фактор защиты биосистем от экотоксикантов / Н.П. Аввакумова // Известия Самарского науч. центра РАН. 2009. – Т. 11, № 1(2). – С. 197-201. EDN: LMAWEP.
5. Хилько, С.Л. Особенности формирования адсорбционных слоев продуктов механохимической модификации гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ / С.Л. Хилько, М.И. Рогатко, Р.А. Макарова, Р.Г. Семенова // Коллоид. журн. 2020. – Т. 82, № 6. – С. 749-760. DOI: 10.31857/S0023291220060063.

УДК 669.056

ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО МАГНИТНО-АБРАЗИВНОГО ЗЕРНА

Пересадченко А.Н., ORCID 0009-0008-2493-009X,
Алехов Ю.А., ORCID 0009-0007-5859-4939,
Афанасьев В.В., ORCID 0009-0008-3287-0998,
Шавшина А.Н., ORCID 0009-0005-0400-9816,
Аленин В.Г., ORCID 0009-0003-6256-1268
ФГБНУ НИИ «РЕАКТИВЭЛЕКТРОН», г. Донецк, РФ.
reaktivelektron@mail.ru

Введение. Магнитно-абразивная обработка (МАО) – как один из вариантов финишной обработки деталей машин [1], дает возможность существенно повысить уровень качества и износостойкость изделия благодаря мягкому и непрерывному воздействию абразивной массы на его поверхность. Для проведения МАО применяют в основном, композиционные магнитно-абразивные порошки (КМАП), состоящих из ферромагнитной основы и твердых немагнитных включений (режущих центров).

При исследовании абразивного ресурса КМАП с поверхностным расположением абразива, установлено, что в обработке детали принимает участие незначительная часть порошка. Ситовый анализ отработанного КМАП показал, что содержание продуктов разрушения в процессе МАО в общей массе КМАП составляет всего 5-6 % масс. При МАО (τ = 60 сек) цилиндрического стального образца практически не расходуется абразивный ресурс КМАП, при этом после 60 сек. работы, интенсивность МАО уменьшается [2].

Выделить частицы, принимающие участие в обработке и определить характер их разрушения в этом случае не представляется возможным.

Исследование состояния зерен магнитно-абразивного порошка КМАП на разных стадиях его работы позволило сделать вывод, что потеря абразивных свойств – есть результат выкрашивания абразивных зерен, а не притупление последних [3].

Целью работы является изучение характера разрушения композиционных магнитно-абразивных порошков при воздействии механической нагрузки.

Основная часть. Для исследования изготовлен КМАП из частиц глобулярной формы с поверхностным расположением абразива следующего состава: ПЖР – 76 % мас., TiC 19 % мас., ЭП – 5 % мас.

КМАП получали путем обволакивания железного порошка марки ПЖР смесью порошка карбида титана и эпоксидной смолы.

Получение КМАП с магнитным ядром и поверхностным расположением абразива осуществляли в специально созданной установке,

основу которой составляет металлический барабан, футерованный изнутри материалом с малыми адгезионными свойствами по отношению к эпоксидной смоле. Барабан установлен на универсальном приводе, позволяющим регулировать в заданных пределах скорость вращения и угол наклона. Вокруг барабана установлен керамический нагреватель.

Экспериментальные исследования прочностных свойств, исследуемых КМАП проводились на специальной установке.

Кинетическая схема с перечнем элементов механизма приведена на рис. 1. Основу механизма составляет планетарный редуктор с электроприводом. Соосно, с сателлитом 4 редуктора смонтирована планшайба 7 и притир 3, с плоскостью которого контактирует диск из стекла 1, образуя пару трения. Обойма 2 с диском 1 установлены посредством штока в неподвижную втулку с возможностью, свободного вращения и осевого смещения. Воздействуя на шток обоймы 2 грузами Р можно изменять нормальную составляющую давления в зоне контакта. Проведена серия испытаний зерен КМАП на данной установке с различной величиной груза Р и числом оборотов планшайбы.

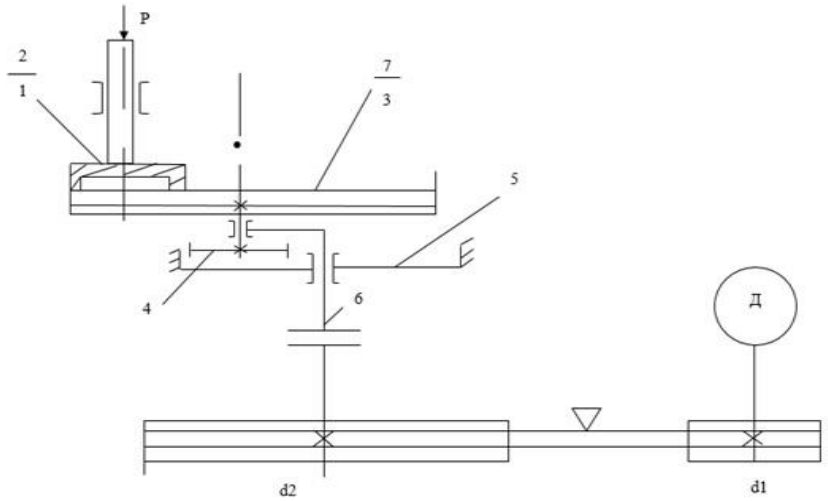
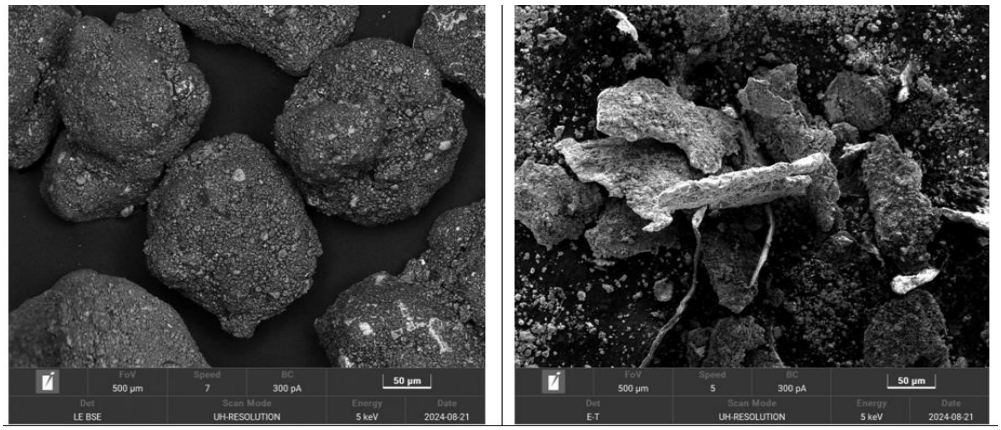


Рис. 1. Установка для испытания на механическую прочность КМАП:
1 – диск из стекла; 2 – обойма; 3 – притир из стекла; 4 – сателлит; 5-колесо солнечное; 6 – водило; 7 – планшайба; d 1,2 – шкив; Д – электродвигатель; Р – набор грузов

В основу метода испытания прочностных свойств положена фиксация объективных данных в схеме испытания порошка между притирами из стекла с периодичностью, достаточной для выявления динамики процесса при работе порошка в истирающем режиме.

Внешний вид частиц исследован на сканирующем электронном микроскопе – микроанализаторе TESCAN AMBER.

На рисунке 2а показаны частицы КМАП в исходном состоянии, 2б – показаны частицы КМАП после обработки в установке при следующих условиях: количество оборотов планшайбы – 150, давлении – 3г/см^2.



а **б**

Рис. 2. а – частицы КМАП в исходном состоянии, б – частицы КМАП после обработки при давлении 3 г/см^2 и при 150 оборотах планшайбы

Полученные частицы КМАП представляют собой глобулярное магнитное ядро (ПЖР) полностью покрытое абразивом, связанным эпоксидной смолой.

Как видно из рисунка 2б в результате обработки происходит не только выкрашивание абразива, но в основном, отслаивание коркой от покрывающего магнитного ядра из ПЖР слоя абразива с эпоксидной смолой. Это приводит к оголению железного магнитного ядра.

Заключение. В результате исследования установлено, что основной причиной уменьшения абразивного ресурса глобулярного КМАП с поверхностным расположением абразива является отслаивание слоя абразива с эпоксидной смолой. Прочность соединения абразива и эпоксидной смолы приемлема. Необходимо найти условия для повышения прочности соединения эпоксидной смолы и железа и испытывать другие адгезионные материалы для связки абразива и магнитной матрицы.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» (номер госрегистрации 123121500052-4).*

Список литературы

1. Акулович М.Н., Сергеев Л.Е. Технология и оборудование магнитно-абразивной обработки металлических поверхностей различного профиля – Минск: БГТУ, 2013 – 372 с.
2. Полищук В.С. Исследование абразивного ресурса модельных неизометричных композиционных магнитно-абразивных порошков / Алехов Ю.А., Пересадченко А.Н., Гривцова А.М., Волошанович И.Н., Сагдеева Ф.Н., Аленин В.Г // IX Международная научно-практическая конференция Инновационные перспективы Донбасса (23-25 мая 2023г.) – Донецк, 2023. – С. 94–98.
3. Сакулевич Ф. Ю. и др. Магнитно-абразивная обработка точных деталей. Минск, «Вышэйш. школа», 1977. – 288 с.

УДК 544.72:541.183 + 547.992

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ И СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В РАСТВОРАХ СПИРТОВ

Семенова Р.Г., канд. хим. наук, ORCID 0009-0004-2873-2112,
Макарова Р.А., канд. хим. наук, ORCID 0009-0007-1050-3487,
Хилько С.Л., канд. хим. наук, ORCID 0009-0000-0213-6487,
Рогатко М.И., ORCID 0009-0005-1764-9193,
Таперко Г.В.
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
sv-hilko59@yandex.ru

Введение. Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой сложные, гетерогенные смеси, образующиеся в процессе гумификации в биосфере [1]. Составной частью ГК являются гиматомелановые кислоты (ГМК), которые являются растворимой в этиловом спирте фракцией ГК [2]. Известно, что гуминовые и гиматомелановые кислоты обладают рядом практически полезных свойств. Благодаря большому разнообразию функциональных групп, гидрофильных и гидрофобных группировок гуминовые вещества представляют большой интерес в различных технических, биологических и медицинских направлениях [1, 3, 4].

Цель работы заключалась в исследовании экстрактов ГМК из гуминовых кислот метанолом, этанолом, *н*-пропанолом и изопропанолом методом ИК спектроскопии и солей ГК в растворах низших спиртов методом колориметрии.

Основная часть. При обработке гуминовой кислоты низшими спиртами происходит выделение спирторастворимых экстрактов (ГМК) и остается нерастворимый в спиртах остаток.

На рис. 1 в спектрах спиртовых экстрактов отчетливо видны пики, характерные для гуминовых кислот: полосы поглощения, обусловленные колебаниями С-О и С-О-С связей в простых эфирах и подобных структурах, валентными колебаниями сопряженных двойных связей атомов углерода в ароматических системах С=С, карбоксильными группами –СООН, валентными колебаниями связей С-Н в алифатических группах CH_3 и CH_2 и валентными колебаниями ОН связей [5]. Однако их положение и интенсивность в спектрах спиртовых экстрактов отличаются от спектров исходных ГК.

В спектрах спиртовых экстрактов ГК интенсивность полосы поглощения группы С=О в карбоксильной группе при 1700 $см^{-1}$ больше, чем интенсивность полосы поглощения С=С при 1600 $см^{-1}$ ароматической группы по сравнению с исходной ГК. Это позволяет предположить наличие большего количества карбоксилсодержащих групп в продуктах

экстракции и меньшую ароматичность ГМК. В ИК спектрах спиртовых экстрактов регистрируется более интенсивные полосы поглощения алифатической С-Н связи в диапазоне 2900-2800 $см^{-1}$, что свидетельствует об увеличении содержания алифатической составляющей в ГМК.

Идентичность ИК спектров остатков после экстракции из ГК низшими спиртами свидетельствует о том, что нерастворимая в спиртах часть гуминового вещества состоит практически из остатков самой гуминовой кислоты (рис. 2).

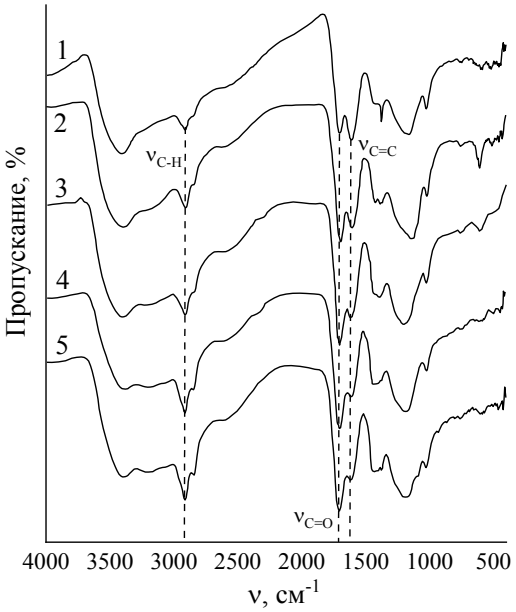


Рис. 1. ИК спектры ГК и ГМК:
1 – $ГК_{ИСХ}$,
2 – ГМК из $ГК_{ИСХ}$ (метанол),
3 – ГМК из $ГК_{ИСХ}$ (этанол),
4 – ГМК из $ГК_{ИСХ}$ (*н*-пропанол),
5 – ГМК из $ГК_{ИСХ}$ (изопропанол)

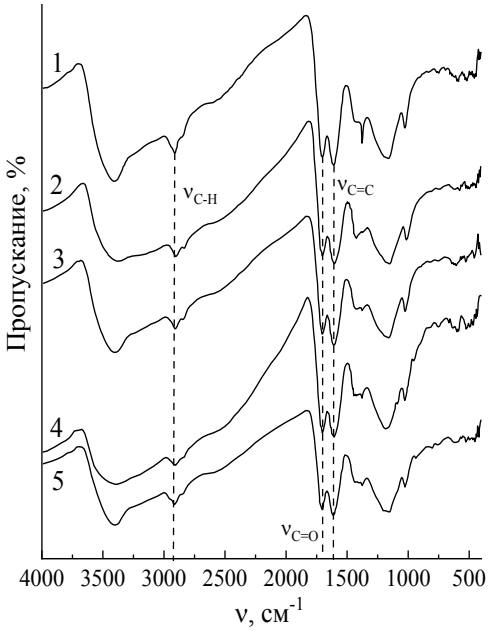


Рис. 2. ИК спектры ГК и остатков гуминового вещества после экстракции ГМК: 1 – $ГК_{ИСХ}$, 2 – остаток ГК после экстракции ГМК (метанол), 3 – остаток ГК после экстракции ГМК (этанол), 4 – остаток ГК после экстракции ГМК (*н*-пропанол), 5 – остаток ГК после экстракции ГМК (изопропанол)

Закономерности осаждения солей гуминовых кислот в растворах спиртов исследовали колориметрическим методом. Получали зависимости изменения оптической плотности растворов солей ГК от концентрации низших спиртов в растворе. Результаты измерений представляли в виде зависимостей отношения оптической плотности раствора гумата натрия при данной концентрации добавленного спирта, А, к оптической плотности исходного раствора гумата натрия, A_0, выраженной в процентах, от концентрации спирта, $C_{СП}$:

$$100 \times A / A_o = f (C_{СП})$$

В качестве пороговой (критической) характеристики рассматривали минимальную концентрацию спирта, при которой начинается процесс осаждения солей гуминовых кислот ($C_{КР}$, об.%).

Были измерены пороговые характеристики солей гуминовых кислот, выделенных из бурого угля при двух температурах – 100 °С и 20 °С.

Как следует из данных, приведенных в таблице, процесс осаждения солей ГК находится в зависимости от диэлектрической проницаемости (ε) и динамической вязкости ($\eta_Д$) спирта. В метаноле соли ГК полностью растворимы. В этаноле растворимость солей ГК уменьшается и имеет предел, который еще больше снижается при переходе к *н*-пропанолу и изопропанолу. При этом эти спирты характеризуются меньшими значениями величин ε и заметно большими значениями величин $\eta_Д$.

Таблица

Пороговые характеристики солей гуминовых кислот в зависимости от вида спирта в водных растворах

Спирт	ε	$\eta_Д$, мПа×с	$С_{КР}$, об.% $ГН_{20}$	$С_{КР}$, об.% $ГН_{100}$
Метанол	32.63	0.54	100.0	100.0
Этанол	25.20	1.07	88.68	82.61
н-Пропанол	17.70	1.95	82.60	80.60
Изопропанол	18.30	2.04	74.00	75.00

Заключение. Методом ИК спектроскопии установлено, что ГМК, выделенные из ГК разными спиртами, различаются содержанием -СООН групп, алифатических и ароматических фрагментов.

Пороговые характеристики солей ГК в низших спиртах зависят от диэлектрической проницаемости и динамической вязкости спирта.

Учитывая способность к агрегации солей ГК в спиртовых растворах и свойства ГМК можно прогнозировать их регулирующее действие таких соединений в дисперсных системах различного назначения.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2023-0002).*

Список литературы

1. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Е.И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. – 248 с. – EDN: QKBFAH.
2. Глебова Г. И. Гиматомелановые кислоты почв и их место в системе гумусовых кислот: автореф. дис… канд. биол. наук: 06.01.03 / [МГУ]. – М.: МГУ, 1980. – 21 с. – EDN: BGBBXJ.
3. Хилько С.Л., Ковтун А.И., Файнерман В.Б., Рыбаченко В.И. Адсорбционные и реологические характеристики гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ // Коллоид. журн. – 2010. – Т. 72, № 6. – С. 851-859. – EDN: NBSKYN.
4. Meng F., Yuan G., Wei J., Bi D., Ok Y. S., Wang H. Humic substances as a washing agent for Cd-contaminated soils // Chemosphere. – 2017. – Vol. 181. – P. 461-467. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.04.127
5. Rybachuk O.V., Komissarov I.D., Os.nitsky E.M., Sartakov M.P. Comparative characteristics of the humic and hymatomelanic acids in peats of the middle taiga // Research J. Pharmaceutical, Biological and Chemical Sci. – 2016. – Vol. 7(6). – P. 3097-3113. – DOI 10.1902/jop.2008.070388. – EDN:YJPXBR.

УДК 678

ПОЛУЧЕНИЕ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КРАХМАЛА

Студеникина Л.Н., канд. техн. наук, доц., ORCID: 0000-0001-6613-4974,
Коленко И.В., Углова В.Е.
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
г. Воронеж, РФ
lubov-churkina@yandex.ru

Разработка материалов на основе термопластичного крахмала актуальна при создании экобезопасной упаковки (водорастворимой, компостируемой), а также перспективна для получения функциональных материалов в других отраслях (сельское хозяйство, медицина, гигиена, косметология и проч.).

Крахмал является одним из самых доступных и дешевых природных полисахаридов, но получение на его основе пленок и корпусных изделий осложняется процессами ретроградации. Ретроградация – это перестроение амилозы и линейной части амилопектина в кристаллическую структуру при охлаждении раствора (расплава). Параллельно выстроенные молекулы образуют слабые водородные связи, из-за чего плёнки ломаются без внешних воздействий. Для решения данной проблемы необходимы технологические приемы пластификации, сшивки и компаундирования.

Целью исследования является разработка рецептуры для получения пленочного материала на основе крахмала, обладающего удовлетворительными физико-механическими показателями.

В разных источниках пластифицированный крахмал может называться термопластичным, но следует понимать, что процесс пластификации не превращает крахмал в термопластичный материал до тех пор, пока его не смешают с «упрочняющим» полимером. Т.о. термопластичный крахмал (TPS) – это композит пластифицированного крахмала и какого-либо полимера, обеспечивающего прочность материала.

В качестве «упрочняющего» полимера при получении пленок TPS могут применяться: поливиниловый спирт (ПВС) [1], желатин [2], полилактид [3], полигидроксибутират [4] и др.

Объектами исследования были выбраны два вида крахмала – картофельный и кукурузный, в качестве связующих полимеров использовали поливиниловый спирт (ПВС) и желатин, в качестве комплексного пластификатора – смесь мочевины и глицерина в различных соотношениях. Рецептурная нумерация экспериментальных образцов отражена в таблице 1.

Пленки получали методом жидкофазного компаундирования 5 % раствора крахмала и 5 % раствора связующего полимера, с последующей

отливкой и обезвоживанием на воздухе. Прочностные показатели полученных пленок определяли по ГОСТ 11262-2017 (с использованием разрывной машины РМ-50 с программным обеспечением StretchTest), водорастворимость оценивали визуально, сорбционные свойства оценивали через набухаемость по массе (при экспозиции в эксикаторе с водой, t =20 °С).

Таблица 1

Рецептурная нумерация образцов

№	Основа (100 мас.ч.)	Связующий агент (20 мас.ч.)	Комплексный пластификатор «глицерин: мочевина» (30 мас.ч.), в соотношении
1	Крахмал картофельный	–	20:10
2			15:15
3			10:20
4		ПВС 17-88	20:10
5			15:15
6			10:20
7		желатин	20:10
8			15:15
9			10:20

Установлено, что использование комплексного пластификатора «глицерин+мочевина» эффективно снижает ретроградационные процессы при получении пленок из крахмала (предпочтительнее использовать картофельный крахмал ввиду большего содержания амилопектина, повышающего эластичность пленок – рис.), оптимальное содержание пластификатора составляет 30 масс.ч на 100 мас.ч. крахмала, повышение количества мочевины увеличивает прочность материала (табл. 2), минимальное количество связующего агента (полимера) составляет 20 масс.ч. на 100 мас.ч. крахмала, при этом пленки приобретают гибкость (стойкость к излому).

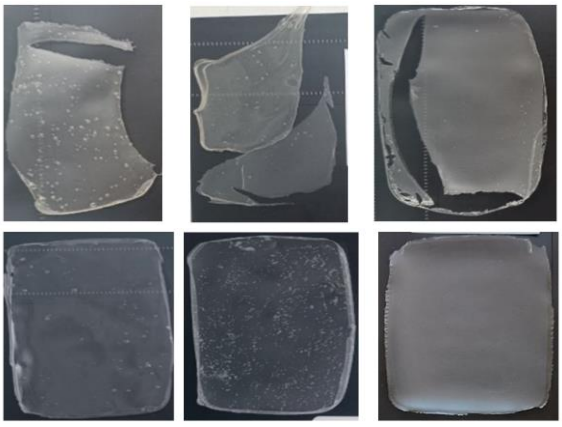


Рис. Образцы на основе кукурузного (верхний ряд) и картофельного (нижний ряд) крахмала

Таблица 2

Прочностные показатели образцов

№	Модуль Юнга	Прочность при разрыве, МПа	Относит. удлинение, %
1	3.3	20	6
2	3.4	24	7
3	3.1	25	8
4	6.3	38	6
5	5.8	46	8
6	4.4	22	5
7	5.4	27	5
8	4.3	39	9
9	6.8	55	8

Фрагментация пленок при экспозиции в воде начинается при достижении температуры 60 °С (до этого пленки набухают, но сохраняют целостность формы), скорость фрагментации максимальна для образцов, содержащих желатин в качестве связующего, сорбционная емкость экспериментальных образцов для водяного пара достигает 120-200 мас.%, при этом у образцов, содержащих в качестве связующего ПВС, наблюдается лучшая влагоудерживающая способсность.

Список литературы

1. Студеникина Л.Н., Корчагин В.И., Иушин В.О., Мельников А.А. Влияние природы наполнителя на свойства композита «поливиниловый спирт: полисахарид». Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т. 21, № 1. – С. 111–118.
2. Zhang W., Azizi-Lalabadi M., Jafarzadeh S., Jafari SM. Starch-gelatin blend films: A promising approach for high-performance degradable food packaging. Carbohydr Polym. – 2023, N.15.320:121266.
3. Роговина С.З., Алексанян К.В., Владимиров Л.В., Берлин А.А. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе полилактида // Химическая физика. – 2019. – Т. 38. – № 9. – С. 39–46.
4. Godbole S., Gote S., Latkar M., Chakrabarti T. Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films. Bioresour Technol. – 2003. – Vol. 86, No 1. – P. 33-7.

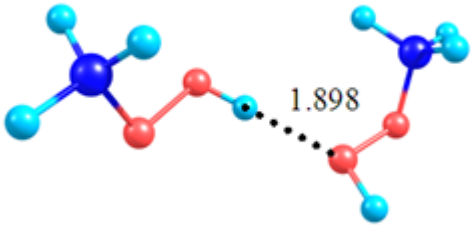
УДК 54-39:543.429.23:544.032.72

ОБРАЗОВАНИЕ И РАСПАД Н-АССОЦИАТА CH_3OOH. МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Туровский Н.А.[1], канд. хим. наук, доц.,
Туровская М.К.[2], канд. хим. наук, ***Чалая А.В.***[1],
[1]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
[2] ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, РФ
na.turovskij@gmail.com

Гидропероксид метила привлекает внимание исследователей в связи с его активным участием в атмосферных, тропосферных и стратосферных процессах. Образование ассоциатов гидропероксидных соединений (1) содействует ускорению реакции их распада

$$CH_3O\text{-}OH + CH_3O\text{-}OH \rightarrow CH_3O\text{-}OH\ldots O(H)OCH_3 \quad (1)$$



С целью установления структурнохимических закономерностей ассоциативного взаимодействия молекул CH_3O-OH в работе исследована модель ассоциата с линейной межмолекулярной водородной связью. Молекулярное моделирование основного равновесного состояния (GS) димерного ассоциата CH_3O-OH и переходного состояния (TS) реакции его распада получено на уровне теории MP2/6-311G(d,p).

Установлено, что длина межмолекулярной Н-связи -Н…О- в ассоциате равна 1.898 Å. Энергия ассоциации двух молекул исследуемого гидропероксида равна -24.0 кДж/моль. Процесс связывания двух молекул CH_3O-OH в ассоциат сопровождается проявлением эффекта электронной поляризации (табл.1).

Таблица 1

Распределение зарядов на атомах СООН группы CH_3O-OH

Заряды на атомах СООН группы	изолированная	CH_3O-O-H*…*O(H)OCH_3	
	CH_3O-OH	CH_3O-O-H*.	CH_3O-O*-H
C	0.437	0.449	0.412
O	-0.321	-0.327	-0.290
O	-0.294	-0.368	-0.343
H	0.262	0.362	0.262

Заряд мостикового атома водорода Н-связи возрастает на 38 % относительно изолированной молекулы. В ИК-спектре Н-ассоциата полоса

связи –O – H*… сдвигается в сторону уменьшения волнового числа и при этом ее интенсивность увеличивается (табл. 2).

Таблица 2

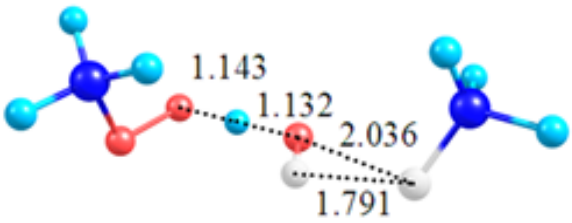
Частоты (ν) и интенсивность (I) полосы поглощения O–H связи в ИК-спектре CH_3O-OH

Характеристики -O-H полосы в ИК-спектре	изолированная	CH_3O-O-H*…*O(H)OCH_3	
	CH_3O-OH	CH_3O-O-H*.	CH_3O-O*-H
ν, см $^{-1}$	3853	3789	3855
I, D^2/ати·$Å^2$	41	384	57

Относительное смещение ИК-частоты валентного колебания O-H связи CH_3O-OH, которая принимает участие в образовании H-ассоциата, составляет 64 $см^{-1}$, а интенсивность этой полосы увеличивается от 41 D^2/ати·$Å^2$2 в изолированной молекуле CH_3OOH до 384 D^2/ати·$Å^2$ в H-ассоциате. Параметры молекулярной геометрии (длины валентных связей и валентные углы) молекул CH_3O-OH в ассоциате изменяются в сравнении с изолированным состоянием молекулы в границах точности их определения в приближении MP2/6-311G(d,p). Эффект атомной поляризации проявляется только в деформации конформации COOH торсионного фрагмента гидропероксида на 5°, что значительно превышает граничные значения точности определения величины торсионных углов.

H-ассоциат CH_3OOH разлагается в соответствии с уравнение (2).

$$CH_3OOH…O(H)OCH_3 \rightarrow CH_3O\text{-}O^{\bullet} + CH_3O^{\bullet} + H_2O \qquad (2)$$



Молекулярное моделирование структуры переходного состояния реакции (2) распада димера гидропероксида метила показало, что в переходном состоянии формируется гомолитический разрыв гидроксильной (-O – H) связи одной молекулы и пероксидной (-O – O-) связи другой молекулы ассоциата гидропероксида метила. Величина энтальпии активации реакции радикального разложения димерного ассоциата CH_3OOH равна 213.2 кДж/моль. Энтальпия активации гомолитического распада CH_3OOH с разрывом –O–O– связи 217.1 кДж/моль.

Таким образом, в процессе термолиза гидропероксида метила равновероятным является гомолиз с разрывом пероксидной связи и распад ассоциата двух гидропероксидов с согласованным радикально парным разрывом -O-H и -O-O- связей, которые принадлежат разным молекулам H-ассоциата CH_3OOH.

УДК 662.7:552.57

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ БУРОГО УГЛЯ С ПЛАСТИКОМ

Шевкопляс В.Н., канд. хим. наук, ORCID 0009-0003-5595-9470,
Семенова Р.Г., канд. хим. наук, ORCID 0009-0004-2873-2112,
Макарова Р.А., канд. хим. наук, ORCID 0009-0007-1050-3487
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, РФ
vladim.shevk@yandex.ru

Введение. Согласно данным [1], из общего количество твердых бытовых отходов (ТБО) до 30-40% приходится на использованную упаковку, в которой доля полиэтилентерефталата (ПЭТФ) составляет 12-17 %, и в ближайшие два десятилетия эта цифра может превысить 50 %. Проблема усугубляется тем, что отходы пластика после расходования содержимого должны возвращаться заводу-изготовителю на утилизацию. Однако в действительности отработанная тара остается в местах ее реализации, не перерабатывается, а такие способы утилизации как складирование, вывоз и захоронение или сжигание, осуществляемые для уменьшения вредного воздействия на окружающую среду, не эффективны и потеряли свою актуальность. Одним из перспективных направлений переработки является совместный пиролиз различных отходов пластика в смеси с низкосортным бурым углем ($БУ_{исх}$) [2-4].

Для того чтобы эффективно утилизировать пластик и при этом получать максимальное количества заданного продукта высокого качества первоначально необходимо изучить особенности его термодеструкции.

Цель работы – установление закономерностей термической деструкции отходов пластика, на примере ПЭТФ в смеси с $БУ_{исх}$ в интервале температур 20-800 ^{o}C.

Основная часть. Для проведения исследований были использованы методы дериватографии и пиролиза. Как видно из рис. температурные интервалы основного эндоэффекта для $БУ_{исх}$ и ПЭТФ близки и находятся в области 205-520 и 325-465 ^{o}C, а температура максимальной скорости потери массы (T_{max}) составляет 380 и 405 ^{o}C соответственно. Для изученных смесей (добавка пластика 5-10-20 %) основные изменения в органической массе образцов происходят в области 195-545 ^{o}C, а температура T_{max} лежит в узком интервале (375-385 ^{o}C), что является подтверждением термохимической совместимости $БУ_{исх}$ и ПЭТФ. Следовательно, смеси, составленные на их основе, можно использовать в совместном процессе термической переработки.

Из табл. 1 видно, что положение T_{max} на кривой ДТГ для смесей колеблется в пределах ±15 ^{o}C, а значение Δm и $V_{\Delta m}$, существенно растет с

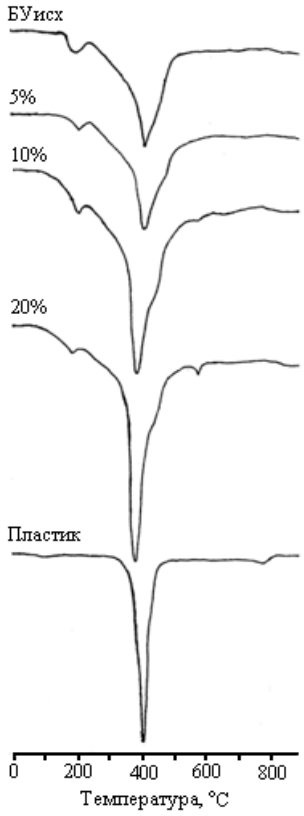


Рис. Кривые ДТГ, иллюстрирующие влияние температуры на ход термодеструкции $БУ_{исх}$ и пластика (ПЭТФ) и смесей, составленных на их основе

увеличением количества добавки в смеси от 86,5 мг/г и 0,48 мг/г (добавка 5 %) до 262,2 мг/г и 1,46 мг/г·с (добавка 20 %) соответственно. С увеличением содержания добавки ПЭТФ в смеси 5-10 % ход термодеструкции несколько меняется, на что указывают разные величины $Е_{акт}$ (41,1-48,8 кДж/моль). Для ПЭТФ $Е_{акт}$ = 267,7 кДж/моль.

Приведенные расчеты потери массы (%) для исследуемых образцов в температурном интервале 20-800 °С. показывают (табл. 2), что термодеструкция ПЭТФ начинается при температуре выше 300 °С. С повышением температуры деструкция пластика усиливается, что может указывать как на разрушение его полимерной структуры, так и протекание перекрестных реакций между $БУ_{исх}$ и ПЭТФ. Следовательно, исходя из данных дериватографии, можно заключить, что в дальнейшем при проведении пиролиза необходимо учитывать особенности деструкции ПЭТФ и проводить процесс при температурах выше 400 °С.

При 800 °С деструкция пластика достигает 98,2%. Из табл. 3 видно, что при проведении процесса со-пиролиза можно получать 18,8% смолы, когда добавки пластика в смеси БУ–ПЭТФ составляла 10%.

Таблица 1

Потеря массы (Δm) и скорость потери массы ($V_{\Delta m}$) образцами при температуре T_{max} по данным ДТА

Образец	T_{max}	Δm, мг/г	$V_{\Delta m}$, мг/г·с	$Е_{акт}$, кДж/моль
$БУ_{исх}$	380	69,7	0,39	37,9
БУ–ПЭТФ 5%	385	86,5	0,48	41,1
БУ–ПЭТФ 10%	370	162,2	0,90	39,2
БУ–ПЭТФ 20%	375	262,2	1,46	48,8
ПЭТФ	405	818,2	4,55	267,7

При этом по сравнению с пиролизом $БУ_{исх}$, выход смолы увеличивался в 1,2 раза. Общая конверсия смеси (смолистые продукты и газы) может достигать 58,4 % (добавка ПЭТФ 20 %). Причем, добавка ПЭТФ 20 % ведет к снижению выхода смолы, что, по-видимому, связано с протеканием процессов конденсации и газообразования.

Таблица 2

Потеря массы (Δm) образцами в интервале температур 200–800 °С по данным ДТА

Образец	Температура, °С/%						
	200	300	400	500	600	700	800
$БУ_{исх}$	4,4	12,1	29,2	41,8	47,6	53,3	59,4
БУ–ПЭТФ 5%	1,9	6,6	18,4	30,5	36,2	40,5	45,1
БУ–ПЭТФ 10%	2,7	9,7	28,3	43,2	49,7	55,7	60,5
БУ–ПЭТФ 20%	1,6	5,9	21,5	34,7	39,7	44,1	48,4
ПЭТФ	–	–	16,8	80,0	87,3	92,7	98,2

Таблица 3

Материальный баланс пиролиза смеси БУ–ПЭТФ (температура – 800 °С)

Образец	Продукты пиролиза, масс. %			Конверсия, %
	Смола	Твердые	Газы	
$БУ_{исх}$	15,3	45,4	39,3	54,5
БУ–ПЭТФ 5%	16,2	43,3	40,5	56,7
БУ–ПЭТФ 10%	18,8	42,2	39,1	57,8
БУ–ПЭТФ 20%	18,2	41,6	40,2	58,4
ПЭТФ	79,4	5,9	14,7	94,1

Заключение. Использование метода дериватографии на первоначальном этапе позволило проследить за ходом термодеструкции $БУ_{исх}$ и ПЭТФ и выявить их термохимическую совместимость. Это делает возможным вовлечение в процесс совместной переработки смеси, составленные на их основе, а на этапе пиролиза определить наиболее оптимальные температурные интервалы утилизации/переработки смесей с целью получения продуктов различного агрегатного состояния и назначения.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FRES – 2023-0002).*

Список литературы

1. Соловьянов А.А. Пластики и окружающая среда / А.А. Соловьянов // Твердые бытовые отходы. – 2010. – № 8. – С. 38-41.
2. Ковалева Н.Ю. Пиролиз пластиковых отходов. Обзор / Н.Ю. Ковалева, Е.Г. Раевская, А.В. Рощин // Химическая безопасность. – 2020. – № 4(1). – С. 48-78. DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17004.
3. Singh R. Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste / R.K. Singh, B. Rui // Fuel. – 2016. – Vol. 174. – P. 164-171. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.049.
4. Phakedi D., Ude A. U., Oladijo Ph. O. Co-pyrolysis of polymer waste and carbon-based matter as an alternative for waste management in the developing world / D. Phakedi, A.U. Ude, Ph.O. Oladijo // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2021. – Vol. 155. 105077. https://doi.org/10.1016/j,jaap.2021.105077.

УДК 687.55:547.458

РАЗРАБОТКА ГИДРОГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КОСМЕТОЛОГИИ

***Шевчук Н.О.*[1]**, ORCID 0009-0007-3861-0794,
***Тюрина Т.Г.*[1]**, д-р хим. наук, ORCID 0000-0003-2950-3616,
***Крюк Т.В.*[1]**, канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0002-8538-5856,
***Григорьев Е.С.*[1,2]**, ORCID 0009-0009-4899-3463
[1]ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, РФ
[2]ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет», г. Донецк, РФ
minarina@mail.ru

Популярным трендом современной жизни является концепция «anti-age», благодаря которой происходит постоянное расширение ассортимента уходовой косметической продукции. Так, в 2007 г. в продаже появились патчи [1] – средства, способствующие устранению отечности кожи, тёмных кругов, пигментных пятен, других дефектов и недостатков кожи вокруг глаз в экспресс режиме. Такой эффект достигается за счёт быстрого проникновения влаги через эпидермальный барьер кожи благодаря гидрогелевой структуре патчей [2].

Абсолютное большинство патчей, представленных на российском рынке, – зарубежного производства (Южная Корея, Япония и др.), поэтому необходимо импортозамещение такой продукции. Цель нашей работы – разработка состава гидрогелевой композиции, которая может быть использована как основа для патчей.

Коммерческие патчи представляют собой смесь множества ингредиентов различной природы и молекулярной массы; высокомолекулярные компоненты, как правило, включают полисахариды, в частности, камеди, и гидрофильные синтетические полимеры: полиэтиленгликоль (ПЭГ), полибутиленгликоль, поливиниловый спирт (ПВС) [3, 4].

Нами экспериментально установлено, что при сочетании ксантановой камеди (КсК) и ПЭГ-1500 в массовом соотношении 1:1 с использованием в качестве инициатора сшивки полимеров персульфата аммония (ПСА), а также глицерина (Гл) в роли пластификатора, образуются тонкие (не более 0,14 мм), мутные, имеющие неоднородную поверхность пленки (рис. *а*). Кроме того, они быстро (через 1 мин) теряют целостность при контакте с водой и полностью растворяются через 40 мин при комнатной температуре. Замена ПЭГ на ПВС и ПСА на лимонную кислоту (ЛК) позволила получить более прозрачные (рис. *б*) и стабильные по отношению к водной среде пленки (образцы длительное время – до 9 суток – сохраняли целостность при выдержке в воде).



а *б* *в*

Рис. Гидрогелевые пленки состава КсК:ПЭГ:ПСА:Гл (31:31:1:38 мас.%) (*а*),
КсК:ПВС:ЛК:Гл (34:32:7,5:34 мас.%) (*б*),
Пек:КсК:ПВС:ЛК:Гл (45:11:22:7,5:23 мас.%) (*в*)

Для повышения однородности пленочных материалов и степени сшивки макромолекул состав полисахаридной матрицы изменили: часть КсК, образующей очень вязкие растворы при относительно низких концентрациях, заменили на пектин (Пек). Варьирование соотношений КсК:Пек позволило выбрать состав полисахаридной композиции с оптимальными показателями вязкости поливочного раствора и прочности пленки. Такие растворы легко поддаются дегазации с помощью центрифугирования (8000 об/мин), полученные образцы имеют гладкую, без пузырей и подтеков поверхность (рис. *в*), неограниченно набухают при погружении в воду. Выбранные составы для полива пленок приведены в таблице.

Таблица

Состав и свойства гидрогелевых пленок

№ образца	Состав, мас.%					Толщина, мм	Растворимость (25 °С, 24 ч), %
	Пек	КсК	ПВС	Гл	ЛК[1)]		
Без микроволновой обработки							
1	44	11	22	23	10	0,07–0,13	91
2	44	11	22[3)]	23	7,5	0,02–0,33	90
3[2)]	44	11	22[3)]	23	7,5	0,06–0,64	88
4	44	11	23[3)]	22	10	0,10–0,19	75
Микроволновая обработка (3 мин, 400 Вт)							
5	44	11	22	23	5	0,19–0,29	58
6	44	11	22	23	7,5	0,15–0,27	80
7[2)]	44	11	23[3)]	22	10	0,22–0,54	65

[1)]от массы полимеров; [2)]двухслойная пленка; [3)]ПВС растворяли в ДМСО.

С целью увеличения степени сшивки макромолекул провели микроволновую обработку полимерных смесей с последующим их растворением для получения поливочного раствора (составы 5–7 в табл.). В этом случае пленки хорошо сохраняют форму при контакте с водой.

Пленки, полученные заливкой в два слоя (второй слой наносили через 20 ч выдержки первого слоя при 40 °С) имеют большую толщину

(образцы 3, 7 в табл.), соответствующую коммерческим образцам. Использование в качестве растворителя для ПВС не воды, а ДМСО, позволяет получить более эластичные пленки.

Проведенные поисковые исследования не позволили выявить влияние количества сшивающего агента (ЛК) на свойства образцов.

Таким образом, в результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы: гидрогелевая композиция на основе ксантановой камеди, пектина и поливинилового спирта может быть рассмотрена как перспективная основа для патчей; увеличению толщины пленок способствует использование ДМСО в качестве растворителя синтетического полимера и двухслойная заливка поливочного раствора. Дальнейшая работа будет сосредоточена на разработке условий, позволяющих получать однородные пленки толщиной не менее 0,5 мм и их наполнении биологически активными компонентами.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект FRES-2023-0002.*

Список литературы

1. Лукиных Ю. С. Обзор рынка патчей для лица // Актуальные проблемы и перспективы развития потребительского рынка: материалы XI Всероссийской с международным участием научно-практической конференции студентов и учащихся, Пермь, 05-14 декабря 2022 г. – Пермь: Пермский институт (филиал) РЭУ им. Г. В. Плеханова, 2022. – С. 570–574.
2. Аллакина Я. Р., Вольнова Е. Р., Бутова С. Н. Разработка рецептуры патчей для ухода за кожей вокруг глаз // Актуальные проблемы общества, экономики и права в контексте глобальных вызовов: сборник материалов XI Международной научно-практической конференции, Москва, 02 июня 2022 г. – М.: ООО «ИРОК», 2022. – С. 151–156.
3. Cascone S., Lamberti G. Hydrogel-based commercial products for biomedical applications: a review // International Journal of Pharmaceutics. – 2020. – Vol. 573. – P. 118803. – DOI: 10.1016/j.ijpharm.2019.118803.
4. Patel J., Maji B., Moorthy N.S.H.N., Maiti S. Xanthan gum derivatives: review of synthesis, properties and diverse applications // RSC Advanced. – 2020. – Vol. 10, No 45. – P. 27103-27136. – DOI: 10.1039/d0ra04366d.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Физика неравновесных процессов

Глухова Ж.Л., Щеголева Т.А. О формоизменении наводороженных палладиевых пластин при их дополнительном насыщении водородом 5

Захаров В.Ю., Левин К.Л., Исмагилов Р.Г., Рябоконь Д.В. О методах практических расчетов влияния скорости нагрева на кинетику топохимических реакций 8

Котенко А.А., Михайлова Н.В., Протасевич Ю.С., Михайлов В.А. Вязкоупругие свойства поверхности раздела «жидкость–воздух» водных растворов дибромида 1,3-бис(3`-тетрадецилимидазолий-1`-ил)пропана..... 11

Матвеев А.Ф., Рудник Р.С. Модели турбулентности при моделировании устройства газодинамической температурной стратификации..... 14

Стандартизация и метрология

Патрикеева Е.А., Салдаева Е.Ю. Влияние факторов окружающей среды на процесс калибровки средств измерений в лаборатории метрологии промышленного производства..... 17

Пометун Е.Д., Лебедев В.Н. Измерение интенсивности турбулентности с помощью термоанемометра постоянной температуры при упрощенной градуировке датчика 20

Салдаева П.А., Мухаметзянов О.А. Оценка неопределённости измерений в информационных технологиях 22

Прикладная экология

Бакуменко Ю.С. Зависимость хлорпоглощения воды при водоподготовке от качества исходной воды и сезона года..... 25

Глазунова Е.В., Андрюшина И.Н., Лымарь Д.В., Бобылёв В.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. Разработка экологически чистых материалов и датчиков для нужд высокотемпературной пьезотехники..... 28

Гордиенко М.В., Шевченко Е.Н. Прогноз изменения гидрогеологических и инженерно-геологических условий в зоне влияния ликвидируемой шахты 31

Григорьев М.А., Ерохин М.А., Белов А.Е. Разработка технологии применения алюминиевых коагулянтов для очистки сточных вод при добыче нефти и газа 34

Долгих В.П., Проценко В.И., Ерофеева Л.К. Применение нечетких множеств для построения однородных полей экосистем..... 37

Дуброва Н.А. Интерпретация данных дистанционного зондирования фотограмметрическим методом для создания картографической основы ГИС 40

Еремеев Е.А., Ушаков К.Ю. Брикеты на основе коксовой пыли 43

Зайцев И.Р., Карпунина О.Е., Седов С.С. Солнечные панели, их устройство и применение 45

Кривцова Л.Д., Жиленко С.Н. Повышение уровня экологической безопасности региона путем использования породных отвалов в качестве источника техногенного сырья..... 48

Кузнецов А.Б., Ушаков К.Ю. Исследование инфракрасных спектров энергетических углей кузнецкого месторожде 51

Маренич О.К., Тараненко А.А. К обоснованию технологии разработки породных отвалов Донбасса 54

Мещерякова Ю.В. Использование сточных вод для культивирования хлореллы 57

Несова А.В., Пометун Е.Д. Использование новых методов и алгоритмов в мониторинге зданий и сооружений 60

Рыжова Е.Л. Использование сжиженного природного газа в качестве топлива на железнодорожном транспорте 63

Стажок Д.А., Ещенко О.А. Альтернативные источники теплоснабжения жилых кварталов населенных пунктов населением до 20 000 человек (замена используемого угольного топлива) 65

Стажок Д.А., Ещенко О.А. Возможность использования тепловых насосов на водоотливных комплексах ликвидируемых шахт 68

Сытник Е.С. ИК-спектроскопическое определение детонационной стойкости бензинов – новая концепция в экологизации автотранспорта и его инфраструктур 71

Фадеев П.И., Ушаков К.Ю. Исследование характеристик шихты углей 74

Хазипова В.В., Кипря А.В., Мнускина Ю.В., Гороховский А.В. Прогнозирование экологической безопасности населения при пожарах в жилых массивах 77

Хазипова В.В., Кипря А.В., Мнускина Ю.В., Сопольков А.В. Состояние здоровья населения в зоне влияния Зуевской ТЭС 80

Шевченко Е.Н. Практика определения фильтрационных параметров вмещающих массив горных пород 83

Теоретическая физика и нанотехнологии

Безус Ю.А., Румянцев В.В., Федоров С.А. Экситоноподобные возбуждения в одномерной микрорезонаторной решетке при равномерной упругой деформации 86

Гангало А.Н., Мирошниченко С.В. Влияние геометрии канала на распределение гидростатического давления в очаге деформаций при равноканальном угловом прессовании 89

Гангало А.Н., Суровицкий В.Д., Сенникова Л.Ф. Влияние процессов прессования на механические свойства сплава АМЦ 92

Дьячков А.Д., Шашин Д.Е., Романов А.Л. Исследование морфологии поверхности фотокаталитических тонких пленок диоксида титана 95

Кононенко В.В., Барда А.А., Гангало А.Н. Влияние волочения Cu-Ti биметалла на формирование интерметаллидного слоя на границе раздела материалов 98

Кузенко Д.В. Влияние одноосного сжатия на комплексную диэлектрическую проницаемость керамического сегнетоэлектрика $BaTiO_3$ 101

Лавренюк А.С., Недёркин В.В., Шемченко Е.И., Милославский А.Г., Петренко А.Г. Исследование морфологии поверхности пленки CN_x:Eu_yO_z, выращенной с помощью DC-магнетрона 104

Мельник Т.Н., Юрченко В.М., Давыдова И.М. Метастабильные состояния сегрегационного слоя примеси на свободной поверхности тонких пленок 106

Метлов Л.С., Гордей М.М., Яшарова Е.В. Метод определения температурной зависимости энергетических коэффициентов в системе Cu-Ag..... 109

Мирошниченко С.В. Усовершенствование процесса реверсивного выдавливания для создания градиента свойств в заготовках из алюминиевых сплавов..... 112

Непочатых Ю.И. Возбуждение магнитных автоколебаний в гадолинии и пленках со структурой граната..... 116

Николаенко Ю.М., Мухин А.Б., Мезин Н.И. Вид доменной структуры и сенсорные характеристики пленок железоиттриевого граната специальной формы в зависимости от толщины..... 119

Николаенко Ю.М., Эфрос Н.Б. Чувствительность поверхностной проводимости поликристаллического образца Ga_2O_3 к воздействию паров воды и летучих жидкостей 121

Оськин Е.Д., Никифоров Д.К. Моделирование теплового переноса и переноса носителей в тонких пленках GaAs при лазерной микрообработке..... 124

Посыпаев А.А., Гангало А.Н, Бурховецкий В.В., Брюханова И.И., Головань Г.Н., Прилипко С.Ю. Сравнение прочностных характеристик композитов Al_2O_3-Al полученных методами горячего и холодного изостатического прессования ... 127

Пыхтин А.А. Исследование влияния модификатора на тип упаковки частиц графита и электрофизические свойства ДНПКМ 130

Равичев Л.В., Ильина С.И., Быков В.И. Мультидисциплинарность как основа развития фундаментальных наук..... 133

Романов А.Л., Шашин Д.Е., Мороз А.В., Дьячков А.Д. Исследование чистоты поверхности подложек из стекла, очищенных различными способами..... 135

Савицкая Ю.А., Харламова К.И. Оптимизация параметров 3D-печати для повышения прочностных свойств изделий на основе полимерных композиционных материалов..... 138

Садовая И.В., Алехов Ю.А., Пересадченко А.Н., Сагдеева Ф.Н. Магнитный метод определения степени полноты протекания реакции синтеза интерметаллидов из мелкодисперсных порошков алюминия и никеля..... 141

Сирюк Ю.А., Безус А.В., Бондарь Е.Д., Кононенко В.В., Капшуков Р.А. Фазовые переходы в доменной структуре пленки феррита-граната 144

Соколов К.И., Юрченко В.М., Подрухин А.А., Гангало А.Н. Твердофазная установка для изучения физических свойств..... 148

Тарасов Д.П., Чиванов П.А. Высокотемпературное внутреннее трение в наногранулированных системах $Co_x(CaF_2)_{100-x}$..... 150

Тарасов Д.П., Чиванов П.А. Перемагничивание нанокомпозитов системы $CO_X(PZT)_{100-X}$..... 153

Токий Н.В. Трехкомпонентная модель однофазного гибрида субмикрокристаллической меди в приближении Ройсса 155

Трачук Э.М., Мороз А.В. Возможности применения мемристивных структур на основе тонких пленок оксида цинка, полученных методом магнетронного распыления 158

Туровская М.К., Прокопьева Т.М., Разумова Н.Г., Авраменко А.С., Михайлова Н.В. Мицеллярный катализ в реакциях нуклеофильного замещения с участием гидропероксид-, гипобромит-анионов и ацилсодержащих субстратов..... 161

Финохин В.И. Спектр шумов Баркгаузена в тонких магнитных пленках со случайно распределенными дефектами 164

Шалаев Р.В., Варюхин В.Н., Сироткин В.В., Костыря С.А. Получение, структура и магнитные свойства наноструктурных пленок Ni@C 167

Шемченко Е.И., Токий Н.В. Деформация стенки углеродной нанотрубки замещающими атомами азота 170

Якименко М.Н., Шевелёва А.В., Беличко Д.Р., Волкова Г.К., Малецкий А.В. Исследование физических свойств нанокерамики на основе ZrO_2 173

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Аналитическая химия

Аввакумова М.А., Ященко Н.Н. Разработка тест-систем для определения кислорода в воде 176

Добрыдин А.В., Шама М.А., Портянов М.О. Атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в почвах г. Донецка, загрязненных в результате боевых действий 179

Добрыдин А.В., Шама М.А., Портянов М.О. Определение валового содержания и подвижной формы бериллия в почвах в зоне артиллерийского обстрела 182

Дроздова Е.В., *Кучменко Т.А.* Новый мобильный «электронный нос» для оценки запаха и экологической безопасности при конструировании, производстве и эксплуатации инновационных полимерных материалов 185

Жданкина А.В., Кучменко Т.А., Менжулина Д.А. Детектирование ЛОС высокой концентрации в биопробе без разделения 188

Кучменко Т.А., *Хмелевская Т.Н.*, *Умарханов Р.У.* Направленное изменение сорбционных свойств квантовых точек CdS в хитозане по отношению к летучим соединениям 191

Левченко В.А., Шуба А.А. Особенности сорбции паров органических кислот и спиртов на тонких макромолекулярных пленках с добавлением неорганических солей 194

Нилова А.Б., Сазанов А.В., Фокина А.И. Определение суммы антиоксидантов экстракта ежовика гребенчатого потенциометрическим методом 197

Новикова Л.Б., Кучменко Т.А., Горелик А.Л. Возможности сенсорного анализатора выдоха кожи для мониторинга эффективности лечения детей транскраниальной микрополяризацией 200

Рокун А.Н., Алемасова А.С., Середа Н.А. Прямое определение ртути в микроэмульсиях нефтепродуктов 203

Узбеков Э.З., Прибытков А.В., Кучменко Т.А. Быстрая оценка качества трансформаторного масла по профилю летучих соединений 204

Хмелевская Т.Н., Кучменко Т.А. Климович А.А Возможность установления значимых патологий по выдоху кожи с применением электронного носа на разнородных квантовых точках 207

Щепина Н.Д., Алемасова А.С. Оптимизация подвижной фазы для разделения тетрациклина и его производных методом тонкослойной хроматографии 210

Биохимия и органическая химия

Бакирова Э.Р., Гарипова Л.Г., Сунаргулов А.Б., Кулиш Е.И. Оценка биоцидной активности материалов на основе полилактида, хитозана и лекарственного вещества 213

Дорошкевич В.С., Баранова О.В. Изучение селективности экстракции ионных пар в межфазно-каталитических процессах 215

Котенко А.А., Авраменко А.С., Полякова О.Ю., Михайлов В.А. Сорбционные и агрегационные свойства дигалогенидов бис-имидазолия 217

Кравченко Е.М., Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В., Курас М.М., Макурина О.В. Влияние биопрепаратов вэрва и вэрва-ель на пероксидазную активность 221

Лысенко Е.А., Крачковская А.В. Некаталитическое алкилирование 3-ацил-2-метилиндолов галогеналканами в присутствии LDA 223

Макурина О.В., Кравченко Е.М. Определение активности растительных пероксидаз с использованием стоп-реагента 225

Митрасов Ю.Н., Савинова Н.П., Лукичева Н.А., Афанасьева К.С. О взаимодействии сульфата гидроксиламмония с аддуктом γ-бутиролактона и пентахлорида фосфора 228

Тихоненкова Л.А. Влияние присутствия анальгетиков на активность липазы в ферментативных лекарственных препаратах 231

Харанеко О.И., Харанеко А.О. Синтез пирроло[1,2]диазепинов и пирроло[1,2]диазепинонов 233

Чарьяров А.В., Бахтин С.Г. Кинетика и механизм хромогенной реакции S_N2-типа в новой реакционной системе для определения эпоксидных соединений 236

Шелест В.С., Хилько С.Л. Поверхностно-активные свойства экстрактов этоксилированных гуминовых кислот 238

Неорганическая химия

Белоусова Е.Е., Хомутова Е.В. Яблочкова Н.В. Исследование взаимодействия пербората кальция и гидроксиапатита кальция в композиции медицинского назначения 241

Белоусова И.А., Прокопьева Т.М., Котенко А.А., Гайдаш Т.С. Роль солюбилизации реагентов и изменения полярности среды в мицеллярных эффектах ПАВ в реакциях щелочного гидролиза 244

Голубович В.С., Пасечник Л. В., Рубцова А.С., Бережная Т.С., Чебышев К.А. Гетеровалентные замещения в системе $La_5Mo_{3-x}Me_xO_{16}$, где Me – V, Nb 248

Журавлев С.В., Светлаков О.Ю., Шаповалов В.В. Получение оксида свинца для синтеза пьезокерамических материалов в реакции твердофазного обмена в системе $PbSO_4$–Na_2O_2 250

Кличова Ш.А., Возможности получения огнеупоров из местного каолина 253

Лопашинова Е.П., Годзишевская А.А., Курасова М.Н. Антиоксидантная способность платина- и палладийсодержащих хитозан-желатиновых плёнок 256

Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Волкова Г.К. Новые комплексы вольфрамофосфатоферратов с гексаметилентетрамином 259

Моряков В.В., Фидинчик Е.Ю., Шавшина А.Н., Журавлев С.В. Исследование возможности получения шпинелей 3-d металлов методом самораспространяющегося взаимодействия 262

Николаев А.А., Рябинкин Р.А. , Годзишевская А.А., Курасова М.Н. Исследование токсичности металлокомплексов хитозан-цинк 265

Семенкова Д.И. Солохо Д.С. Синтез и исследование сорбционных свойств магний-алюминиевого слоистого двойного гидроксида 268

Серховец А.А., Кара А.В., Берестовая А.А., Светлаков О.Ю., Боднарюк С., Получение алюмо-медной шпинели методом самораспространяющегося взаимодействия в тройной системе $CuSO_4$-$Al_2(SO_4)_3$-Na_2O_2 270

Смотраков В.Г., Еремкин В.В., Шептун И.Г. Получение перспективных электрострикционных материалов 273

Черепахина Е.С., Логачёв Д.А., Федяева А.А., Курасова М.Н. Исследование адсорбции красителей спектрофотометрическим методом на слоистых двойных гидроксидах Al-Zn 275

Яблочкова Н.В., Есипова Н.А. Изучение возможности замещения свинца щелочноземельными элементами (Ca и Sr) в структуре лакунарного апатита состава $Pb_8La_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ 278

Физическая химия

Будникова Е. А., Белая Н.И., Белый А.В. Водородные комплексы протокатеховой кислоты с моносахаридами в реакции с 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом 282

Верескун А.Д., Михальчук В.М., Лыга Р.И., Петренко Л.В., Радченко Д.Э., Чабак И.Е. Модифицирование свойств эпоксидных полимеров неорганическими нанонаполнителями с использованием золь-гель метода 285

Зубкова Ю.Н., Дорошкевич В.С., Пузик Г.А. Многоступенчатая технология извлечения из водной фазы органических красителей с применением буроугольных композиционных материалов 288

Ковалев Р.Ю. Перспективы применения низкотемпературного термоокисления для улучшения качеств связующего пека 290

Левит М.Л., Коржикова-Влах Е.Г. Амфифильные холестеринсодержащие наноносители для доставки терапевтических агентов 293

Лобачев В.Л., Безбожная Т.В., Любимова А.К. Роль ПАВ в окислении диэтилсульфида пероксидом водорода и его активированными формами 296

Макарова Р.А., Семенова Р.Г., Хилько С.Л. Этоксилированные гуминовые кислоты в растворах низших спиртов 299

Пересадченко А.Н., Алехов Ю.А., Афанасьев В.В., Шавшина А.Н., Аленин В.Г. Характер разрушения композитного магнитно-абразивного зерна 302

Семенова Р.Г., Макарова Р.А., Хилько С.Л., Рогатко М.И., Таперко Г.В. Некоторые свойства гиматомелановых кислот и солей гуминовых кислот в растворах спиртов 305

Студеникина Л.Н., Коленко И.В., Углова В.Е. Получение упаковочных материалов на основе термопластичного крахмала 308

Туровский Н.А., Туровская М.К., Чалая А.В. Образование и распад н-ассоциата CH_3OOH. Молекулярное моделирование 311

Шевкопляс В.Н., Семенова Р.Г., Макарова Р.А. Закономерности термодеструкция бурого угля с пластиком 313

Шевчук Н.О., Тюрина Т.Г., Крюк Т.В., Григорьев Е.С. Разработка гидрогелевых систем на основе полисахаридов для использования в косметологии 316

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

ДОНЕЦКИЕ ЧТЕНИЯ 2024: ОБРАЗОВАНИЕ, НАУКА, ИННОВАЦИИ, КУЛЬТУРА И ВЫЗОВЫ СОВРЕМЕННОСТИ

Материалы
IX Международной научной конференции,
15–17 октября 2024 г.,
г. Донецк

ТОМ 2
Физические, химические, технические и компьютерные науки
Часть 1

под общей редакцией проф. *С.В. Беспаловой*

Дизайн обложки	*А.Ю. Гурина*
Технические редакторы	*В.Г. Медведева, М.В. Фоменко*
Компьютерная верстка	*В.Г. Медведева*

Адрес оргкомитета:
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»,
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 283001, ДНР, РФ.
E-mail: *science.prorector@donnu.ru*
