

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
Кафедра физической химии**

**Санкт-Петербургское отделение Российского химического общества
им. Д.И. Менделеева**

**VII Межвузовский конкурс-конференция научных работ студентов
имени А.А. Яковкина
(с международным участием)**

**«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – ОСНОВА НОВЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ»**



Посвящается 158-летию А.А. Яковкина

Проводится в год 190-летия СПбГТИ(ТУ)

14 ноября 2018 года

Материалы конкурса-конференции

**Санкт-Петербург
2018**

Сборник тезисов VII Межвузовского конкурса-конференции научных работ студентов (с международным участием) «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А.А. Яковкина, 14 ноября 2018 года. - СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2018. – 103 с.

В сборнике опубликованы тезисы докладов участников VII Межвузовского конкурса-конференции научных работ студентов (с международным участием) «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А.А. Яковкина, состоявшегося 14 ноября 2018 года. Конкурс-конференция организован кафедрой физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) совместно с секцией физической и коллоидной химии Российского химического общества имени Д.И.Менделеева.

ISBN 978-5-905240-66-9

© Санкт-Петербургского государственного технологического
института (технического университета). 2018 г.

Жюри конкурса-конференции

Гусаров Виктор Владимирович, председатель жюри, СПбГТИ(ТУ), член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой физико-химического конструирования функциональных материалов

Столярова Валентина Леонидовна, сопредседатель жюри, СПбГУ, член-корреспондент РАН, профессор кафедры общей и неорганической химии

Тугова Екатерина Алексеевна, заместитель председателя жюри, ФТИ им. А.Ф.Иоффе, к.х.н., научный сотрудник лаборатории новых неорганических материалов

Альмяшева Оксана Владимировна, СПбГЭТУ, д.х.н., заведующий кафедрой физической химии «ЛЭТИ»

Бугров Александр Николаевич, ИВС РАН, к.х.н., н.с. лаборатории синтеза высокотермостойких полимеров

Виноходов Дмитрий Олегович, СПбГТИ(ТУ), д.б.н., доцент, заведующий кафедрой молекулярной биотехнологии

Данилович Дмитрий Петрович, СПбГТИ (ТУ), директор Инжинирингового центра

Дмитриева Ирина Борисовна, СПбГХФУ, д.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии

Зевацкий Юрий Эдуардович, АО «Новбытхим», д.х.н., профессор, генеральный директор

Зубрицкий Леонид Максимович, СПбГТИ(ТУ), к.х.н., доцент кафедры органической химии

Исаева Екатерина Игоревна, РГПУ им. А.И. Герцена, к.х.н., доцент кафедры неорганической химии

Кривошапкин Павел Васильевич, НИУ ИТМО, к.х.н., доцент, директор научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий;

Матузенок Михаил Юрьевич, СПбГТИ(ТУ), к.х.н., доцент кафедры физической химии

Попков Вадим Игоревич, СПбГТИ(ТУ), к.х.н., доцент кафедры физико-химического конструирования функциональных материалов

Проскурина Ольга Венедиктовна, СПбГТИ(ТУ), к.х.н., доцент кафедры физической химии

Раши Станислав Михайлович, СПбГТИ(ТУ), д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии органических красителей и фототропных соединений

Саркисян Зара Михайловна, СПбГПМУ Минздрава России, к.х.н., доц. и.о. зав. кафедрой общей и медицинской химии им. проф. В.В. Хорунжего

Чарыков Николай Александрович, СПбГТИ(ТУ), д.х.н., профессор кафедры физической химии

Черемисина Ольга Владимировна, НМСУ «Горный», д.т.н., заведующий кафедрой физической химии;

Черепкова Ирина Андреевна, СПбГТИ(ТУ), к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии

Организационный комитет конкурса-конференции

Гарабаджиу Александр Васильевич, председатель, СПбГТИ(ТУ), проректор по научной работе, д.х.н., профессор

Изотова Светлана Георгиевна, заместитель председателя, СПбГТИ(ТУ), заведующий кафедрой физической химии, к.х.н., доцент

Родинова Вероника Дмитриевна, ответственный секретарь, СПбГТИ(ТУ), ассистент

Свинолупова Александра Сергеевна, СПбГТИ(ТУ), аспирант

Изотова Екатерина Александровна, технический редактор, СПбГУ, магистрант

Лизандер Виктор Романович, СПбГТИ(ТУ), магистрант

Трофимук Андрей Дмитриевич, СПбГТИ(ТУ), магистрант

Соколова Екатерина Валерьевна, СПбГТИ(ТУ), магистрант

Кондрашкова Ирина Сергеевна, СПбГТИ(ТУ), магистрант

Еникеева Мария Олеговна, СПбГТИ(ТУ), магистрант

Тиханова Софья Михайловна, СПбГТИ(ТУ), бакалавр

АДРЕС: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: olymp.chem@technolog.edu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Жюри конкурса-конференции</i>	3
<i>Организационный комитет конкурса-конференции</i>	3
<i>А.А. Яковкин – выдающийся ученый, организатор науки и образования</i>	
<i>Проскурина О.В.</i>	10
<i>ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ</i>	16
<i>Геометрическое и электронное строение молекулы 4,5-диметил-оксазолидина</i>	
<i>Банников А.В., Оскорбин А.А.</i>	17
<i>Катализаторы окисления монооксида углерода</i>	
<i>Бочковский С.Л., Старкова С.Д., Лазаренко Д.А.</i>	18
<i>Синтез и исследование свойств частиц молекулярно-импринтированных белковыми соединениями</i>	
<i>Воднева А.М., Карасева Н.А.</i>	19
<i>Риформинг природного газа низкотемпературной плазмой</i>	
<i>Година Е.П., Субботин Д.И., Дронов С.В.</i>	21
<i>Термодинамика экстракции иттрия в системе $YCl_3 - NaCl - HCl - H_2O$ – моно-2-этилгексилвый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕНЕНР) – ТБФ – изопар-л</i>	
<i>Дорожко В.А., Афонин М.А.</i>	23
<i>Фазообразование в системе $BiPO_4-BiVO_4$</i>	
<i>Ермошина Л.Г., Проскурина О.В.</i>	26
<i>Получение нанокмполитов $SeO_2-Fe_2O_3$ и теплопроводящие свойства керамики на их основе</i>	
<i>Зверева В.В.</i>	27
<i>Формирование нанокристаллов TiO_2 в гидротермальных условиях</i>	
<i>Злобин В.В.</i>	29
<i>Антиоксидантные свойства фуллеренола-d</i>	
<i>Колмогоров Ф.С., Тюрин Д.П., Чарыков Н.А.</i>	31
<i>Синтез, механические и физико-химические свойства материалов на основе Bi_2WO_6</i>	
<i>Ломакин М.С.</i>	33
<i>Разработка связующих на основе продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата</i>	
<i>Мельникова О.А., Аликин М.Б., Панфилов Д.А.</i>	34
<i>Исследование свойств композиций полиакриламида методом дифференциальной сканирующей калориметрии</i>	
<i>Муравский А.А., Литосов Г.Э., Дворко И.М.</i>	36
<i>Синтез, свойства и применение гибридных материалов на основе углерода и наночастиц оксидов металлов</i>	
<i>Навроцкая А.Г., Кривошапкина Е.Ф., Перовский И.А., Кривошапкин П.В.</i>	38
<i>Синтез и свойства наночастиц оксида цинка</i>	
<i>Назарова А.М., Исаева Е.И.</i>	40
<i>Физико-химические принципы отбелики целлюлозы для химической переработки</i>	
<i>Орлова А.В., Липин В.А., Софронова Е.Д.</i>	43
<i>Геометрическое и электронное строение молекулы 3-метил-4-нитрофуросана по данным газовой электронографии и квантовой химии</i>	

Оскорбин А.А., Беляков А.В.	45
<i>Кристаллохимические аспекты образования твердых растворов титаната алюминия в диоксиде циркония</i>	
Теневич М.И., Фищев В.Н.	46
<i>Производство препарата Мельдоний, раствор для инъекций 100 мг/мл. Стадии: стерилизация, инспекция, упаковка и маркировка. Мощность: 1,5 млн упаковок/месяц</i>	
Федченко М.Г., Басевич А.В.	47
<i>Получение отвердителя эпоксидных смол путем реакции аминолита вторичного полиэтилентерефталата</i>	
Шаботина О.О., Аликин М.Б., Панфилов Д.А.	49
<i>Физико-химические свойства гелей карбопола</i>	
Васильева П.А., Дмитриева И.Б., Павлова Е.Ю.	50
<i>Цитотоксичность и связывание с белками производных фуллерена C₆₀ с L-лизинном и L-гидроксипролином</i>	
Мещеряков А.А., Семенов К.Н., Шаройко В.В.	52
<i>Термодинамическое изучение полигидроксифуллерена C₆₀(OH)₄₀</i>	
Подольский И.И., Семенов К.Н., Чарыков Н.А.	54
<i>Антиоксидантные свойства растворов производного C₆₀-Arg (C₆₀(C₆H₁₃N₄O₂)₈H₈)</i>	
Почкаева Е.И., Агеев С.В., Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Шаройко В.В.	57
<i>Гидротермальный и микроволновой синтез ортофосфатов редкоземельных металлов</i>	
Еникеева М.О.	60
<i>Квантово-химический расчет ИК спектров аминокислот. L-лизин</i>	
Аббас Р., Изотова С.Г.	62
<i>Физико-химические свойства водных растворов производного C₇₀-Thr (C₇₀(C₄H₉NO₃)₂)</i>	
Агеев С.В., Семенов К.Н., Чарыков Н.А.	64
<i>Синтез NiFe₂O₄ методом растворного горения</i>	
Азарцова В.В., Павлова Е.А.	67
<i>Открытые квантовые системы: поиск конечных стационарных состояний. Применение к электронам, атомам и молекулам</i>	
Изотова Е.А., Андрианов А.А., Иоффе М.В., Новиков О.О.	69
<i>ИК-спектроскопия твердых растворов на основе оксидов хрома и железа</i>	
Калимуллина Э.М., Изотова С.Г.	71
<i>Исследование реологических характеристик формовочных паст при получении экструдированного Al₂O₃ – носителя катализаторов</i>	
Куницына В.Д., Герасимова Н.Б., Пакина К.И.	73
<i>Разработка плазменно-дугового метода синтеза углеродных наноматериалов пиролизом углеводородного сырья</i>	
Лизандер В.Р., Попов С.Д., Летенко Д.Г.	75
<i>Контактная с измельченным стеклом вода как щелочной агент при водоочистке</i>	
Логинов С.В., Салахутдинова М.В.	77
<i>Влияние времени отжига на электрохимические характеристики анодов литий-ионных аккумуляторов, полученных высокотемпературным спеканием нанопорошка кремния</i>	
Ложкина Д.А., Астрова Е.В.	78

<i>Сравнение методов получения титаната висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$</i>	
<i>Лукьянчикова О.Р.</i>	80
<i>Аминометилирование симметричных диалкилмочевин формальдегидом и аминокислотами</i>	
<i>Маммери У.А., Чуйко А.В., Проскурина О.В., Рами С.М.</i>	82
<i>Возможные проблемы группового анализа полициклических ароматических углеводов</i>	
<i>Михаленков Н.Н., Князев А.С.</i>	83
<i>Особенности фазообразования в системе ортоферрит гадолиния – цирконат кальция</i>	
<i>Попадына А.О., Кириллова С.А.</i>	85
<i>Снижение горючести эпоксидно-новолачных пенопластов</i>	
<i>Рудницкая Ю.Р., Панфилов Д.А.</i>	87
<i>Получение носителей катализаторов с использованием молотого стекла</i>	
<i>Свечникова Ю.П.</i>	88
<i>Фазообразование в системе $Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - P_2O_5$</i>	
<i>Смирнов А.И., Проскурина О.В.</i>	89
<i>Криометрическое изучение бинарной системы C_{70}-Lys – H_2O</i>	
<i>Серебряков Е.Б., Подольский Н.Е., Семенов К.Н., Чарыков Н.А.</i>	91
<i>Жирно-кислотные соли кобальта и марганца как катализаторы и сиккативы</i>	
<i>Серова Е.Д.</i>	94
<i>Влияние свойств стеклянных микросфер на максимальный коэффициент заполнения объема</i>	
<i>Соколова Е.В.</i>	95
<i>Исследование взаимного влияния компонентов на фазообразование в системе Bi_2O_3-Fe_2O_3-V_2O_5</i>	
<i>Тимчук А.В., Проскурина О.В.</i>	97
<i>Кофейный жмых - сырье для производства черной</i>	
<i>Штилова Ю.Ю.</i>	100
<i>Авторский указатель</i>	101

<i>REPORT THESES</i>	16
<i>Geometry and electronic structure of 4,5-dimethyloxazolidine</i>	
<i>Bannikov A.V., Oskorbin A.A.</i>	17
<i>Catalyst for carbon monoxide oxidation</i>	
<i>Bochkovsky S.L., Starkova S.D., Lazarenko D.A.</i>	18
<i>Synthesis and properties of molecularly imprinted with protein compounds particles research</i>	
<i>Vodneva A.M., Karaseva N.A.</i>	19
<i>Reforming of natural gas by low-temperature plasma</i>	
<i>Godina E.P., Subbotin D.I., Dronov S.V.</i>	21
<i>Thermodynamics of yttrium solvent extraction in the system $YCl_3 - NaCl - HCl - H_2O - 2$-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (HEHEHP) – TBP – isopar-l</i>	
<i>Dorozhko V.A., Afonin M.A.</i>	23
<i>Phase formation in $BiPO_4$-$BiVO_4$ system</i>	
<i>Ermoshina L.G., Proskurina O.V.</i>	26
<i>Synthesis of CeO_2-Fe_2O_3 nanocomposites and thermal conductivity of ceramics based on it</i>	
<i>Zvereva V. V.</i>	27
<i>Formation of TiO_2 nanocrystals in hydrothermal conditions</i>	
<i>Zlobin V. V.</i>	29
<i>Antioxidant properties of fullereneol-d</i>	
<i>Kolmogorov F.S., Tyurin D.P., Charykov N.A.</i>	31
<i>Synthesis, mechanical and physicochemical properties of Bi_2WO_6-based materials</i>	
<i>Lomakin M.S.</i>	33
<i>Development of matrix based on degradation products recycled polyethyleneterephthalate</i>	
<i>Melnikova O.A., Alikin M.B., Panfilov D.A.</i>	34
<i>Research of polyacrylamide compositions properties by differential scanning calorimetry</i>	
<i>Muravsky A.A., Litosov G.E., Dvorko I.M.</i>	36
<i>Synthesis, properties and application of hybrid materials based on carbon and metal oxides nanoparticles</i>	
<i>Navrotskaya A.G., Krivoschapkina E.F., Perovsky I.A., Krivoschapkin P.V.</i>	38
<i>Synthesis and properties of zinc oxide nanoparticles</i>	
<i>Nazarova A.M., Isaeva E.I.</i>	40
<i>Physicochemical principles of cellulose bleaching for chemical treatment</i>	
<i>Orlova A.V., Lipin V.A., Sofronova E.D.</i>	43
<i>Geometry and electronic structure of 3-methyl-4-nitrofuroxane by gas electron diffraction and quantum chemical calculations</i>	
<i>Oskorbin A.A., Belyakov A.V.</i>	45
<i>Crystallochemical aspects of the formation of solid solutions of aluminum titanate in zirconium dioxide</i>	
<i>Tenevich M.I., Fishchev V.N.</i>	46
<i>Production of sterile meldonium injection dosage form 5 ml (10%). Stages: sterilization, inspection, packaging and labeling. Production capacity: 1.5 million packs / month</i>	

<i>Fedchenko M.G., Basevich A.V.</i>	47
<i>Condensation agent for epoxy resins by reaction aminolysis of recycled polyethyleneterephthalate synthesis</i>	
<i>Shabotina O.O., Alikin M.B., Panfilov D.A.</i>	49
<i>Physical and chemical properties of carbopol gels</i>	
<i>Vasileva P.A., Dmitrieva I.B., Pavlova E.U.</i>	50
<i>Cytotoxicity and protein-binding of the fullerene C₆₀ derivatives with L-lysine and L-hydroxyproline</i>	
<i>Meshcheriakov A.A., Semenov K.N., Sharoyko V.V.</i>	52
<i>Thermodynamics of C₆₀(OH)₄₀ polyhydroxyfullerene</i>	
<i>Podolsky I.I., Semenov K.N., Charykov N.A.</i>	54
<i>Antioxidant properties of C₆₀-Arg (C₆₀(C₆H₁₃N₄O₂)₈H₈) aqueous solutions</i>	
<i>Pochkaeva E.I., Ageev S.V., Semenov K.N., Charykov N.A., Sharoyko V.V.</i>	57
<i>Hydrothermal and microwave synthesis of rare-earth orthophosphates</i>	
<i>Enikeeva M.O.</i>	60
<i>Quantum-chemical calculation of the IR spectra of amino acids. L-lysine</i>	
<i>Abbas R., Izotova S.G.</i>	62
<i>Physicochemical properties of C₇₀-Thr (C₇₀(C₄H₉NO₃)₂) aqueous solutions</i>	
<i>Ageev S.V., Semenov K.N., Charykov N.A.</i>	64
<i>Solution combustion synthesis of NiFe₂O₄</i>	
<i>Azartsova V.V., Pavlova E.A.</i>	67
<i>Open quantum systems: seeking final stationary states. Application to electrons, atoms and molecules</i>	
<i>Izotova E.A., Andrianov A.A., Ioffe M.V., Novikov O.O.</i>	69
<i>IR-spectroscopy of chromium and iron oxides based solid solutions</i>	
<i>Kalimullina E.M., Izotova S.G.</i>	71
<i>Rheological characteristics of molding pastes in the preparation of extruded Al₂O₃ - catalyst carrier research</i>	
<i>Kunitsyna V.D., Gerasimova N.B, Pakina K.I.</i>	73
<i>Development of plasma-arc method for the synthesis of carbon nanomaterials by the pyrolysis of hydrocarbons</i>	
<i>Lizander V.R., Popov S.D., Letenko D.G.</i>	75
<i>Crushed glass water as an alkaline agent in water treatment</i>	
<i>Loginov S.V., Salakhutdinova M.V.</i>	77
<i>Influence of annealing time on the electrochemical characteristics of anodes of lithium-ion batteries obtained by high-temperature sintering of silicon nanopowder</i>	
<i>Lozhkina D. A., Astrova E. V.</i>	78
<i>Comparison of the methods of synthesis bismuth titanate Bi₄Ti₃O₁₂</i>	
<i>Lukyanchikova O.R.</i>	80
<i>Aminomethylation of symmetric dialkylureas with formaldehyde and simplest amino acids</i>	
<i>Mammeri O.A., Chuyko A.V., Proskurina O.V., Ramsh S.M.</i>	82
<i>Possible problems of group analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons</i>	
<i>Mikhalenkov N. N., Knyazev A. S.</i>	83
<i>Features of phase formation in GdFeO₃ - CaZrO₃ system</i>	

<i>Popadina A.O., Kirillova S.A.</i>	85
<i>Decrease of combustibility of epoxy novolac styrofoam</i>	
<i>Rudnitskaya Y.R., Panfilov D.A.</i>	87
<i>Production of catalyst carriers with the use of ground glass</i>	
<i>Svechnikova Y.P.</i>	88
<i>Phase formation in the system $Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - P_2O_5$</i>	
<i>Smirnov A.I., Proskurina O.V.</i>	89
<i>Cryometric research of binary system C_{70}-Lys - H_2O</i>	
<i>Serebryakov E.B., Podolsky N.E., Semenov K.N., Charykov N.A.</i>	91
<i>Fatty-acid salts of cobalt and manganese as catalysts and siccatives</i>	
<i>Serova E.D.</i>	94
<i>Influence of the properties of glass microspheres on the maximum fill coefficient of the volume</i>	
<i>Sokolova E.V.</i>	95
<i>Research of mutual influence of components on phase formation in Bi_2O_3-Fe_2O_3-V_2O_5 system</i>	
<i>Timchuk A.V., Proskurina O.V.</i>	97
<i>Coffee cake - raw materials for the production of black</i>	
<i>Shipilova Y.Y.</i>	100

А.А. Яковкин – выдающийся ученый, организатор науки и образования

Проскурина О.В.

СПбГТИ(ТУ), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

эл. почта: proskurinaov@mail.ru

Александр Александрович Яковкин - один из крупнейших химиков нашей страны конца XIX – первой трети XX века. Его имя неразрывно связано с развитием отечественной прикладной химии и созданием алюминиевой промышленности в России.



А.А.Яковкин родился 13 ноября 1860 года в глухом селе Верх-Иньва Соликамского уезда Пермской губернии в семье дьякона Александра Алексеевича Яковкина. Он был шестым ребенком в семье и первоначальное образование в Соликамском уездном училище мог получить только потому, что какой-то неизвестный благодетель вносил в училище плату: 3 рубля в месяц. Человеку той среды, к которой принадлежал Яковкин, получить образование было чрезвычайно трудно. Огромная воля к учению, настойчивость, трудолюбие и блестящие способности привели к тому, что в 1880 году он сдал экстерном экзамен на аттестат зрелости при Пермской гимназии и поступил в

Московский университет на отделение естественных наук физико-математического факультета.

Еще в университете, на последних курсах А.А.Яковкин выполнил свои первые научно-исследовательские работы. Одна из них касалась исследования природного астраханита, другая, выполненная под руководством Владимира Васильевича Марковникова, была посвящена исследованию октонафтена Кавказской нефти. Эти студенческие работы А.А.Яковкина были опубликованы в 1884 г. в Журнале Русского физико-химического общества. В этом же году он окончил университет.

А.А.Марковников, заметивший талантливую ученика, предполагал оставить его при университете. Однако связь 24-летнего А.А. Яковкина с революционными организациями сделала недоступной для него на несколько лет государственную службу, и он должен был ряд лет работать на частных предприятиях. В течение шести лет он работал сначала химиком, потом колористом на ситценабивных фабриках Иваново-Воскресенской губернии.

Однако стремление к научной деятельности заставило Александра Александровича скопить некоторые средства и оставить в 1890 году хорошо оплачиваемую работу на фабрике. Он возвратился в Московский университет сверхштатным лаборантом в лабораторию аналитической и органической химии, руководимую профессором В.В.Марковниковым, «без содержания от казны», то есть без оплаты.

Через 2 года, в 1892 году А.А.Яковкин сдал экзамен на магистра химии и в качестве приват-доцента начал свою педагогическую деятельность с чтения лекций по спецкурсу химии красящих веществ. Одновременно до 1896 года он заведовал химической лабораторией, которую организовал при московском Обществе содействия мануфактурной промышленности. Здесь им было выполнено несколько исследований, в частности, связанных со сточными водами фабрик, которые загрязняли Москву-реку, и методами определения качества индиго.

Летом 1893 года Александр Александрович был направлен за границу для ознакомления с работой химических лабораторий Германии и других стран.

Продолжая работать в области технической и аналитической химии, А.А.Яковкин все больше интересовался вопросами общей и физической химии, в частности, диссоциацией в водных растворах. Приступая к изучению этого, в то время еще не вполне ясного явления, он решил использовать для его исследования новый метод межфазного распределения. Изучая распределение иода между водой и органическими жидкостями, А.А.Яковкин установил факт существования в водных растворах полигалоидных соединений, в частности, трехиодистых. Он пришел к выводу, что к растворам можно применить количественные законы диссоциации, и что осмотическое давление является результатом обратимого химического взаимодействия растворенных веществ с растворителем. Результаты этих работ были опубликованы в ряде статей в Журнале Русского химического общества, в немецком журнале физической химии, в Известиях Петербургского Технологического института, в Ученых записках Московского университета, и послужили темой магистерской диссертации, защищенной в 1895 году в Московском университете. Тема его магистерской диссертации: «Распределение веществ между двумя растворителями в применении к изучению явлений химической статики». А.А.Яковкин был первым русским химиком, применившим правило фаз Гиббса при трактовке экспериментальных данных.

В 1896 году А.А.Яковкин совместно с Дмитрием Петровичем Коноваловым принял участие в экспертизе химических экспериментов и в организации испытательной станции на Всероссийской выставке в Нижнем Новгороде.

К этому времени Александр Александрович стал уже настолько известен в научном мире, что был избран на место ушедшего в 1896 году из Санкт-Петербургского Технологического института академика Ф.Ф.Бейльштейна сначала на должность адъюнкт-профессора, а с 1899 года – ординарного профессора.

А.А.Яковкин заведовал кафедрой общей химии, впоследствии неорганической химии в течении 37 лет – с 1899 по 1936 год. У Александра Александровича были весьма славные предшественники: перед ним этой кафедрой заведовал профессор Михаил Дмитриевич Львов. Перед профессором Львовым 30 лет заведовал кафедрой Федор Федорович Бейльштейн, а до него – Дмитрий Иванович Менделеев. Можно добавить, что первым организатором химической лаборатории в институте был Герман Иванович Гесс.

Здесь, в Санкт-Петербургском Технологическом институте, А.А.Яковкин проработал 40 лет, до самой кончины, заведую кафедрой общей химии и будучи деканом химического факультета, именно здесь он превратился в крупного ученого и педагога.

В первые же годы своего пребывания в Технологическом институте Александр Александрович провел обширное исследование с целью проверки теории электролитической диссоциации. Для этого он изучил распределение галогенов – хлора и брома – между водой и некоторыми другими растворителями, исследовал растворимость гидрата хлора путем измерения электропроводности и криоскопическим методом, измерил давление хлора над растворами и выполнил ряд других физико-химических измерений.

Результатом этих измерений явилось открытие явления гидролиза хлора в водном растворе с образованием хлорноватистой и соляной кислот.

Следует отметить, что в конце 90-х годов XIX века мало кто из русских химиков применял физико-химические методы исследования и придавал им должное значение. Это всестороннее и очень глубокое исследование наглядно продемонстрировало всю ценность физико-химических методов и сделало имя А.А.Яковкина всемирно известным. Такие физики и химики, как Льюис, Кендал, Фёрстер и другие дали этой работе очень высокую оценку.

В то время правильность теории электролитической диссоциации многими оспаривалась. Работы А.А.Яковкина, и особенно его выдающаяся работа «О гидролизе хлора», сделали очень многое для подтверждения этой теории. А.А.Яковкину удалось разрешить вопрос, изучавшийся безрезультатно многими химиками – Гей-Люссаком, Габером, Балларом и другими – вопрос о состоянии хлора в водном растворе.

Эта работа «О гидролизе хлора» явилась докторской диссертацией Александра Александровича, которую он защитил в 1899 году в Московском университете, а позднее, в 1925 году, явилась основанием, наряду с другими его работами, для избрания его членом-корреспондентом Академии наук СССР. Эта работа, бесспорно и всеми признанная классической, благотворно повлияла и на дальнейшее развитие учения о растворах, и послужила для выявления рациональных основ промышленной практики, в частности, процессов хлорного беления в бумажной и текстильной промышленности, процессов очистки воды и других.

Одновременно с работой в Технологическом институте, А.А.Яковкин с 1898 по 1918 годы был профессором химии на Высших женских (Бестужевских) курсах, а потом, до 1924 года – профессором Университета, куда влились эти курсы.

А.А.Яковкин был представителем России на международных конгрессах по прикладной химии в Берлине в 1903 году и в Риме – в 1906 году. Он дважды являлся членом комиссии по пересмотру таможенных договоров с Германией. В 1914 году под руководством А.А.Яковкина велись работы по взрывчатым и отравляющим веществам в Химическом комитете при Главном артиллерийском управлении российской армии. А.А.Яковкин участвовал также в работе Военно-химического комитета при Русском физико-химическом обществе, в Комиссии по связанному азоту, по производству сахарина и других.

Таким образом, Александр Александрович, будучи крупным ученым, не замыкался в своей лаборатории, а отдавал много сил и энергии общественной и государственной деятельности. А.А.Яковкин с 1888 года был активным деятелем Русского физико-химического общества и неоднократно избирался его президентом (1912, 1914, 1915, 1917-1920 гг.) и председателем Химического отделения.

С 1901 года А.А.Яковкин работал в Комитете по техническим делам, который после революции был преобразован в Комитет по делам изобретений, сначала экспертом, затем председателем химической секции этого Комитета. Он проработал в этом Комитете больше 30 лет. Он был одним из выдающихся знатоков патентного дела, химической технологии вообще и особенно технологии неорганических веществ, в области которой был постоянным и наиболее авторитетным экспертом. За время своей деятельности в Комитете он создал целую школу экспертизы и сам представил несколько тысяч докладов, каждый из которых по существу являлся небольшой, а иногда и значительной научно-литературной работой.

Значительным этапом в жизни и деятельности А.А.Яковкина явилось участие в организации Российского института прикладной химии, ныне ГИПХа, где он в 1919 году заведовал отделом минеральных удобрений, в 1920 году – отделом неорганической химии, некоторое время был заместителем директора по научной части. Здесь под его руководством разрабатывались важные задачи, стоявшие перед отечественной химической промышленностью. Главным его достижением была разработка способа получения глинозема из Тихвинских бокситов. Этим было положено начало отечественной алюминиевой промышленности.

Дело в том, что в годы первой мировой войны у нас не было своего алюминия. Между тем война требовала огромные количества этого металла. В конце войны появились самолеты из алюминия. Были затрачены огромные средства для покупки алюминия в других странах, в частности, в Швеции. Беда заключалась в том, что у нас не было своего сырья. И вот в 1916 году появились сведения, что в Петроградской области в Тихвинском уезде обнаружилось месторождение бокситов.

А.А.Яковкин начал заниматься этим сырьем – красной глиной – в Институте прикладной химии. Некоторые осложнения возникли в силу следующих обстоятельств. Услышав о том, что у нас появилось алюминиевое сырье, американцы решили взять концессию. Они выехали на это месторождение, после чего выступили с резко отрицательным заявлением о том, что из такого сырья ничего получить нельзя. Дело осложнялось тем, что в те годы (1919-1922гг.) было чрезвычайно сложно достать какую-то литературу из-за границы. У нас

же не было никаких мало-мальски приемлемых работ в этом направлении. И вот тогда сказались подготовленность, эрудиция и интуиция А.А.Яковкина, который нашел правильное решение. Надо сказать, что несколько человек вели работу в различных направлениях. В результате было доказано, что получить из этого сырья чистую окись алюминия можно путем спекания бокситов с содой и известняком. Но одно дело показать способ, а другое дело – довести до промышленного производства. И тут пришлось столкнуться с трудностями. Ссылались на то, что у американцев ничего не получилось, значит и у нас ничего не получится. Да еще если учесть бывшее тогда недоверие к интеллигенции, станет совершенно понятным, как чрезвычайно трудно было довести дело до конца. Наконец, 14 мая 1932 года был получен первый алюминий на Волховском алюминиевом заводе.

Выдающиеся работы в области теории растворов, многие физико-химические исследования, в частности, явления осмотического давления, открытие гидролиза хлора, работы по получению окиси алюминия, по обезвоживанию мирабилита, работы по получению цианистых соединений из атмосферного азота, по синтезу мочевины, по переработке фосфоритов в удобрения, по получению хлористого бария и многие другие заслуженно превратили А.А.Яковкина в крупнейшего химика-исследователя нашей страны.

Под руководством А.А.Яковкина в Технологическом институте и Государственном институте прикладной химии (ГИПХ) выполнялось много исследовательских работ студентами, аспирантами и сотрудниками института. Однако, Александр Александрович, имевший, конечно, все авторские права на них, но отличавшийся необыкновенной скромностью, неприязнительностью и щепетильностью, всегда предоставлял своим ученикам печатать эти работы от их собственного имени.

Еще в 1907 году А.А.Яковкиным была издана книга «Основные законы и понятия химии», переработанная во втором издании в 1923 году и являющаяся квинтэссенцией теоретической химии. На этом прекрасном руководстве воспитался целый ряд поколений студентов, обязанных ему точным и глубоким знанием основ химии.

Венцом педагогической и научной работы А.А.Яковкина является его «Учебник общей химии», появившийся первым изданием в 1931-1933 гг. и уже в 1935 году вышедший вторым изданием. Как видно из даты, учебник этот издан Александром Александровичем лишь на 35 году его профессорской деятельности по общей химии. Только под конец жизни он счел себя достаточно подготовленным и вооруженным для этого большого труда, на окончательное оформление которого у него ушло 3 года. Величайшая добросовестность отмечает не только «Учебник общей химии», но и все другие публикации А.А.Яковкина. Их не так много, зато каждое его сообщение является законченной многогранной монографией по разбираемому вопросу, тщательно продуманной и сделанной.

В 1925 году А.А. Яковкин был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР. В 1928 году, в связи со столетием Технологического института, ему одному из первых ученых было присвоено почетное звание заслуженного деятеля науки, и он был награжден орденом Трудового Красного Знамени.

Величайшая скромность Александра Александровича делала его на первый взгляд незаметным. Но еще Д.И.Менделеев сумел разглядеть в скромном труженике настоящий самородок. Дмитрий Иванович отзывался о А.А.Яковкине еще в первый период его работы, как об одном из талантливейших российских химиков. И химическая общественность, и государство сумели оценить его. Как писал Александр Евгеньевич Порай-Кошиц, в декабре 1936 года ему было обеспечено избрание почетным членом Академии Наук СССР. К несчастью, Александру Александровичу не суждено было дожить до этого избрания. Он умер 22 ноября 1936 года.

А.А.Яковкин очень многое сделал для реформирования образования, как в Санкт-Петербургском Технологическом институте, так и в других университетах России. Он был инициатором полного отделения химического факультета от механического, выделения

специализации по крупным отраслям химической технологии, введения экспериментальных дипломных работ студентов наряду с проектами. Он с 1906 года являлся бессменным председателем Государственной квалификационной комиссии, выпустившей более 1000 инженеров химиков-технологов.

В течение более 30 лет, с 1913 года А.А.Яковкин являлся бессменным деканом химического факультета нашего института.

За 40 лет своей педагогической деятельности в Технологическом институте А.А.Яковкин поднял на высокий уровень требования к студенту-технологу. Он был реформатором процесса обучения химии в нашем институте. Когда А.А.Яковкин пришел к руководству кафедрой в 1899 году, в институте была вообще только одна химия – общая. Потом начался процесс почкования. Сначала отделилась органическая химия, потом физическая химия, и, наконец, аналитическая химия. Сам Александр Александрович руководил кафедрой неорганической химии. А.А.Яковкин всячески содействовал дальнейшему укреплению всех этих кафедр.

В 1899 году после смерти Михаила Дмитриевича Львова А.А.Яковкин начал заведовать химической лабораторией нашего института. В этом же году в построенном здании Химической Лаборатории (Менделеевский корпус) им была основана Лаборатория физической химии, от которой берет свое начало кафедра физической химии технологического института.

Александр Александрович заведовал Лабораторией физической химии до 1907 года, после чего она перешла в заведование Владимира Яковлевича Курбатова. Еще в 1897 году А.А.Яковкин начинает читать факультативный курс физической химии, включая электрохимию. Важность и содержание этого предмета ученый подробно обсуждает в статье «Задачи физической химии», опубликованной им в 1899 году в Известиях Технологического института.

Еще в 1903 году выходит литографическое издание конспекта лекций «Физическая химия и электрохимия» А.А.Яковкина, в 1904 году – конспект лекций «Физическая химия».

А.А.Яковкин был выдающимся педагогом, прекрасным лектором. На его лекциях по общей химии большая химическая аудитория всегда была заполнена. Приходили посторонние – инженеры с предприятий, так как его лекции всегда были насыщены свежими научными сведениями и новостями техники.

Лекции он читал мастерски – было удовольствием их слушать, как вспоминают его бывшие студенты. Лекции были всегда очень содержательны, систематичны и занимательны. Кроме того они были очень хорошо организованы – сопровождалась экспериментами, которые выполнялись ассистентом, причем столь синхронно с речью лектора, что Александр Александрович, не поворачивая головы и не глядя на приборы, жестом указывал в нужную сторону, и именно в этот момент там происходило то, о чем он говорил.

А.А.Яковкин был очень требовательным, но и вполне справедливым экзаменатором. К сдаче предварительного экзамена студенты готовились по несколько месяцев, так как профессор требовал не только умения «химически мыслить», но и знания обширного материала. Но зато сдавший этот экзамен по справедливости считался уже химиком. Учебные программы в то время были составлены не так, как сейчас. Студенты сначала должны были пройти весь качественный и количественный анализ, всю общую химию, в том числе органическую. И только в конце пребывания в Институте они имели право сдавать экзамен по неорганической химии и готовились к нему совершенно особенно, очень серьезно. По воспоминаниям профессора А.И.Августинника А.А.Яковкин требовал на экзамене не только знаний в пределах тех сведений, которые излагались на лекциях и которые можно найти в ряде учебников химии. Он не удовлетворялся знаниями только в пределах программы. Для получения «пятерки» нужно было знать и патентную литературу. Студенты рылись в справочниках, находили самые неожиданные реакции, сами их анализировали. И это приносило им большую пользу. А.А.Яковкин вырастил целую плеяду

великолепных химиков, умеющих сразу после окончания института войти в сущность дела, где бы они ни работали по своей специальности.

А.А.Яковкин знал несколько иностранных языков и свободно читал техническую и научную литературу на иностранных языках, что очень помогало ему в работе. Он очень интересовался русской историей, знал ее как настоящий специалист, обладал исключительной памятью.

Несмотря на его строгость и внешнюю суровость, студенты любили и уважали этого замечательного ученого, педагога и человека.



Цели конкурса-конференции

Согласно § 1 устава Русского физико-химического общества, председателем которого был знаменитый ученый Александр Александрович Яковкин, оно было создано: «...с целью содействовать успехам всех частей химии и распространять химические знания».

25 ноября 2017 года исполняется 157 лет со дня рождения Александра Александровича Яковкина основателя кафедры физической химии Санкт Петербургского технологического института, выдающегося ученого члена корреспондента АН СССР. В рамках поддержания традиций, заложенных ее основателем, кафедра физической химии СПбГТИ (ТУ) проводит очередной VI Межвузовский конкурс-конференцию научных работ студентов (с международным участием) «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени профессора А.А. Яковкина.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Геометрическое и электронное строение молекулы 4,5-диметил-оксазолидина

Банников А.В., Оскорбин А.А.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект 26

эл. почта: *oskorbin-a@mail.ru*

Geometry and electronic structure of 4,5-dimethyloxazolidine

Bannikov A.V., Oskorbin A.A

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

С конца 50-х годов XIX начали активно изучать соединения, содержащие оксазолидин-4,5-дионовый цикл. Обнаружилось, что данный класс соединений проявляет биологически-активных соединений. Соединения, содержащие оксазолидин-4,5-дионовый цикл используются в производстве противосудорожных препаратов, противозипилептических средств и при лечении заболеваний центральной нервной системы.

В данной работе мы исследовали молекулу 4,5-диметил-оксазолидина методами квантовой химии. Нами была рассчитана геометрия молекулы методами B3LYP и MP2 в базисах 6-31G, 6-31G+, 6-31G++, 6-311G+, 6-311G++, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ. Было обнаружено, что связь C1-C2 значительно увеличена по сравнению со стандартной связью C(sp²)-C(sp²). Это удлинение, которое ранее объяснялось электростатическим отталкиванием атомов кислорода, было проанализировано при помощи теории естественных связывающих орбиталей (NBO) и теории атомов в молекулах (AIM). Электронное строение для анализа бралось из расчета B3LYP/aug-cc-pVTZ. По данным значений энергий донорно-акцепторного взаимодействия, длин связей, порядков связей, характеристик критических точек связей можно сделать вывод, что это удлинение связи связано также сверхсопряжением неподеленных электронных пар атомов кислорода с разрыхляющей орбиталью связи C1-C2. Удаление данных типов взаимодействий путем удаления элементов матрицы Фока приводит к сокращению длины связи C1-C2 вплоть до стандартных значений C(sp²)-C(sp²).

Катализаторы окисления монооксида углерода

Бочковский С.Л., Старкова С.Д., Лазаренко Д.А.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: huvest@mail.ru

Catalyst for carbon monoxide oxidation

Bochkovsky S.L., Starkova S.D., Lazarenko D.A.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Одной из наиболее актуальных проблем, стоящей перед прикладной химией, является защита окружающей среды. Самым опасным загрязнителем воздуха является угарный газ. Единственным перспективным методом его обезвреживания остается использование термokatалитического метода окисления CO на гетерогенных катализаторах.

Серьезной проблемой в поиске новых каталитических систем является замена драгметаллов на более дешевые с сопоставимой стабильностью и активностью.

Перспективными заменителями катализаторов с металлами платиновой группы являются оксиды Cu, Co, Zn на носителях из Al_2O_3 , CeO_2 или ZrO_2 . Они недороги в производстве и показывают схожую активность и селективность.

В качестве исходных веществ использовали $\gamma-Al_2O_3$ с ПБ (пластификатор) и $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (ч), $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (ч), $Zn(CH_3COO)_2$ (ч).

Образцы катализаторов готовили методом смешения и гидротермального синтеза. Гидротермальный синтез проводили без предварительной обработки исходных веществ в течение 4 часов при температуре $150^\circ C$ и давлении 15 атм. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода. Для процесса смешения готовили суспензию из $\gamma-Al_2O_3$ с ПБ в которую в дальнейшем вносили расчетное количество ацетата металла. Далее с помощью матриц получали гранулы диаметром 3 мм. Температурную обработку образцов осуществляли в муфельной печи при $500^\circ C$ в течение 2 часов. Соотношения исходных веществ для разных методов были одинаковы, а именно 80 масс. % $\gamma-Al_2O_3$, 10 масс. % ПБ и 10 масс. % металла в виде ацетата.

В установке окисления CO были испытаны образцы с Cu и Co, приготовленные методом гидротермального синтеза. Результаты показаны на рисунке 1.

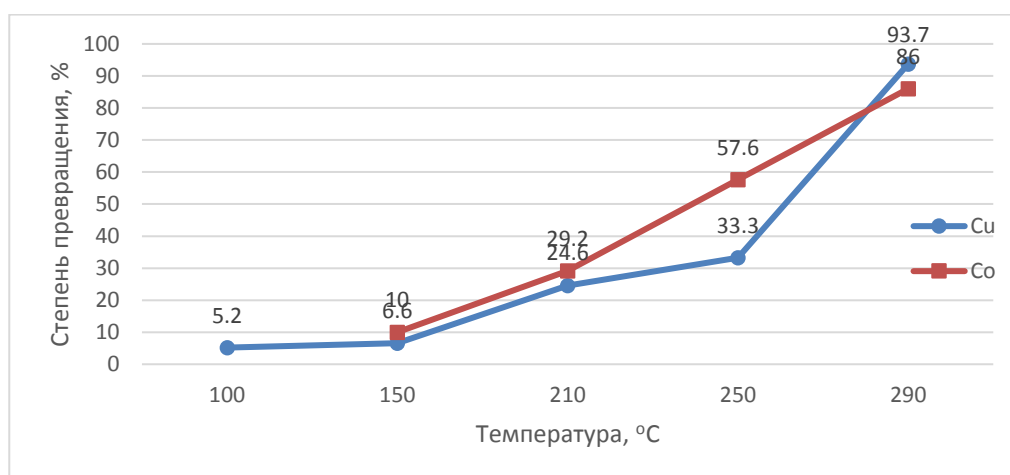


Рис. 1. Активность образцов катализаторов в процессе окисления CO

На графике видно, что у катализатора с Cu более низкая температура зажигания и шире рабочий диапазон, поэтому его использование более предпочтительно в процессе окисления CO.

Синтез и исследование свойств частиц молекулярно-импринтированных белковыми соединениями

Воднева А.М.¹, Карасева Н.А.²

¹ СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект 26

² ЛГТУ, Липецк, 398600, Московская 30

эл. почта: *anvodneva@gmail.com*

Synthesis and properties of molecularly imprinted with protein compounds particles research

Vodneva A.M.¹, Karaseva N.A.²

¹ Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

² Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russia

Молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) представляют собой частицы или покрытия, способные распознавать и повторно связывать молекулы выбранного соединения (темплата). Особенностью данных полимеров является наличие в их структуре трехмерных отпечатков соединений, применяемых в качестве темплата в процессе синтеза. Из-за высокой стабильности, длительности хранения и низкой стоимости МИПы представляют собой улучшенные искусственные аналоги биологических антител и применяются в химических и биосенсорах, иммунном анализе, в хроматографических методах в качестве сорбента, в твердофазной экстракции, в химическом катализе и др [1]. Особый интерес представляют собой частицы молекулярно-импринтированных полимеров типа core-shell (ядро-оболочка). За счет наличия ядра и оболочки в данных частицах возможно влиять на свойства и характеристики самих МИПов изменяя их структурные составляющие.

МИПы могут быть получены как для низкомолекулярных, так и для высокомолекулярных соединений. Однако, импринтинг объемных полимерных структур является затруднительным. Основными проблемами, связанными с импринтингом высокомолекулярных соединений (ВМС), являются крупные размеры молекулы, возможность изменения конформации ВМС в процессе получения МИП, наличие различных функциональных групп. Поэтому, получение отпечатков ВМС в структуре МИП перспективно для дальнейших исследований.

В настоящей работе проведено исследование сорбционных свойств и механизмов кинетики частиц типа core-shell молекулярно-импринтированных миоглобином. В качестве материала ядра использовались золотые нанозвезды; оксид кремния; магнитные наночастицы. Материалом оболочки служил полимерный слой на основе полидопамина, темплатом выступал миоглобин. Впервые осуществлен синтез молекулярно-импринтированных частиц типа core-shell с магнитным ядром и отпечатками миоглобина; выбраны оптимальные условия синтеза данных частиц. Исследованный метод синтеза и изученные свойства частиц могут быть в дальнейшем использованы для последующего применения МИП в различных методах анализа. Синтезированные частицы МИП миоглобина имеют высокий потенциал для их применения в методах клинической диагностики сердечно-сосудистых заболеваний, в частности, диагностики инфаркта миокарда.

Литература

[1] Гендриксон, О.Д. Молекулярно-импринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе / О.Д. Гендриксон А.В. Жердев Б.Б. Дзантиев // Успехи биологической химии. - 2006. - т. 46. - С 149–192.

Риформинг природного газа низкотемпературной плазмой

Година Е.П.¹, Субботин Д.И.^{1,2}, Дронов С.В.¹

¹СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект 26

²Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Санкт-Петербург, 191186, Дворцовая, 18

эл. почта: godina-ekaterina@mail.ru

Reforming of natural gas by low-temperature plasma

Godina E.P.¹, Subbotin D.I.^{1,2}, Dronov S.V.¹

¹Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

²Institute for Electrophysics and Electric Power of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

Существует множество источников получения водорода: природный газ, каменный уголь, биомасса и вода. Основным источником его получения является природный газ. Паровой каталитический риформинг и парциальное окисление природного газа вносят наибольший вклад в промышленное производство водорода. В большинстве случаев для протекания химического процесса необходимо подводить тепловую энергию. Одним из таких способов является использование электрических разрядов.

В ходе различных экспериментальных исследований были получены данные для различных типов разрядов (коронный разряд, диэлектрический барьерный разряд и скользящая дуга). Наиболее низкая производительность отмечается у диэлектрического барьерного разряда - $3,6 \cdot 10^{-3}$ г/с при степени превращения метана до 64,3 %. Конверсия метана при применении коронного разряда составляет 62,4 % однако применение его на практике так же ограничено низкой производительностью ($1,2 \cdot 10^{-3}$ г/с). В случае применения электрических дуг производительность увеличивается от скользящей дуги (0,03 г/с) до электродуговых плазмотронов (до 3,5 г/с).

В докладе рассматривались такие экспериментальные методы, плазменный риформинг метана, где в качестве плазмы использовались смесь углекислого газа с водородом, углекислый газ и воздух. Для получения плазмы применялся высоковольтный плазмотрон переменного тока мощностью до 160 кВт [1]. В таблице представлены результаты экспериментов плазменного риформинга природного газа различными окислителями.

Таблица – Результаты экспериментов плазменного риформинга природного газа.

Параметр		CO ₂ – H ₂ O риформинг	CO ₂ риформинг	Воздушный риформинг
Состав синтез-газа, % об.	CH ₄	0.48	0.54	0.05
	H ₂	67.06	49.97	39.81
	CO ₂	0.38	1.25	0.35
	CO	32.09	48.24	18.29
	N ₂	0	0	40.85
	Ar	0	0	0.65
Удельное потребление энергии, кВт*ч/м ³	CH ₄	37.5	41.9	71.3
	H ₂	104.7	164.2	265.3
Степень конверсии метана, %		90.8	99.8	100
Селективность по H ₂ , %		98	99.5	100

Как можно видеть из таблицы, в этом случае достигается очень высокая степень превращения метана и селективность по водороду. Можно предположить, что риформинг природного газа низкотемпературной плазмой, найдет широкое применение в промышленности.

Литература

[1] Rutberg Ph.G., Kuznetsov V.A., Popov V.E. Popov S.D., Surov A.V., Subbotin D.I., Bratsev A.N., Conversion of methane by $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ plasma, Applied Energy, Vol. 148, P. 159-168, 2015

Термодинамика экстракции иттрия в системе $YCl_3 - NaCl - HCl - H_2O -$ моно-2-этилгексилловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕНЕНР) – ТБФ – изопар-л

Дорожко В.А., Афонин М.А.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: dorozhko.ti@gmail.com

Thermodynamics of yttrium solvent extraction in the system $YCl_3 - NaCl - HCl - H_2O -$ 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (НЕНЕНР) – ТВР – isopar-l

Dorozhko V.A., Afonin M.A.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Исходный раствор хлорида иттрия готовили растворением иттрия карбоната гидрата $Y_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$, 99,95 % масс. РЗМ фирмы «LANHIT» в концентрированной хлороводородной кислоте (ХЧ). Экстрагент (Shanghai Fopol Chem-Tech Industry Co, Китай. НЕНЕНР, растворяли в изопар-л (Exxon Mobil, США. Изопарафин фракции $C_{11} - C_{13}$), переводили в натриевую форму с содержанием натрия 40-45% контактированием с раствором NaOH в насыщенном по NaCl водном растворе. Экстракцию и реэкстракцию проводили в течение 30 минут на орбитальном шейкере при соотношении О:В = 1 при температуре 20 °С. Реэкстракцию проводили 6М раствором хлороводородной кислоты. Концентрацию иттрия в исходных растворах, рафинатах и реэкстрактах определяли комплексонометрически с ксиленоловым оранжевым. Концентрацию фосфора и натрия в органической фазе определяли на приборе ICPE 9000 Shimadzu. Концентрацию НЕНЕНР в экстрагенте рассчитывали с учетом изменения плотности органической фазы при экстракции. Всего получено 56 значений коэффициентов распределения иттрия при различных составах исходных водной и органической фаз.

Создана новая термодинамическая модель экстракции иттрия в системе $YCl_3 - NaCl - HCl - H_2O -$ НЕНЕНР – ТБФ – изопар-л. Отличительные черты модели: приняты во внимание диссоциация НЕНЕНР в водной фазе и зависимость от ионной силы в водном растворе константы диссоциации хлороводородной кислоты.

Всего получено 56 значений коэффициентов распределения иттрия при различных составах исходных водной и органической фаз. В основу предлагаемой модели были положены результаты работы [1], [2]. Учет неидеальности водной фазы проводили в соответствии с результатами работ [2], [3]. Для расчета концентрационных констант

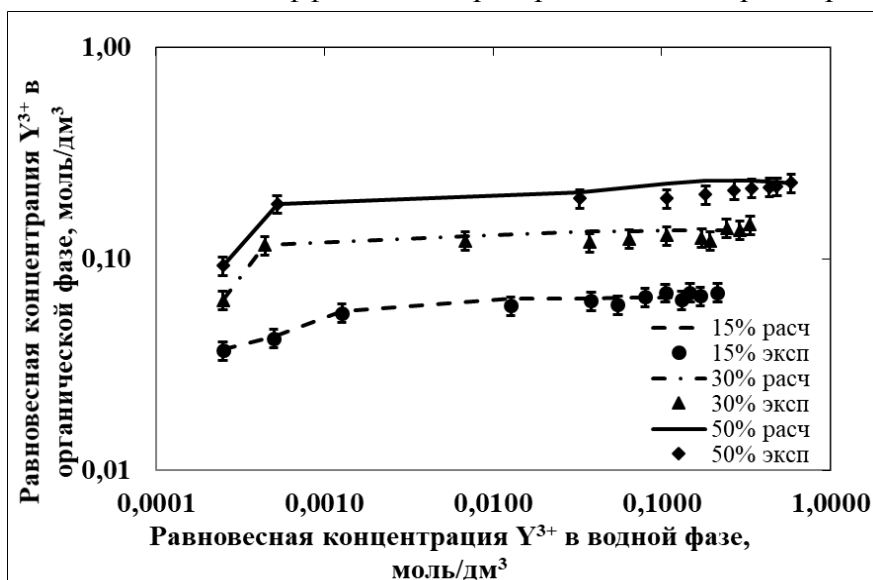
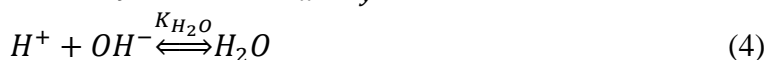
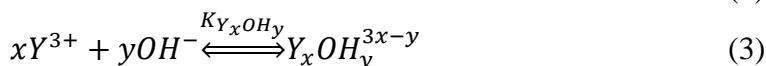


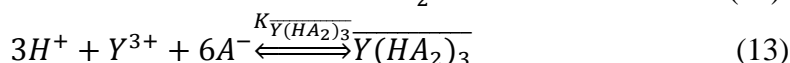
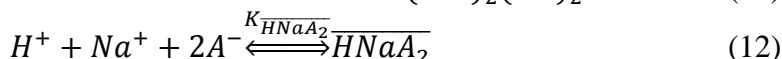
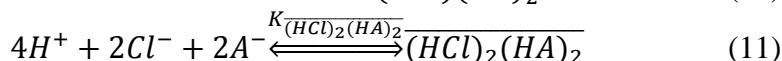
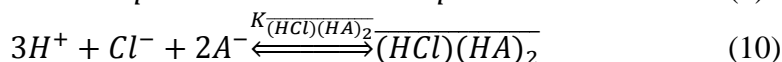
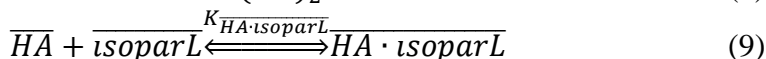
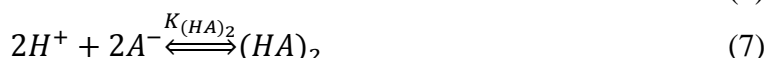
Рис. Изотермы экстракции иттрия в системе $YCl_3 - NaCl - HCl - H_2O -$ НЕНЕНР – ТБФ – изопар-л.

экстракции веществ, диссоциации соляной кислоты и комплексообразования РЗЭ с хлорид ионами использованы **единые** уравнения их зависимости от ионной силы водного раствора и концентрации экстрагента в органической фазе.

В водной фазе экстракционной системы присутствуют протоны, хлорид ионы, ионы иттрия, натрия и протекают следующие реакции [4]:



В присутствии НЕНЕНР (НА) в водной и в органической фазах протекают следующие реакции:



где K_i - константа образования соответствующего комплекса. Знак надчеркивания поставлен над комплексами, существующими в органической фазе.

Таблица - Термодинамические константы образующихся форм и параметры неидеальности в экстракционной системе при экстракции иттрия на основе НЕНЕНР в присутствии 10% об ТБФ

Образующаяся форма	lgK_0	Параметр неидеальности A	Параметр неидеальности B	Идентификатор модели
HCl	$1,204 \pm 0.0001$	$-1,350 \pm 0.001$	-	2
HA	$-3,777 \pm 0.001$	$-0,004 \pm 0.001$	-	2
\overline{HA}	$15,27 \pm 0.001$	$-2,249 \pm 0.0001$	$1,013 \pm 0.001$	4
$(HA)_2$	$15,36 \pm 0.001$	$-0,529 \pm 0.001$	-	2
$\overline{(HA)_2}$	$1,009 \pm 0.0001$	$-2,068 \pm 0.001$	$-0,118 \pm 0.001$	4
$\overline{HA \cdot isoparL}$	$1,908 \pm 0.001$	$1,001 \pm 0.001$	-	0
$\overline{(HCl)(HA)_2}$	$13,29 \pm 0.01$	$-0,315 \pm 0.001$	$-2,325 \pm 0.001$	4
$\overline{(HCl)_2(HA)_2}$	$28,67 \pm 0.01$	$-2,191 \pm 0.0001$	$-0,399 \pm 0.001$	4
$\overline{HNaA_2}$	$17,41 \pm 0.01$	$-2,845 \pm 0.001$	$-0,1912 \pm 0.001$	4
YCl^{2+}	$1,995 \pm 0.001$	$-0,1857 \pm 0.001$	-	2
$\overline{Y(HA_2)_3}$	$59,76 \pm 0.01$	$-1,98 \pm 0.001$	$-1,529 \pm 0.0001$	4

Определение констант экстракции и параметров неидеальности при помощи программы MULCON проводилось поиском глобального минимума целевой функции, зависящей от рассогласования всех данных экспериментальных и расчетных коэффициентов распределения экстрагируемых веществ, с использованием методики [2]. При определении минимума целевой функции применяли ограничения второго рода (соблюдение законов сохранения массы, заряда и соблюдении закона действия масс) оценку доверительного интервала термодинамических констант и параметров неидеальности в органической и водной фазах проводили методом коридора ошибок [4].

Термодинамические константы и параметры неидеальности реакций (1),(2),(5)-(13) определены при помощи программы MULCON по всем экспериментальным точкам и приведены в таблице, причем константы (1), (5)-(13) получены впервые.

Из рисунка видно, что модель экстракции иттрия в экстрагент на основе НЕНЕНР адекватно описывает его экстракцию в интервале $\text{pH} = -0.3-1.84$, концентрации НЕНЕНР в диапазоне 0.398-1.425 М, при ионной силе 4.35-11.0, и со степенью омыления 40-45%. Константы образования комплексов пригодны для разработки каскада разделения концентрата среднетяжелой группы РЗМ предприятия АО «Апатит» по линии $\text{Y}-\Sigma\text{РЗМ}$.

Литература

[1] Гиганов Г.П., Каримов Е.В., Парманова Г.А. Изучение комплексообразования редкоземельных элементов с ди-2-этилгексил-фосфорной (Д2ЭГФК) кислотой // Теория и практика применения экстракционных и сорбционных процессов, Сборник научных трудов ВНИИЦВЕТМЕТА. 1970. – Т. 19. – С. 17–33.

[2] Дорожко В.А., Афонин М.А. Термодинамическая модель экстракции иттрия в системе $\text{YCl}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507)} - \text{ТБФ} - \text{изопар-л}$ // 3-я Международная научно-практическая конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование»: Сборник тезисов докладов / Отв. редакторы Е.Г. Поляков и С.В. Жуков — СПб, 2018.— 335 с. – С. 198-202.

[3] Копырин А.А., Комаров Е.В., Афонин М.А. Стандартизация условий определения констант протонизации этилендиаминтетрауксусной кислоты в нитратных средах // Стандартизация условий изучения комплексообразования в растворах. Красноярск: Сиб. ТИ, 1982. – С. 55–56.

[4] Вошинин А. П. Интервальный анализ данных: развитие и перспективы // Заводская лаборатория. – 2002. – Т. 68. – №. 1. – С. 118-126.

Фазообразование в системе $\text{BiPO}_4\text{-BiVO}_4$

Ермошина Л.Г., Проскурина О.В.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: e-l-g.ru@mail.ru

Phase formation in $\text{BiPO}_4\text{-BiVO}_4$ system

Ermoshina L.G., Proskurina O.V.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

В настоящее время ортованадаты находят самое широкое применение в различных областях промышленности. Благодаря разнообразию оптических, магнитных, люминесцентных, фотокаталитических, сегнетоэлектрических и других физических свойств ванадаты широко используются в электрокатализе, электронике и медицине, при изготовлении литий-ионных батарей, лазеров.

Наиболее распространенным способом получения подобных систем является высокотемпературное спекание их оксидов или солей. Это требует продолжительного выдерживания реакционной смеси при высоких температурах и делает этот метод энергозатратным. Применение сольвотермического метода открывает широкие возможности получения дисперсных фаз с заданными размерными, структурными и другими характеристиками, вариацией прекурсоров и условий синтеза. На рисунке 1 представлен рентгеновский спектр образца, синтезированного сольвотермическим методом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов метаванадата натрия, фосфата аммония и нитрата висмута.

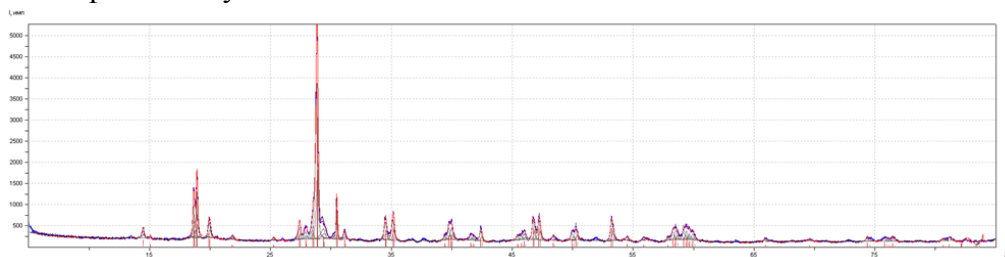


Рис. 1. Рентгеновский спектр образца, синтезированного сольвотермическим методом

Проведенные исследования позволяют предложить к дальнейшему изучению методику сольвотермического синтеза фосфатов-ванадатов висмута с использованием в качестве прекурсоров водных растворов солей. В результате получены порошки от желтого до темно-коричневого цвета, чьи размерно-морфологические характеристики, физико-химические свойства и ингибирующие свойства будут подвергнуты дальнейшему изучению.

Литература

- [1] E.A. Tugova, V.V. Gusarov. Peculiarities of layered perovskite-related GdSrFeO_4 compound solid state synthesis // J. Alloys Compd. 2011. 509 [5]. P. 1523-1528.
- [2] Жарский И.М. Синтез и свойства смешанных ванадатов железа и висмута // О.В. Опимах, И.И. Курило, Т.В. Галковский / Химия и технология неорганических материалов и веществ. Труды БГТУ.-2014, №6.
- [3] Гусаров В.В., Альмяшева О.В. Роль неавтономного состояния вещества в формировании структуры и свойств наноматериалов. Глава 13 в кн: Наноматериалы: свойства и перспективные приложения. С. 384-409 / Коллектив авторов. Отв. редактор А.Б. Ярославцев. М.: Научный мир, 2014. 456 с.

Получение нанокompозитов $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и теплопроводящие свойства керамики на их основе

Зверева В.В.^{1,2}

¹ СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: *valeriaspbu@gmail.com*

Synthesis of $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites and thermal conductivity of ceramics based on it

Zvereva V. V.^{1,2}

¹Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

²Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

Ввиду того, что CeO_2 имеет высокую подвижность и ёмкость по кислороду, композиты на его основе рассматриваются в качестве перспективного материала электролитов для ТОТЭ. Однако, при спекании наночастиц CeO_2 в керамическое изделие наблюдается активный рост нанокристаллов до микронных размеров. Этот эффект может быть уменьшен добавлением в состав предкерамического порошка второй фазы в форме нанокристаллических оксидов, например Fe_2O_3 , осуществление которого в рамках классических подходов к синтезу керамических материалов представляет сложную задачу. В этой работе предлагается новый способ получения нанокompозитов $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и керамических материалов на их основе.

Процесс получения керамики состоял из следующих стадий: глицин-нитратный синтез CeFeO_3 , получение нанокompозитов $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ окислением CeFeO_3 , приготовление таблеток (введение пластификатора и прессование), получение керамических образцов спеканием. После каждой стадии синтеза фазовый состав, соотношение компонентов в образце и морфология контролировалось методами рентгеновской дифрактометрии, элементного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Оценка удельной поверхности и объёма пор полученных нанокompозитов $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ была проведена методом низкотемпературной адсорбции азота. Методом лазерной вспышки измерены теплопроводящие характеристики полученных керамических образцов (теплоёмкость, тепло- и температуропроводность).

Согласно данным РФА основными продуктами окисления CeFeO_3 при 700 и 900°C являются нанокристаллы кубического CeO_2 и ромбоэдрического Fe_2O_3 со средними размерами кристаллитов 4-40 нм и 6-50 нм, соответственно. Полученные из них керамические образцы К-700 и К-900 имели почти одинаковые размеры нанокристаллов CeO_2 и Fe_2O_3 в их составе, равные ~50 нм, однако, размер зёрен в К-700 был существенно меньше, чем в керамическом образце К-900. Установлено, что значения теплоёмкостей для обоих керамических образцов сопоставимы в пределах погрешности метода их определения ввиду того, что теплоёмкость композита определяется преимущественно фазовым составом образца. Однако, значения тепло- и температуропроводностей были значительно выше для образца К-700, чем для образца К-900, т. к. на эти параметры большое влияние оказывают микроструктурные особенности керамических образцов.

Заключение и выводы

1. Разработана методика получения предкерамических нанопорошков на основе $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средними размерами кристаллитов в диапазоне 5-50 нм

2. Спеканием полученных нанокompозитов синтезированы керамические материалы с размерами зерна ~ 0.5-5 мкм

3. Установлено, что теплопроводность и температуропроводность керамики, полученной из мелкодисперсных кристаллитов $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в 3-4 раза выше, чем аналогичные характеристики керамики, полученной из более крупных кристаллитов.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Попкову Вадиму Игоревичу за активную помощь в обсуждении и обработке полученных результатов. Рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия и РСМА выполнены с использованием оборудования Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

Формирование нанокристаллов TiO_2 в гидротермальных условиях

Злобин В.В.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, 197376, ул. Профессора Попова, 5

эл. почта: zvv1210@yandex.ru

Formation of TiO_2 nanocrystals in hydrothermal conditions

Zlobin V. V.

Saint Petersburg Electrotechnical University, Saint Petersburg, Russia

В последние десятилетия наноструктурированные материалы находят все больше применений в науке и технике [1]. К таким материалам можно отнести оксид титана, наноразмерные порошки которого используются в металлургии, электронике, биосовместимых материалах [2]. Одной из наиболее значимых областей использования нанокристаллического оксида титана является фотокатализ [3,4]. Каталитические свойства оксида титана в большой степени зависят от структуры, фазового состава, морфологии, характера поверхности наночастиц, что в свою очередь во многом определяется методом получения.

В связи с этим представляет интерес проведенное в рамках данной работы исследование влияния условий осаждения и последующей гидротермальной обработки на структуру, размер частиц и свойства, формирующегося нанокристаллического оксида титана.

Исходный для гидротермальной обработки гидратированный $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получали осаждением из разбавленного раствора TiCl_4 раствором гидроксида аммония ($\text{C}(\text{NH}_4\text{OH})=12$ моль/л), а также осаждением из разбавленного раствора TiCl_4 в суспензии предварительно полученных наночастиц оксида титана со структурой анатаза и рутила. Полученный осадок отмывали от примесей до нейтральной среды ($\text{pH}=7$) и отрицательной реакции на анионы Cl^- . Затем высушивали при температуре 95°C .

Гидротермальную обработку проводили при давлении 70 МПа в широком диапазоне значений температуры ($T = 150\text{-}400^\circ\text{C}$). Продолжительность изотермической выдержки варьировали от 15 мин. до 4,5 ч. В качестве гидротермального раствора использовали дистиллированную воду.

Элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 200 с энергодисперсионным анализатором EDAX. Фазовый анализ осуществляли методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab 3. Идентификация фаз проводилась путем сравнения полученных дифрактограмм с картами базы данных ICDD. Размер кристаллитов и распределение кристаллитов по размеру оценивали по уширению линий рентгеновской дифракции.

На основании анализа полученных данных предложена схема формирования нанокристаллов диоксида титана в гидротермальных условиях.

Проведено исследование фотокаталитической активности оксида титана с разной кристаллической структурой в реакции фотодегградации красителя родамина В.

Литература

- [1] Наноматериалы: свойства и перспективные приложения. С. 384-409 / Коллектив авторов. Отв. редактор А.Б. Ярославцев. М.: Научный мир, 2014. 456 с.
- [2] Г.М. Кузьмичева. Наноразмерные системы с оксидом титана (IV). Получение. Характеризация. Свойства. // Тонкие химические технологии. 2015. Т.10. №.6. С. 5-36

- [3] Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A. G., Dunlop P. S. M., Hamilton J. W. J., Byrne J. A., O'Shea K. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications // *Appl. Catal. B.* 2012. V. 125. P. 331–349.
- [4] Qu Y., Duan X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 2568–2580.

Антиоксидантные свойства фуллеренола-d

Колмогоров Ф.С., Тюрин Д.П., Чарыков Н.А.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: kol2756@yandex.ru

Antioxidant properties of fulleranol-d

Kolmogorov F.S., Tyurin D.P., Charykov N.A.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Антиоксиданты – вещества, которые ингибируют окисление, то есть могут нейтрализовать окислительное действие свободных радикалов и других веществ в организме. Самыми известными антиоксидантами являются белки-катализаторы: супероксиддисмутаза, каталаза и пероксидаза. В тоже время наиболее известными неферментными антиоксидантами являются: аскорбиновая кислота, токоферол и др.

Антиоксиданты широко применяются на практике как в медицинской, так и в пищевой промышленности. В пищевой промышленности их используют в качестве добавок для уменьшения порчи продуктов. В медицинской же промышленности их используют в качестве веществ, которые способны нейтрализовать свободные радикалы, вызывающие ускоренный процесс старения клеток и, как следствие, всего организма, например, человека.

В данной работе была исследована антиоксидантная активность фуллеренола-d, который после своего синтеза был идентифицирован следующими методиками: С-Н-N элементный анализ, ВЭЖХ, ИК- и электронная спектроскопия, масс-спектроскопия. Методика исследования антиоксидантной активности фуллеренола-d основана на потенциометрическом титровании фуллеренола растворами пероксида водорода и I_2 в KI, и наоборот. В качестве рабочего электрода используется платиновый электрод. В качестве антиоксиданта сравнения используется широко распространенный антиоксидант – аскорбиновая кислота [1].

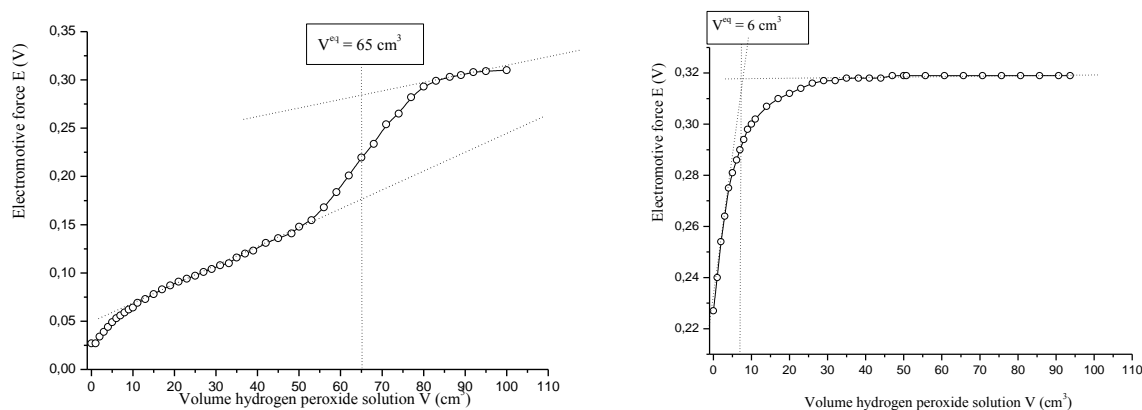


Рис. Графики титрования аскорбиновой кислоты и фуллеренола-d пероксидом водорода в ацетатном буфере

На основе полученных результатов были построены диаграммы Пурбэ $pH-Eh$ для водород-кислородных и йодидных форм.

Фуллеренол-d является более слабым антиоксидантом по сравнению с аскорбиновой кислотой, но, в отличие от аскорбиновой кислоты, молекулы фуллеренолов-d способны вызывать обратимую абсорбцию-десорбцию некоторых свободных радикалов.

Activities of all forms (except H^+) and Partial pressures are equal to 1

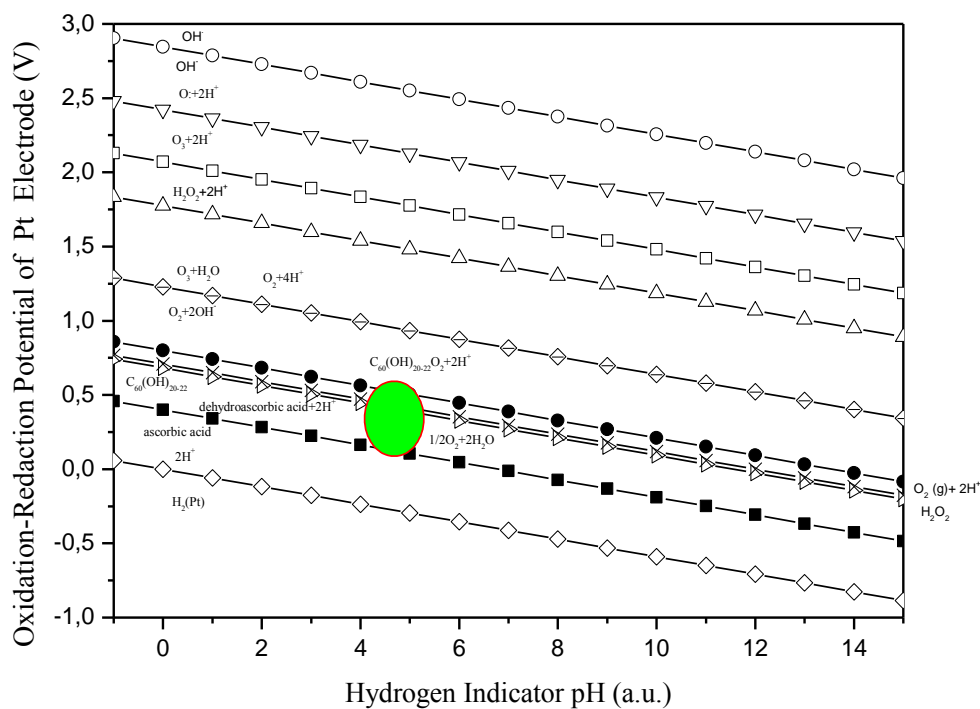


Рис. Диаграмма Пурбэ для водород-кислородных форм и аскорбиновой кислоты (точка символизирует условия нашего эксперимента)

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проекты № 16-08-01206, 18-08-00143).

Литература

[1] Semenov, K.N. Synthesis and Identification. Properties of Fullerenol Water Solutions / K.N. Semenov, V.A. Keskinov, N.A. Charykov. – J. Chem. Eng. Data, 2011. – V.56. – 230-239 pp.

Синтез, механические и физико-химические свойства материалов на основе Bi_2WO_6

Ломакин М.С.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: lomakin1243@yandex.ru

Synthesis, mechanical and physicochemical properties of Bi_2WO_6 -based materials

Lomakin M.S.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Одним из наиболее перспективных направлений создания новых материалов являются структуры, подобные минералу перовскиту. Связано это с тем, что перовскиты обладают рядом интересных для практического применения свойств. Особый интерес представляет семейство слоистых перовскитоподобных соединений (СЛПС). Наиболее значимые его представители: фазы Раддлсдена-Поппера, фазы Диона-Якобсона и фазы Ауривиллиуса (ФА) [1].

В последние годы, фазы Ауривиллиуса, имеющие общую формулу $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Na}, \text{K}$ и $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}$), получили значительный интерес благодаря своим уникальным свойствам и перспективам в применении. Bi_2WO_6 является простейшим представителем ФА при значении $m=1$. Неослабевающий интерес к ФА обусловлен перспективами их практического использования как:

- элементов устройств энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти (FeRAM), благодаря наличию спонтанной поляризации до температуры Кюри, и, как следствие, наличию петли гистерезиса в зависимости P-E;
- ионных проводников, благодаря подвижным анионам кислорода в структуре;
- каталитических соединений, благодаря достаточно узкой ширине запрещённой зоны [2];
- электролюминесцентных тонких пленок;
- мультиферроиков.

В ходе работы разными методами были синтезированы порошкообразные и керамические материалы. Комплексом физико-химических методов были установлены составы и структуры полученных материалов. В результате проведения эксперимента по оценке фотокаталитической активности было установлено, что все порошкообразные материалы проявляют фотокаталитическую активность, однако её величина зависит как от метода синтеза, так и от параметров синтеза в каждом методе. Установлено, что параметры обжига керамических материалов существенно влияют на степень их спекания и пористость, что подтверждается результатами исследования микроструктуры, плотности и микротвердости. С применением атомно силовой микроскопии в режиме силовой микроскопии пьезоотклика было качественно установлено наличие пьезоэффекта у керамических таблеток.

Литература

[1] Власенко В.Г., Кристаллическая структура и диэлектрические свойства фаз Ауривиллиуса $\text{A}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{B}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$; $\text{B} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ga}$) / Власенко В.Г. и др. // Физика твёрдого тела, 2014, том 56, вып. 8

[2] Norena I.E., Wang J.-A. (Eds.) Advanced Catalytic Materials: Photocatalysis and Other Current Trends. ITEXLi, 2016. 485 с., ISBN: 9535122444

Разработка связующих на основе продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата

Мельникова О.А., Аликин М.Б., Панфилов Д.А.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: alikinmix@gmail.com

Development of matrix based on degradation products recycled polyethyleneterephthalate

Melnikova O.A., Alikin M.B., Panfilov D.A.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Большое количество бытового мусора, среди которого отходы пластмасс занимают особое место, уже давно является серьезной мировой проблемой.

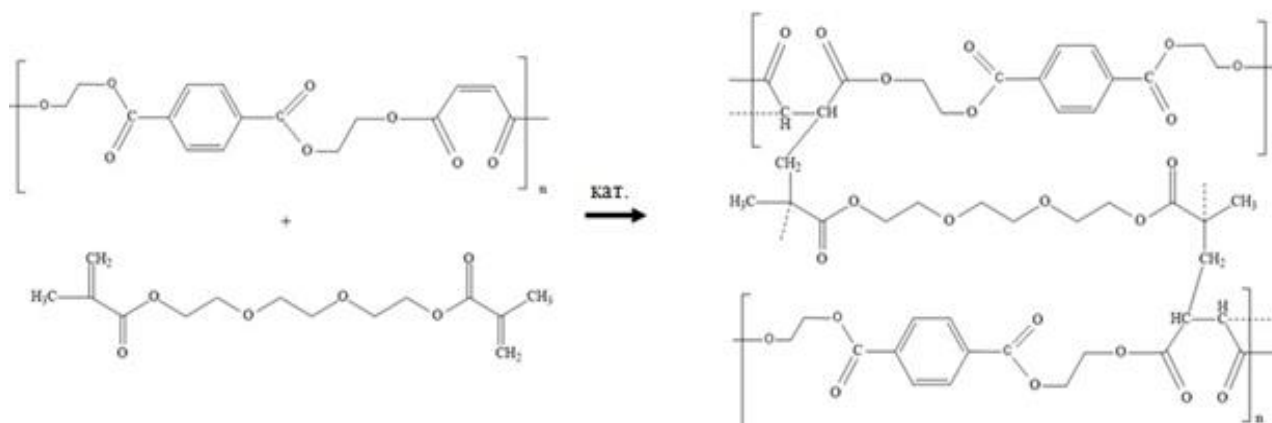
Вследствие чего задача переработки отходов полимерных материалов все более актуальна, причем не только с точки зрения охраны окружающей среды, но также с экономической стороны - в условиях постоянно развивающегося рынка вторичное сырье становится выгодным ресурсом.

Одной из лидирующих позиций в решении остается вторичная переработка с получением полезных полимерных материалов. Данное исследование направлено на получение ненасыщенных полиэфирных смол (НПС) из продуктов гликолиза отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ).

Гликолиз заключается во взаимодействии ПЭТ с различными многоатомными спиртами. Происходит реакция переэтерификации, идущая с образованием терефталевых олигомеров, которые в свою очередь могут реагировать с малеиновым ангидридом и другими двухосновными кислотами до образования НПС.

Объект исследования получали в две стадии: на первой стадии осуществляли гликолиз хлопьев ПЭТ при температуре 190 - 210°C, вторую стадию начинали с понижения температуры до 100°C и введения в реакционную массу малеинового и фталевого ангидридов.

Для получения изделий, продукт реакции совмещали с мономером ТГМ-3 в массовом соотношении 1:1 при 100°C, а в остывшую до комнатной температуры смесь вводили каталитическую систему, состоящую из перекисного катализатора и ускорителя реакции – ацетилацетоната Mn(II). В результате происходит реакция отверждения с образованием следующих фрагментов полимерной сетки.



Литература

[1] Ла Мантия, Ф. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия. – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.

[2] Аликин, М.Б. Получение связующих на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата // Тезисы докладов научной конференции «Неделя науки», VII Научно–техническая конференция. - СПб. : Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2017. - С. 168.

Исследование свойств композиций полиакриламида методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Муравский А.А., Литосов Г.Э., Дворко И.М.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: mirage6880@gmail.com

Research of polyacrylamide compositions properties by differential scanning calorimetry

Muravsky A.A., Litosov G.E., Dvorko I.M.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Полиакриламид широко применяется в различных областях техники в виде водных растворов. Переработка порошкообразного полиакриламида (ПАА) в изделия стандартными методами практически невозможна из-за высокой температуры стеклования (около 200°C) и низкой температуры деструкции при нагревании (менее 100°C), что приводит к образованию сетчатого полимера и к затруднению процесса формования материала.

Для создания возможности получения изделий из ПАА необходимо снижение температуры стеклования полимера или его композиций ниже температуры формования. Одним из направлений снижения температуры стеклования полимеров является использование пластификаторов, введение которых снижает межмолекулярное взаимодействие и увеличивают подвижность фрагментов полимерных цепей относительно друг друга [1].

В данной работе в качестве модификаторов и пластифицирующих компонентов использовали малеиновый ангидрид (МА) и ацетамид (АЦА). Предварительные исследования показали, что выбор модифицирующих компонентов обоснован их низкой температурой плавления и совместимостью с полимером.

Методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК,) было установлено, что при введении 5-10 масс.ч указанных модификаторов температура стеклования композиций ПАА снижается на 48-54 °С, при этом использование АЦА более эффективно, чем МА (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты термограмм ДСК композиций ПАА

Показатели	Малеиновый ангидрид		Ацетамид		ПАА исходный
	5 масс.ч	10 масс.ч	5 масс.ч	10 масс.ч	
Начало перехода	134,55 °С	138,82 °С	147,24 °С	137,70 °С	188,60 °С
Температура стеклования	147,61 °С	149,43 °С	146,76 °С	143,53 °С	197,73 °С
Конец перехода	155,32 °С	157,17 °С	166,75 °С	147,21 °С	208,42 °С

Представленные данные показывают возможность снижения температуры стеклования ПАА при использовании различных органических низкомолекулярных соединений. Поэтому представляет большой научный и практический интерес подбор наиболее

эффективных соединений снижения температуры переработки композиций ПАА и получения полимерных изделий с повышенными эксплуатационными свойствами.

Литература

[1] Литосов, Г.Э. Исследование свойств композиций полиакриламида / Г.Э. Литосов, Л.В. Тараканова, И.М. Дворко / Материалы международной научно-практической конференции «Наука, образование, общество», Тамбов.: изд-во «Усом», 31 марта 2018 года. – С. 102-104.

Синтез, свойства и применение гибридных материалов на основе углерода и наночастиц оксидов металлов

Навроцкая А.Г.¹, Кривошапкина Е.Ф.^{1,2}, Перовский И.А.³, Кривошапкин П.В.^{1,2}

¹СПб НИУ информационных технологий механики и оптики, Санкт-Петербург, 191002, Ломоносова, 9

²Институт химии КОМИ НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167000, Первомайская, 48

³Институт геологии КОМИ НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982, Первомайская, 54

эл. почта: navrotskaya@scamt-itmo.ru

Synthesis, properties and application of hybrid materials based on carbon and metal oxides nanoparticles

Navrotskaya A.G.¹, Krivoshapkina E.F.^{1,2}, Perovsky I.A.³, Krivoshapkin P.V.^{1,2}

¹ITMO University, Saint Petersburg, Russia

²Institute of Chemistry of the Komi Scientific Centre, Syktyvkar, Russia

³Institute of Geology of the Komi Scientific Centre, Syktyvkar, Russia

Углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродные нановолокна (УНВ) привлекают внимание благодаря уникальным физико-химическим свойствам: большое соотношение длины и толщины (> 1000), нитевидное строение, которые обеспечивают высокие значения удельной поверхности. Превосходные механические, электрические, теплофизические и оптические свойства открывают перспективу для использования углеродных нанотрубок и нановолокон в качестве базы для создания гибридных систем, а также, в зависимости от природы модификатора, применения этих материалов в различных областях [1,2].

Работы, направленные на создание углерод - металлооксидных гибридов касаются, в основном, нескольких направлений. Во-первых, получение композиций углерода, коаксиально покрытого наночастицами оксидов металлов. Такие системы обеспечивают повышенные физические и физико-химические свойства, а также термическую и химическую защиту углеродных материалов. Во-вторых, армирование керамических матриц углеродными нановолокнами и нанотрубками, что позволяет улучшить прочностные характеристики.

Перспективной областью использования неорганических гибридов на основе наноуглерода являются биосовместимые материалы, такие, как биотопливные ячейки. Они являются классом экологически чистых топливных элементов, которые превращают химическую энергию в электрическую путем биохимических преобразований. Процесс основан на окислении биотоплива на аноде и выделении электронов, которые восстанавливают кислород на катоде [3].

В настоящее время среди существующих типов биотопливных ячеек наиболее привлекательны ферментативные, так как они обладают высокой каталитической активностью, селективностью и повышенной выработкой энергии.

Ключевым этапом создания идеального электрода для применения в биотопливных ячейках является эффективная иммобилизация ферментов. Растворенные ферменты обычно активны от нескольких часов до нескольких дней. Связывание фермента с поверхностью электрода может продлить время их действия до 7-20 дней, и даже до года [3].

Функционализированные углеродные наноматериалы демонстрируют превосходную пленкообразующую способность, хорошую адгезию, высокую механическую прочность,

способность к химическим взаимодействиям благодаря функциональным группам на поверхности и широко используются для иммобилизации ферментов.

Улучшение работы биотопливных ячеек также связано с использованием гибридных биоэлектродов на основе наноуглеродных материалов. Нанесение на поверхность углерода металлических или керамических наночастиц увеличивает скорость катализа и процесс переноса электронов.

В ходе данной работы были синтезированы гибридные системы методом *ex situ* на основе углеродных нанотрубок и нановолокон. На них были нанесены наноразмерные частицы оксидов металлов, как оксид железа (III) и диоксид титана, синтезированные золь-гель методом.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии гибридов на основе углеродных нановолокон демонстрируют коаксиальное покрытие наночастиц оксидов металлов на поверхности углерода.

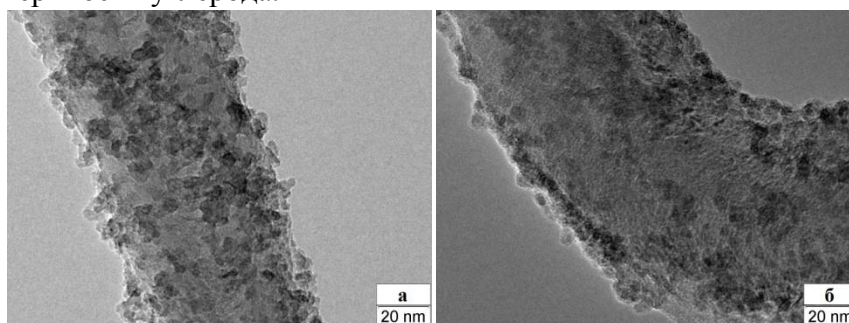


Рисунок 1 – ПЭМ – изображения гибридных материалов на основе УНВ (а – УНВ/ TiO₂, б – УНВ/Fe₂O₃)

Исследованы морфология и структура полученных материалов при помощи методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Изучен характер пористой структуры по модели БЭТ, а также адсорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов.

Литература

[1] D. Eder Carbon nanotube– inorganic hybrids // *Chemical reviews*. 2010. Т. 110. №. 3. P. 1348-1385.

[2] J. Huang, Y. Liu, T. You. Carbon nanofiber based electrochemical biosensors: A review // *Analytical Methods*. 2010. Т. 2. №. 3. P. 202-211.

A.A. Babadi, S. Bagheri, S.B.A. Hamid. Progress on implantable biofuel cell: Nano-carbon functionalization for enzyme immobilization enhancement // *Biosensors and Bioelectronics*. 2016. Т. 79. P. 850-860.

Синтез и свойства наночастиц оксида цинка

Назарова А.М., Исаева Е.И.

РГПУ им. А.И. Герцена, 191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48

эл. почта: *nastii351202@gmail.com*

Synthesis and properties of zinc oxide nanoparticles

Nazarova A.M., Isaeva E.I.

Herzen State Pedagogical University of Russia, Saint Petersburg, Russia

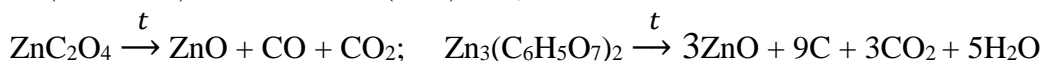
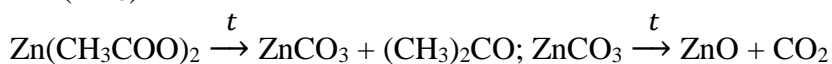
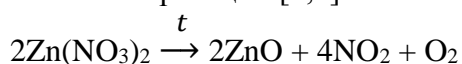
Оксид цинка – важный функциональный материал, применяемый во многих областях науки и техники. Будучи широкозонным полупроводником, оксид цинка используется для производства компонентов полупроводниковых приборов, датчиков, УФ-фильтров, солнечных батарей и фотокатализаторов. Особое внимание в последние десятилетия привлекают высокодисперсные формы ZnO в виде наночастиц, стержней, пленок [1].

Целью работы является синтез наночастиц оксида цинка, обладающих фотокаталитической активностью.

В качестве исходных реагентов для синтеза наночастиц оксида цинка использовали нитрат, ацетат, оксалат и цитрат цинка, порошкообразную микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ).

Наночастицы оксида цинка были получены термическим разложением соответствующих солей в диапазоне температур от 300 до 700°C в течение 2 часов в присутствии МКЦ в качестве темплата и без неё.

Термическое разложение исследуемых солей протекает в соответствии со следующими уравнениями реакций [2,3]:



Исследование кристаллической структуры и фазового состава полученных образцов проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 с использованием характеристического излучения медного анода CuK_α .

Показано, что термолиз нитрата и ацетата цинка в присутствии МКЦ и без неё, а также кальцинация оксалата цинка приводит к формированию частиц ZnO с кристаллической структурой «вюрцита». Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера, лежит в диапазоне от 53 до 60 нм и определяется природой прекурсора. Высокие интенсивности пиков свидетельствуют о большой степени кристалличности образцов (рис.1). Выявлено, что образцы с наименьшим размером кристаллитов (53 нм) получены при отжиге нитрата цинка на МКЦ при температуре 700°C. Размер кристаллитов и параметры кристаллической решетки данных образцов практически идентичны и не зависят от времени отжига в диапазоне от 60 до 90 минут, а определяются температурой отжига.

Определение состава образцов, полученных темплатным методом до и после отжига определяли с помощью ИК-спектроскопии (Shimadzu IR Prestige-21). Было показано, что кальцинация нитрата/ацетата цинка на МКЦ при температуре 700°C в течение 60-90 минут приводит к исчезновению полос в диапазоне 700-1600 cm^{-1} , связанному с полным сгоранием целлюлозы. Использование цитрата цинка при получении наноразмерных частиц

нецелесообразно вследствие наличия углерода в составе продуктов, несмотря на высокую температуру отжига.

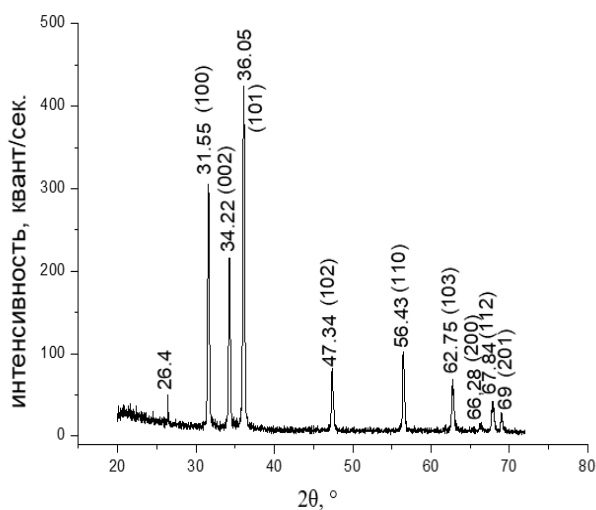


Рис. 1. Рентгенограмма порошка ZnO, полученного при отжиге МКЦ, пропитанной спиртовым раствором $Zn(NO_3)_2$ при температуре 700°C и времени отжига 60 минут.

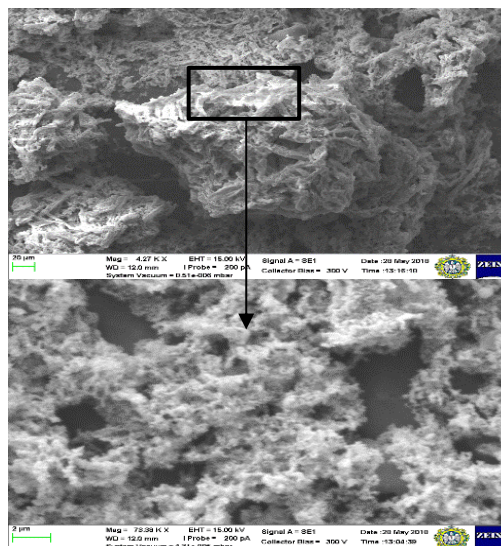


Рис.2. Микрофотографии:
а) структур ZnO, полученных при отжиге МКЦ, пропитанной спиртовым раствором $Zn(NO_3)_2$ при температуре 700°C ;
б) структур ZnO (а) с двадцатикратным увеличением

Морфологию наноструктур оксида цинка оценивали с помощью растровой электронной микроскопии (Zeiss EVO 40). Показано, что образцы, полученные при кальцинации нитрата цинка, сорбированного на МКЦ повторяют структуру темплата – целлюлозы, однако вследствие газовой выделению в процессе термолитиза содержат большое количество полостей и пор, что приводит к увеличению площади поверхности образцов (рис. 2) .

Фотокаталитическая активность наноструктур оксида цинка исследовалась на примере фотокаталитического разложения красителя метилового оранжевого (МО) при pH 7 по методике, описанной в [4]. Облучение проводилось монохроматическим светом с $\lambda_{\text{возб}}$ 254 и 365 нм в течение 90 минут. По мере облучения растворов МО в присутствии наночастиц оксида цинка наблюдался спад значений оптической плотности при λ 465 нм и постепенное обесцвечивание раствора.

Показано, что наибольшей фотокаталитической активностью при фотодеградациии метилового оранжевого обладают частицы, полученные прокаливанием нитрата цинка с использованием МКЦ в качестве темплата при температуре 700°C . Также выявлено, что действие монохроматического света с длиной волны 254 нм не приводит к полноценной деструкции МО. Скорость фотодеградациии в 2,5-3 раза меньше, чем при действии монохроматического света длиной волны 365 нм, что обусловлено собственным светопоглощением наночастиц оксида цинка при λ 360 нм.

Литература

[1] А.С. Шапоров, А.С. Ванецев, Д.П. Кирюхин, М.Н. Соколов, В.М. Бузник Синтез полимерных композитов на основе золь ZnO, CeO₂ и Gd₂O₃ // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Том 13. № 3. С. 374 – 380.

[2] Н.С. Николаева, В.В. Иванов, А.А. Шубин Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолитиз // J. Siberian Federal University. Chemistry. 2010. Т. 3. № 2. С. 153–173.

[3] S. Sood, A. Kumar, N. Sharma Photocatalytic and Antibacterial Activity Studies of ZnO Nanoparticles Synthesized by Thermal Decomposition of Mechanochemically Processed Oxalate Precursor // Chemistry Select. 2016. V.1. N. 21. P. 6925 – 6932

[4] Е.И. Исаева, В.В. Горбунова Формирование медьсодержащих частиц на поверхности кварца при фотолизе комплексов меди(II) с аминокислотами // ЖОХ. 2017. Т.87. №12. С. 2038-2043.

Физико-химические принципы отбелики целлюлозы для химической переработки

Орлова А.В., Липин В.А., Софронова Е.Д.

¹ВШТЭ СПбГУПТД, Санкт-Петербург, 198095, Ивана Черных, 4

эл. почта: orlova.anastasiya.v@gmail.com

Physicochemical principles of cellulose bleaching for chemical treatment

Orlova A.V., Lipin V.A., Sofronova E.D.

Higher School of Technology and Energy Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg, Russia

Целлюлоза – один из наиболее широко применяемых природных полимеров, использующийся в качестве исходного сырья для производства полимерных композиций в фармацевтике, косметологии, медицине и других областях.

Одним из важнейших этапов производства целлюлозы для химической переработки является отбелка. Грамотно организованная последовательность ступеней отбелики целлюлозной массы определяет качество готовой продукции. Корректный выбор отбелочных реагентов и их режима применения оказывает значительное влияние на операционные затраты и прибыльность предприятия [1].

Целью отбеливания для химической переработки является удаление нецеллюлозных компонентов, придающих целлюлозе цветность и придание ей определённых физико-химических свойств.

Современная технология отбелики представляет собой сложный многоступенчатый процесс, включающий обработку небелёной массы химическими и биологическими химикатами. При выборе использования отбеливающих реагентов учитываются химическая стабильность продукта, безопасность производства, транспортировка и хранение реагентов и готовой продукции, экономика производства, доступность сырья и энергии, географическое положение и инфраструктура, баланс химикатов на целлюлозном заводе, состояние окружающей среды.

В современной мировой практике применение молекулярного хлора и гипохлорита сводится к минимуму. Альтернативными химическими реагентами выступают комбинация диоксида хлора с озоном, отбелка пероксидом водорода и кислород [2].

Варьирование селективных и неселективных химических реагентов позволяет управлять физико-химическими процессами, которые происходят при отбелке целлюлозы. Таким образом достигаются ключевые качественные характеристики конечного продукта: белизна, вязкость и альфа-целлюлоза.

Для достижения необходимой степени белизны используют селективные реагенты: хлор, гипохлорит хлора, диоксид хлора, озон, которые вступают в химические реакции с хромофорными группами лигнина, обесцвечивая их. Преимуществом отбелики целлюлозы с использованием диоксида хлора является его избирательное действие на лигнин, при максимальном сохранении структуры клетчатки волокна. Диоксид хлора окисляет альдегидные группы до карбоксильных, способствуя стабилизации белизны, аналогичным свойством обладает менее токсичный пероксид водорода [3,4].

Целлюлоза для химической переработки должна обладать высокой чистотой и молекулярной однородностью. Это достигается выделением труднодоступной части гемицеллюлозы и лигнина между ступенями обработки окислителями неселективными реагентами. Содержание альфа-целлюлозы повышается при обработке окислительным

щелочением с пероксидом водорода или холодным облагораживанием. Экономическая целесообразность использования обработки целлюлозы высоконцентрированным раствором щелочи при низких температурах диктуется требованиями к содержанию «чистой» целлюлозы.

При выборе последовательности отбелки стандартным решением является применение диоксида хлора на первой ступени отбелки и на последней. На сегодняшний день, технико-экономические возможности позволяют добиться высокого качества при замене на другие окислители: озон, кислород, пероксид.

Для получения целлюлозы с заданными физико-химическими свойствами, высокими показателями чистоты применяют гидроксид натрия, кислород, пероксид водорода, которые размягчают структуру клетки, способствуя выделению оставшихся нецеллюлозных компонентов.

Наиболее оптимальной системой отбеливания целлюлозы для химической переработки является технология включающая последовательность ступеней отбеливания: озонирование - отбелка диоксидом хлора - горячее облагораживание с добавлением пероксида водорода - совместная отбелка пероксидом водорода и кислородом.

Введение в систему отбелки ступеней озонирования и обработки пероксидом водорода продиктовано необходимостью сократить потребление диоксида хлора. Использование ступени озонирования позволяет получать высококачественную целлюлозу для химической переработки. Экологичность процесса отбелки повышается за счёт сокращения образования хлорорганических соединений. Затраты на химикаты снижаются, так как существует практика производства отбеливающих реагентов на территории завода.

В сравнении с другими схемами, данная технологическая последовательность отбелки позволяет сократить срок окупаемости вновь создаваемых объектов в 1,5-2 раза.

Литература

- [1] Новые виды целлюлозы за 600 миллионов долларов // *Pulp & paper industry*. 2017. №3.
- [2] Y. Liu, L. Shi, D. Cheng, Z. He. Dissolving pulp market and technologies: chinese prospective // *Bioresources.com*. 2016. P. 7902-7916.
- [3] H.U Suess., J. Lally, D. Davies. Progress in bleaching to top brightness with low reversion // *Brightness*. 2010. P. 59-67.
- [4] Н.В. Каретникова. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксидами (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2005. №3. С. 61-73.

Геометрическое и электронное строение молекулы 3-метил-4-нитрофуроксана по данным газовой электронографии и квантовой химии

Оскорбин А.А., Беляков А.В.

¹СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: *oskorbin-a@mail.ru*

Geometry and electronic structure of 3-methyl-4-nitrofuraxane by gas electron diffraction and quantum chemical calculations

Oskorbin A.A., Belyakov A.V.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Геометрическое и электронное строение молекулы 3-метил-4-нитрофуроксана было впервые исследовано методами газовой электронографии и квантовой химии.

Наилучшие согласие экспериментальных и расчетных интенсивностей рассеяния составило $R=4,76\%$.

Квантово-химические расчеты были выполнены на теоретических уровнях вплоть до CCSD(T)/cc-pVTZ. Амплитуда колебаний и поправки на эффект сокращения были получены на теоретическом уровне B2BLYP, используя программу SHRINK. Анализ функции потенциальной энергии внутреннего вращения нитрогруппы показал наличие одного стабильного конформера с барьером внутреннего вращения 1,34 ккал/моль. Природа связей N-O была исследована, используя как метод естественных связывающих орбиталей (NBO) так и теорию атом в молекуле (AIM). NBO и AIM анализ был выполнен, используя электронное строение молекулы, рассчитанное на теоретическом уровне B3LYP/aug-cc-pVTZ. Полученные данные свидетельствует о схожести в электронном строении связи N-O вне цикла и двух связей N-O в нитрогруппе, что дает основания считать данную связь не одинарной и не кратной, а семиполярной, так как для нее также справедливы суждения о сильном донорно-акцепторном взаимодействии с соседней схожей связью. Данные взаимодействия также обуславливают и значительное увеличение связи N-O цикла.

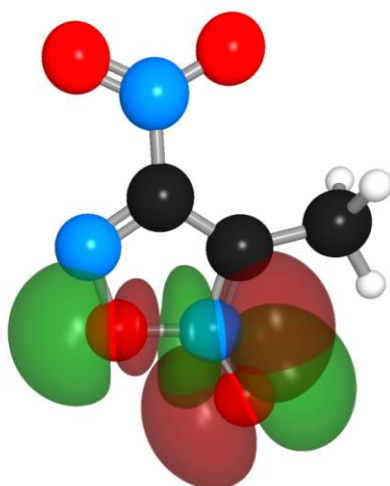


Рис. Взаимодействие $lp(O)-\sigma^*(N-O)$ в молекуле 3-метил-4-нитрофуроксана.

Кристаллохимические аспекты образования твердых растворов титаната алюминия в диоксиде циркония

Теневич М.И., Фищев В.Н.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: *maksimhatiko@gmail.com*

Crystallochemical aspects of the formation of solid solutions of aluminum titanate in zirconium dioxide

Tenevich M.I., Fishchev V.N.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Ранее, методами терморентгенографии и растровой электронной микроскопии были подтверждены данные об образовании твердых растворов титаната алюминия в диоксиде циркония [1,2].

Известно, что диоксид циркония может существовать в моноклинной, тетрагональной или кубической модификации. В кубической и тетрагональной модификациях катионы циркония находятся в центре куба, их координационное число по кислороду – 8, а ионы кислорода имеют тетраэдрическое окружение из катионов циркония

В моноклинной форме ионы циркония имеют координационное число – 7[3]. При этом одна половина атомов кислорода находится в сильно искаженном тетраэдрическом окружении, характеризующаяся тремя разными межатомными расстояниями Zr-O, а другая половина атомов кислорода имеет плоское тригональное окружение.

Полиморфные переходы сопровождаются объемными изменениями кристаллической решетки. При обратимом моноклинно-тетрагональном переходе величина ΔV составляет 6,9-7,7%, что приводит к растрескиванию изделий при охлаждении в процессе обжига.

По данным [4] ионные радиусы Zr^{4+} , Al^{3+} и Ti^{4+} (0,072) нм, (0,053) нм и (0,061) нм соответственно. Согласно правилу Юм-Розери ионы титана и алюминия могут замещать ионы циркония. При этом происходит уменьшение средней длины связи катион-анион и отношения ионного радиуса катиона к ионному радиусу кислорода, что, в конечном итоге, снижает объемные изменения при тетрагонально- моноклинном переходе и дает возможность получать диоксидциркониевые изделия в моноклинной модификации.

Литература

[1] Теневич, М.И. Электронно- микроскопическое исследование композиций $ZrO_2-Al_2TiO_5$ // Сборник тезисов VIII Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки -2018» (2-5 апреля 2018 г.) – СПб; СПбГТИ(ТУ) 2018. –С. 48.

[2] О влиянии добавок титаната алюминия на свойства диоксида циркония / В.Н. Фищев, М.И. Теневич, Л.П. Руденок, А.К. Бачина // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018. Термодинамика и материаловедение: тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием и 12-го Всероссийского симпозиума с международным участием. 21–27 мая 2018года / под ред. В.В. Гусарова – СПб; 2018: типография «НОВЫТХИМ» – С. 334.

[3] Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.

[4] Урусов, В.С. Теория изоморфной смесимости./В.С. Урусов. - М.: Наука, 1977. 168 с.

Производство препарата Мельдоний, раствор для инъекций 100 мг/мл. Стадии: стерилизация, инспекция, упаковка и маркировка. Мощность: 1,5 млн упаковок/месяц

Федченко М.Г.¹, Басевич А.В.²

¹СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013 Московский проспект, дом 26

²СПХФУ, Санкт-Петербург, 197022, ул. Профессора Попова, д. 14, лит. А

эл. почта: maks.fedchenko.1996@mail.ru

Production of sterile meldonium injection dosage form 5 ml (10%). Stages: sterilization, inspection, packaging and labeling. Production capacity: 1.5 million packs / month

Fedchenko M.G.¹, Basevich A.V.²

¹Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

²Saint-Petersburg State Chemical Pharmaceutical Academy, Saint Petersburg, Russia

Лекарственные формы для парентерального применения представляют собой стерильные лекарственные формы, предназначенные для введения в организм человека путем инъекций, инфузий или имплантации (с нарушением целостности кожных покровов или слизистых оболочек, минуя желудочно-кишечный тракт) [1]. Основными преимуществами при парентеральном введении лекарственных средств являются точность дозировки и быстрота действия препаратов. В настоящее время потребность в инъекционных препаратах в России составляет миллиарды штук ампул в год. Полимерная ампула для жидких стерильных лекарственных форм, изготовленная по технологии Blow-Fill-Seal (Выдув-Наполнение-Герметизация), признана в мире самой совершенной для производства стерильных лекарственных растворов. При этой технологии розлива на одной машине происходит экструзия полиэтилена, автоматическое изготовление ампул методом формования и выдув стерильным сжатым воздухом, наполнение их раствором и укупорка в одном технологическом шаге.

Мельдоний относится к группе метаболических средств, он является структурным аналогом гамма-бутиробетаина, вещества, которое находится в каждой клетке организма. С 2012 года в Российской Федерации мельдоний включён в Перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов [2]. Это лекарственное средство используют для лечения различных нарушений деятельности сердечно сосудистой системы, кровоснабжения головного мозга, а также для повышения физической и умственной работоспособности.

В рамках данной работы были выполнены следующие задачи:

- Осуществлен выбор и обоснование используемого метода производства препарата Мельдоний, раствор для инъекций 100 мг/мл.
- Разработана технологическая схема производства, а также технологическая схема по стадиям, где показано движение материальных потоков сырья, полупродуктов, готового продукта, потерь и отходов.
- Рассчитан материальный баланс по стадиям и материальные часовые потоки.
- Произведён расчёт и выбор всего оборудования, которое используется на данном производстве. Приведены основные характеристики единиц оборудования.
- На основе выбранного оборудования составлена аппаратная схема производства раствора Мельдония и спецификация к ней. На схеме расставлены датчики контроля процессов, а также составлены перечень и спецификация к ним.

- Предложено и описано компоновочное решение производства в виде плана первого этажа с продольным разрезом здания.
- В экономической части были произведены расчёты основных коэффициентов эффективности производства и оценка экономической целесообразности проекта.

Литература

[1] Государственная фармакопея Российской Федерации Издание XIII Часть 1. 2016

[Электронный источник] – Режим доступа: <http://www.femb.ru/feml>

[2] Распоряжение Правительства Российской Федерации от 7 декабря 2011 г. N 2199-р

Получение отвердителя эпоксидных смол путем реакции аминолита вторичного полиэтилентерефталата

Шаботина О.О., Аликин М.Б., Панфилов Д.А.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013 Московский проспект, дом 26

эл. почта: alikinmix@gmail.com

Condensation agent for epoxy resins by reaction aminolysis of recycled polyethyleneterephthalate synthesis

Shabotina O.O., Alikin M.B., Panfilov D.A.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

В настоящее время модификация полимеров является одним из приоритетных направлений развития полимерной промышленности. Особенно актуально создание модификаторов из отходов полимерной промышленности, поскольку данный вид сырья находится в широком доступе наряду с его низкой стоимостью.

Кафедра химической технологии пластмасс проводит исследования в области применения продуктов деструкции полиэтилентерефталата (ПЭТ) в качестве модифицирующих компонентов конструкционных пеноматериалов на основе эпоксидных смол. В последние годы в работах кафедры было показано, что введение модификаторов на основе ПЭТ и гидроксилсодержащих органических соединений позволяет значительно увеличивать механическую прочность жестких пенопластов и повышать теплостойкость материалов.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности получения и применения продуктов химической деструкции вторичного ПЭТ для создания новых пеноматериалов и регулирования их комплекса свойств.

Продукт исследования представляет собой жидкость, полученную путем реакции аминолита вторичного ПЭТ при температуре 190-210°C.

Эпоксидные смолы широко используются в качестве связующего в композициях для производства высокопрочных композиционных пластиков, клеев и прессизделий, применяемых в различных отраслях промышленности, начиная от строительства и электроники и заканчивая областями аэрокосмического приборостроения. В свободном виде эпоксидная смола не применяется. Она проявляет свои уникальные свойства только в соединении с отвердителем после реакции полимеризации. В связи с этим было принято решение использовать продукт аминолита вторичного ПЭТ в качестве отвердителя, с целью определения влияния его на физико-механические и другие эксплуатационные свойства.

Процесс отверждения проводили при различных температурах, для определения характеристик разработанных продуктов. Количество отвердителя в конечной композиции составило 15 массовых частей на 100 массовых частей эпоксидной смолы.

Таблица 1 – Время отверждения композиций разработанными отвердителями

Содержание ПЭТ в отвержденной композиции, массовых частей	Время отверждения		
	При 25°C, ч	При 50°C, мин	При 100°C, мин
0 мас.ч. ПЭТ	24	25	2,30
0,65 мас.ч. ПЭТ	24	13	2,10
1,95 мас.ч. ПЭТ	10	12	2,50
3,25 мас.ч. ПЭТ	8	12	2,25

Физико-химические свойства гелей карбопола

Васильева П.А., Дмитриева И.Б., Павлова Е.Ю.

СПХФУ, Санкт-Петербург, 197376, ул. Профессора Попова, 14, лит. А

эл. почта: polina.vasileva@spsru.ru

Physical and chemical properties of carbopol gels

Vasileva P.A., Dmitrieva I.B., Pavlova E.U.

Saint-Petersburg State Chemical Pharmaceutical Academy, Saint Petersburg, Russia

В настоящее время в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности активно используются продукты потребления в дисперсных формах и, в частности, в виде гелей. Свойства гелей зависит от природы гелеобразователя,

В данной работе приведены результаты исследования физико-химических свойств гелей на основе карбопола марки 974P NF. Изучены реологические свойства гелей в зависимости от их концентрации при варьировании pH и температуры. Вязкость гелей определяли на вискозиметр Брукфелда. Методом дифференциально-термического анализа при низких скоростях нагревания исследована фазовая диаграмма системы.

На рис.1. приведена зависимость вязкости (η) геля от массовой доли карбопола. Как следует из рисунка, вязкость нелинейно увеличивается с ростом концентрации гелеобразователя, что свидетельствует о возрастании процессов структурообразования в системе. Изучение влияние pH показало (рис.2), что с ростом pH карбоксильные группы Карбопола ионизируются, между образованными отрицательными зарядами происходит отталкивание, цепи распрямляются, что приводит к набуханию полимера [1] и усилению процессов структурирования.

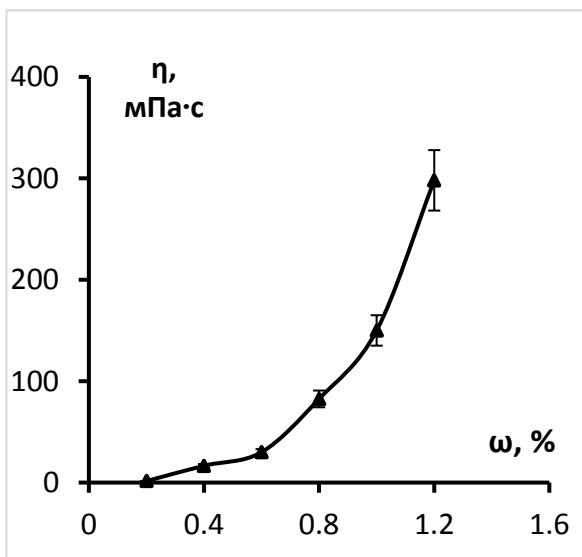


Рис. 1. Зависимость вязкости геля от содержания карбопола.

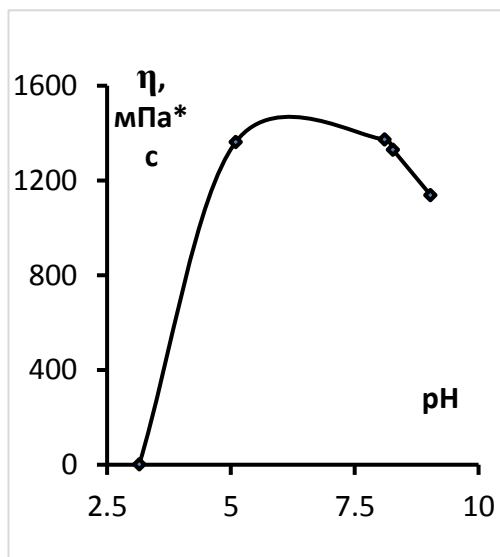


Рис.2. Зависимость вязкости геля от pH.

В работе изучено влияние температуры на вязкость геля карбопола. При концентрациях карбопола меньше 0,6 % с ростом температуры вязкость геля уменьшалась в соответствии с теоретическими представлениями. Иная картина наблюдалась для гелей с $\omega (\%) \geq 0,6 \%$. В этом случае вязкость гелей с ростом температуры возрастала. По-видимому, за счет увеличения числа и диссоциации карбоксильных групп с ростом температуры с ростом

концентрации карбопола происходит усиление процессов структурирования. Получены фазовые диаграммы для систем карбопол – вода и водные раствор танина – гель.

Проведенные исследования позволяют улучшить качество гелей карбопола, используемых для приготовления кремов, мазей, моющих средств.

Литература

[1] Слепнев, М.В. Технология экстемпоральных мазей с применением редкосшитых акриловых полимеров: автореф. дис. канд. фарм. наук: 15.00.01/М.В. Слепнев.–СПб., 2004.

Цитотоксичность и связывание с белками производных фуллерена C₆₀ с L-лизиним и L-гидроксипролином

Мещеряков А.А.¹, Семенов К.Н.^{1,2}, Шаройко В.В.¹

¹СПбГУ, Санкт-Петербург, 198504, Университетский проспект, 26

²СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013 Московский проспект, дом 26

эл. почта: *anmeshcheryak@gmail.com*

Cytotoxicity and protein-binding of the fullerene C₆₀ derivatives with L-lysine and L-hydroxyproline

Meshcheriakov A.A.¹, Semenov K.N.^{1,2}, Sharoyko V.V.¹

¹Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

²Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Фуллерены, обладая рядом уникальных физико-химических свойств, таких как высокая липофильность, сродство к свободным радикалам, фотосенсибилизация, являются потенциальными фармакологическими агентами для широкого спектра областей биологии и медицины [1]. Синтез водорастворимых производных фуллеренов с аминокислотами позволяет решить проблемы их биодоступности [2,3]. В качестве объектов исследований нами были выбраны производные фуллерена C₆₀ с L-аминокислотами: лизином и гидроксипролином. Известно, что синергетический эффект L-лизина, L-гидроксипролина и аскорбиновой кислоты способен приводить к значительному ингибированию инвазии опухолевых клеток. Поэтому данная смесь является перспективным кандидатом для терапевтического использования при лечении агрессивных форм рака за счет блокирования метастаз [4].

Настоящая работа посвящена изучению цитотоксичности и связыванию с белками производных C₆₀ с L-лизиним и L-гидроксипролином (C₆₀-Lys, C₆₀-Hyp). Используя МТТ-тест, нами были получены данные о цитотоксичности данных производных по отношению к клеточным линиям НЕК293 (клетки почки эмбриона человека), А172 (клетки глиобластомы), А549 (клетки карциномы легкого). Было установлено, что C₆₀-Lys и C₆₀-Hyp не токсичны для здоровых клеток линии НЕК293, при этом наблюдалось ингибирование пролиферации опухолевых клеток линий А172 и А549.

Из спектров флуоресценции (Рис.1), используя уравнение Скэтчарда (1), были получены значения констант связывания производных C₆₀-Lys, C₆₀-Hyp с HSA (человеческий сывороточный альбумин) и RatCol (коллаген из хвостов крыс), а также рассчитаны значения термодинамических функций данного процесса:

$$\lg \frac{F_0 - F}{F} = \lg K_b + n \lg Q \quad (1)$$

где F_0 и F – интенсивность флуоресценции в отсутствие и присутствии тушителя (производного фуллерена с аминокислотой), K_b – константа связывания, Q – концентрация тушителя, n – число сайтов связывания.

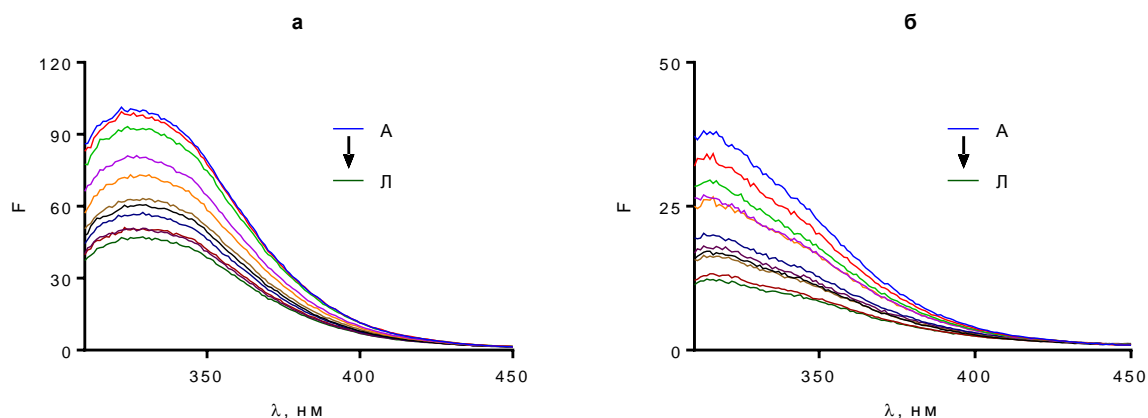


Рис. 1. Спектры флуоресценции (а) HSA; (б) RatCol в отсутствие и в присутствии C₆₀-Lys. (А-Л) 3 мкМ белка в присутствии 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30 мкМ C₆₀-Lys соответственно.

Было установлено, что значения констант связывания (Табл.1) C₆₀-Lys и C₆₀-Hyp с HSA находятся в эффективном диапазоне, необходимом для выполнения альбумином транспортных функций в кровотоке (10⁴-10⁵ M⁻¹). Полученные отрицательные значения изменения энтальпии и энтропии реакции образования комплексов являются типичным для образования водородных связей, поэтому можно предположить, что образование комплексов с HSA и RatCol происходит за счет аминокислотных остатков производных фуллеренов.

Таблица 1 - Значения констант связывания производных C₆₀-Lys и C₆₀-Hyp с HSA

	$K_b \cdot 10^5, M^{-1}$		
	25°C	30°C	37°C
C ₆₀ -lys	5.28±0.37	1.24±0.09	0.47±0.02
C ₆₀ -hyp	1.29±0.09	0.95±0.11	0.60±0.06

Литература

- [1] F. Cataldo, T. Da Ros, Medicinal chemistry and pharmacological potential of fullerenes and carbon nanotubes, Springer, 2008.
- [2] K.N. Semenov, A.A. Mescheriakov, N.A. Charykov, et al., Physico-chemical and biological properties of C₆₀-L-hydroxyproline water solution, RSC Adv. 7 (2017) 15189-15200
- [3] K.N. Semenov, A.A. Mescheriakov, N.A. Charykov, et al., Physico-chemical properties of C₆₀-L-threonine water solution, J. Mol.Liq. 242 (2017) 940-950.
- [4] Netke S.P., Ivanov V., Roomi M.W., et al. // 19th Annual Miami Breast Cancer Conference, 2002.

Термодинамическое изучение полигидроксифуллерена $C_{60}(OH)_{40}$

Подольский И.И.¹, Семенов К.Н.¹, Чарыков Н.А.²

¹СПбГУ, Санкт-Петербург, 198504, Университетский проспект, 26

²СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013 Московский проспект, дом 26

эл. почта: *podolsky48@gmail.com*

Thermodynamics of $C_{60}(OH)_{40}$ polyhydroxyfullerene

Podolsky I.I.¹, Semenov K.N.¹, Charykov N.A.²

¹Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

²Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

В рамках данной работы представлены результаты термодинамического и термического изучения полигидроксилированного производного фуллерена $C_{60} - C_{60}(OH)_{40}$, а также моделирования температурной зависимости изобарной теплоемкости с помощью квантово-химических расчетов [1].

Температурная зависимость изобарной теплоемкости $C_{60}(OH)_{40}$

1. Идентификация исследуемого фуллеренола проводилась методами ИК-спектроскопии (Shimadzu FTIR-8400S spectrometer), масс-спектрометрии (Bruker Daltonik MaXis), элементного анализа (Euro EA3028-HT), ВЭЖХ (Shimadzu LC-20 Prominence) и ^{13}C ЯМР спектроскопии (Bruker Advance III 400 WB). Такой комплексный подход позволил установить состав образца как $C_{60}(OH)_{40}$ с содержанием основного компонента 99.8%.

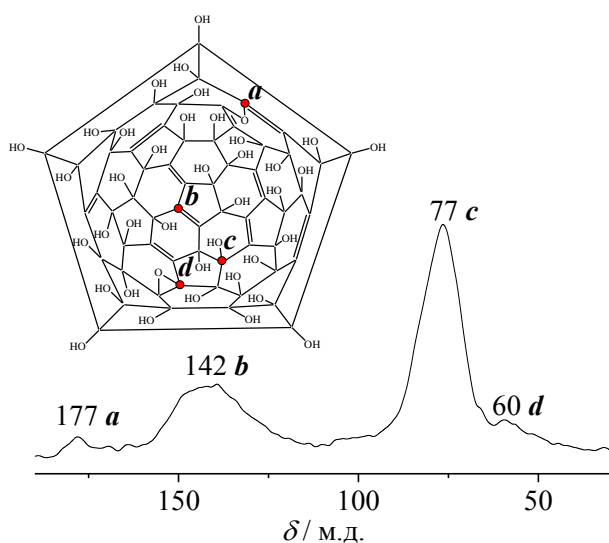


Рис. 1. ^{13}C ЯМР спектр фуллеренола $C_{60}(OH)_{40}$, полученный методом CP/MAS

около 77 м.д. соответствует атомам фуллеренового кора, присоединенным непосредственно к гидроксильным группам (Рис. 1, *c*); *iv*) слабый сигнал с химическим сдвигом равным 60 м.д. можно отнести к атомам углерода входящим в состав эпоксидной группы (Рис. 1, *d*). Слабые интенсивности пиков около 177 м.д. и 60 м.д. говорят о низком содержании соответствующих групп, что согласуется с данными ВЭЖХ анализа (содержание основного компонента 99.8%).

2. Измерения изобарной теплоемкости ($C_{p,m}^{\circ}$) фуллеренола $C_{60}(OH)_{40}$ проведены методом адиабатической калориметрии с использованием калориметра АК-9.02/ВСТ-21.

В качестве примера приведен ^{13}C ЯМР спектр (Рис. 1.), полученный методом CP/MAS в твердотельном варианте. Анализ полученного спектра позволяет охарактеризовать фуллеренол $C_{60}(OH)_{40}$ следующим образом: *i*) слабый пик в районе 177 м.д. можно отнести к атомам углерода фуллеренового кора соединенным через кислород (Рис. 1, *a*); *ii*) широкий пик в районе 142 м.д. соответствует неизменным атомам фуллеренового кора (Рис. 1, *b*); *iii*) интенсивный пик

Калибровка прибора проводилась с использованием бензойной кислоты ($w = 0.99998$) и синтетического сапфира ($w = 0.99999$) в качестве стандартов. Абсолютные средние отклонения для теплоемкостей стандартов составили 0.4% ($T > 20$ К) и 2.0% ($T < 20$ К) для бензойной кислоты, и 0.2% ($T > 30$ К) и 2.0% ($T < 30$ К) для сапфира. Масса исследуемого образца составляла 0.207 г, измерения теплоемкостей проводились в температурных интервалах от $T = 79$ до 326 К и от $T = 5$ К до 87 К с использованием жидкого азота и жидкого гелия соответственно. Компьютерное моделирование температурной зависимости теплоемкости проводилось на основании теории функционала плотности (DFT) с использованием программного пакета Material Studio. Калибровка рассчитанных значений проводилась на основании расчетных данных для бензойной кислоты.

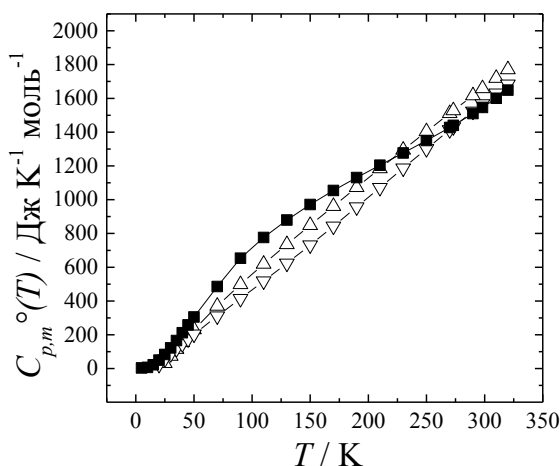


Рис. 2. Экспериментальная температурная зависимость изобарной теплоемкости фуллеренола $C_{60}(OH)_{40}$ (■), а также температурные зависимости значений, полученные методом квантово-химического расчета с помощью функционалов PBE (∇) и HCTH (Δ).

На Рис. 2 представлена температурная зависимость изобарной теплоемкости полигидроксиллированного фуллерена $C_{60}(OH)_{40}$ и значения изобарных теплоемкостей полученные на основании квантово-химических расчетов, рассчитанные с помощью функционалов PBE и HCTH. Анализ Рис. 2 показывает, что в исследованном диапазоне температур не наблюдается фазовых превращений или аномалий $C_{p,m}$. Видно, что расчётные данные хорошо соответствуют экспериментальным, абсолютные средние отклонения составляют 9.5% для функционала PBE и 8% для HCTH. Такое расхождение связано с ангармоничностью внутримолекулярных колебаний, которые учтены в методике расчета.

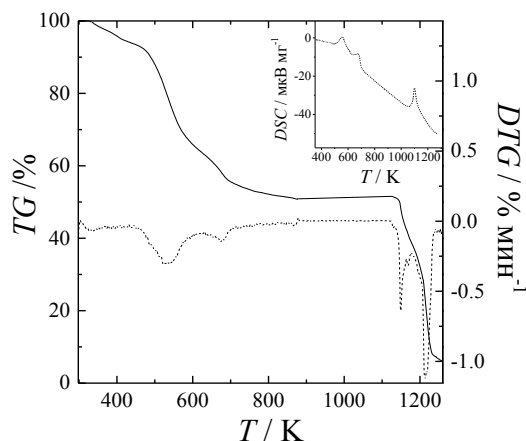


Рис.3. Результаты комплексного термического анализа $C_{60}(OH)_{40}$ в температурном диапазоне от $T = 298.62$ до 1259.97 К.

3. Комплексный термический анализ $C_{60}(OH)_{40}$ производного проводился на синхронном анализаторе Shimadzu DTG-60H в атмосфере воздуха со скоростью 5 К в минуту.

Результаты термогравиметрического анализа приведены на Рис. 3. Анализ экспериментальных данных показывает следующее: *i*) фуллеренол $C_{60}(OH)_{40}$ термически стабилен при температурах ниже $T = 340$ К; *ii*) результаты анализа хорошо соответствуют [2]: разрушения начинается при $T = 340$ К – 1100 К и может состоять из процессов дегидроксилирования, образования ацеталей и пинаколино-подобных перегруппировок гидроксильных групп с их последующим разрушением. Потеря массы (*TG*) в температурном диапазоне $T = 340$ К – 1100 К составляет 48.57%, что соответствует потере 40 гидроксильных групп; *iii*) процесс разрушения фуллеренового кора начинается при $T = 1100$ К. Таким образом, метод термогравиметрии применим для идентификации полигидроксилированных фуллеренов.

Литература

- [1] G.O. Iurev, M.I. Lelet, E.I. Pochkaeva, A. V Petrov, K.N. Semenov, N.A. Charykov, N.E. Podolsky, L.L. Dulneva, V. V Sharoyko, I. V Murin, Thermodynamic and thermal properties of the C_{60} -L-Arg derivative // J. Chem. Therm. 2018. 127. P 39-44.
- [2] T.H. Goswami, R. Singh, S. Alam, G.N. Mathur, Thermal analysis: a unique method to estimate the number of substituents in fullerene derivatives // Thermochemica Acta. 2004. 419. P. 97–104.

Антиоксидантные свойства растворов производного C₆₀-Arg (C₆₀(C₆H₁₃N₄O₂)₈H₈)

Почкаева Е.И.^{1,2}, Агеев С.В.¹, Семенов К.Н.¹, Чарыков Н.А.³, Шаройко В.В.¹

¹СПбГУ, Санкт-Петербург, 198504, Университетский проспект, 26

²НМИЦ им. В. А. Алмазова, ул. Аккуратова 2, Санкт-Петербург, 197341.

³СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013 Московский проспект, дом 26

эл. почта: pochkaeva20@mail.ru

Antioxidant properties of C₆₀-Arg (C₆₀(C₆H₁₃N₄O₂)₈H₈) aqueous solutions

Pochkaeva E.I.^{1,2}, Ageev S.V.¹, Semenov K.N.¹, Charykov N.A.³, Sharoyko V.V.¹

¹Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

²Almazov National Medical Research Centre, Saint Petersburg, Russia

³Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Водорастворимые производные фуллеренов с аминокислотами, благодаря уникальной структуре и физико-химическим свойствам, имеют широкие перспективы применения в различных отраслях науки, техники и особенно в биомедицине [1,2]. К настоящему времени проведено большое число исследований по изучению производных фуллеренов с аминокислотами, а именно физико-химических свойств и биологической активности (антиоксидантной, антиапоптозной, антиопухоловой и др.) [3-5].

В данной работе представлены результаты идентификации производного фуллерена C₆₀ с L-аргинином (C₆₀(C₆H₁₃N₄O₂)₈H₈, C₆₀-Arg), а также результаты изучения антиоксидантных свойств водных растворов C₆₀-Arg.

Идентификация полученного производного проводилась методами ИК-спектроскопии, ¹³C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, комплексного термического анализа и элементного анализа. Так как в процессе растворения C₆₀-Arg наблюдалось образование крупных ассоциатов с размерами сотен и тысяч нм, то регистрация спектров жидкофазного ЯМР невозможна. Поэтому для регистрации спектров был использован метод твердотельного ЯМР.

В качестве примера на Рис. 1 представлен набор CP/MAS спектров ЯМР C₆₀-Arg, полученных при разных временах контакта. При малых временах контакта (от 7 до 10 мкс) наблюдаются сигналы, соответствующие двум –CH₂– структурным элементам молекулы L-аргинина, имеющие величины химического сдвига, равные (27.5 и 43.1) ppm. При времени контакта больше 20 мкс возникает сигнал, имеющий величину химического сдвига около 56 ppm, который соответствует –CH– структурному элементу молекулы L-аргинина. На следующем этапе, когда время контакта превышает 100 мкс, на спектре видны пики, соответствующие атомам углерода в позициях C{N₃} и –COOH молекулы L-аргинина с химическими сдвигами (158 и 176.4) ppm. Остальные сигналы с химическими сдвигами (139.6, 76.2, 63.7 и 16.4) ppm, полученными при времени контакта 500 мкс, относятся к атомам углерода фуллерена (в частности, спектральная линия с химическим сдвигом 76.2 ppm может быть отнесена к атомам углерода фуллеренового кора, связанного с атомом водорода).

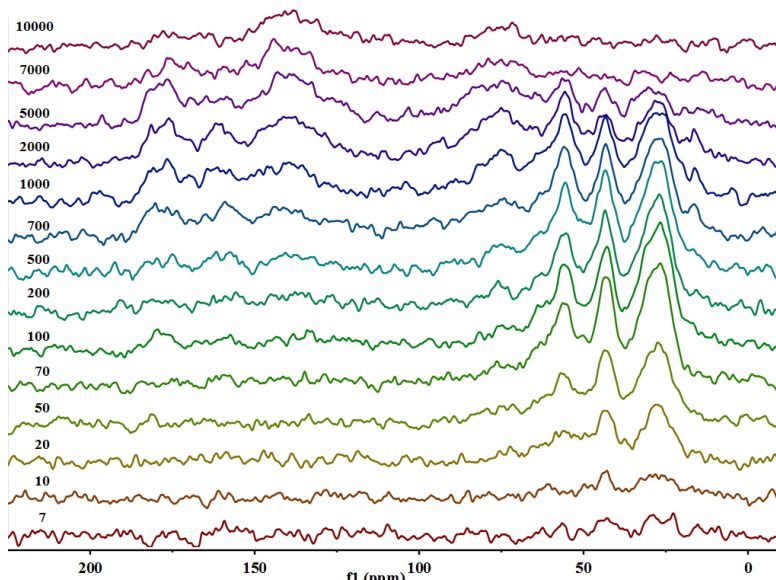
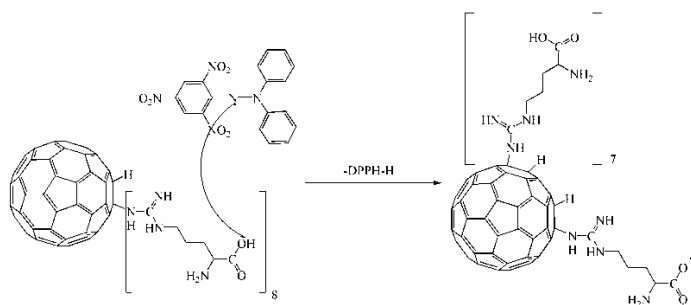


Рис. 1. Набор CP/MAS спектров ЯМР C_{60} -Arg, полученных при разных временах контакта (указаны слева от спектров в мкс).

В данной работе была изучена антиоксидантная активность C_{60} -Arg в реакции со стабильным радикалом DPPH (дифенилпикрилгидразил). На Рис. 2 показан механизм реакции взаимодействия C_{60} -Arg с DPPH. Этот процесс включает две стадии: (i) передача водорода радикалу DPPH (быстрая стадия) и (ii) нуклеофильная атака C=C связи (медленная стадия).

i



ii

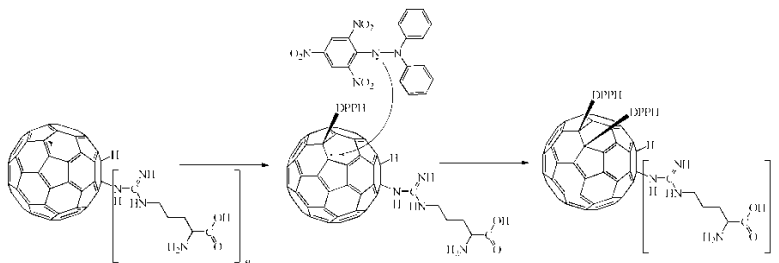


Рисунок 2 - Механизм реакции производного фуллера C_{60} -Arg с DPPH: (i) быстрая стадия, (ii) медленная стадия.

Для производного C_{60} -Arg была рассчитана величина антиоксидантной эффективности (AE) по уравнению 1:

$$AE = \frac{1}{EC_{50} \cdot T_{EC_{50}}} \quad (1),$$

где EC_{50} – количество антиоксиданта, необходимое для восстановления половины радикалов, $T_{EC_{50}}$ – время восстановления половины радикалов.

Величина AE для производного C_{60} -Arg составила $2.39 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ($T_{EC_{50}} = 4189 \text{ с}$, $EC_{50} = 100 \text{ мкМ}$). Согласно литературным данным, для синтетического промышленного антиоксиданта ионола величина AE составляет $0.58 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ($T_{EC_{50}} = 2100 \text{ с}$, $EC_{50} = 82 \text{ мкМ}$). Из полученных данных следует, что производное C_{60} -Arg обладает выраженными антиоксидантными свойствами.

Литература

- [1] K.N. Semenov, N.A. Charykov, V.N. Postnov et al. Fullerenols: Physicochemical properties and applications // Progress in Solid State Chemistry. 2016. 44 [2]. P. 59–74.
- [2] K.N. Semenov, E.V. Andrusenko, N.A. Charykov et al. Carboxylated fullerenes: Physicochemical properties and potential applications // Progress in Solid State Chemistry. 2017. 47-48. P. 19-36.
- [3] S.M. Mirkov, A.N. Djordjevic, N.L. Andric, S.A. Andric, T.S. Kostic, G.M. Bogdanovic, M.B. Vojinovic-Miloradov, R.Z. Kovacevic, Nitric oxide-scavenging activity of polyhydroxylated fulleranol, $C_{60}(\text{OH})_{24}$, Nitric Oxide. 11 (2004) 201–207.
- [4] Y. Saitoh, A. Miyanishi, H. Mizuno, S. Kato, H. Aoshima, K. Kokubo, N. Miwa, Super-highly hydroxylated fullerene derivative protects human keratinocytes from UV-induced cell injuries together with the decreases in intracellular ROS generation and DNA damages, J. Photochem. Photobiol. B Biol. 102 (2011) 69–76
- [5] F. Jiao, Y. Liu, Y. Qu, W. Li, G. Zhou, C. Ge, Y. Li, B. Sun, C. Chen, Studies on anti-tumor and antimetastatic activities of fulleranol in a mouse breast cancer model, Carbon N. Y. 48 (2010) 2231–2243.

Гидротермальный и микроволновой синтез ортофосфатов редкоземельных металлов

Еникеева М.О.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр-т, 26

эл. почта: odin2tri4567@gmail.com

Hydrothermal and microwave synthesis of rare-earth orthophosphates

Enikeeva M.O.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

В последнее время существенный интерес представляет получение нанокристаллических материалов, которые обладали бы малой площадью поверхности и особыми механическими свойствами [1-2]. Такие структуры, в частности, на основе редкоземельных металлов находят применение в оптических приборах, керамике, каталитических комплексах, биомедицине, композиционных материалах. Структуры, допированные ионами других металлов способны действовать как электрически-, магнитно- и оптически- функциональные материалы [3]. Целью данной работы является изучение влияния условий гидротермальной и микроволновой обработки на морфологические и физические свойства порошков состава $\text{La}_{0.9}(\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.05})\text{PO}_4$.

В качестве исходных веществ использовались лантан азотнокислый 6-водный (хч), гадолиний азотнокислый 6-водный (хч), церий азотнокислый 6-водный(ч) и аммоний фосфорнокислый, 1-замещенный (хч). Синтез осуществлялся в гидротермальных и микроволновых условиях при температуре 210°C, pH=1, время изотермической выдержки для гидротермального синтеза составляло 4 и 20 часов, для микроволнового синтеза – 2 и 3,5 ч. Полученные образцы по данным рентгенофазового анализа представляли собой фазу монацита с различными размерами кристаллитов: для $\tau = 2$ ч – 16 ± 3 нм, для $\tau = 20$ ч – 21 ± 4 нм. По данным СЭМ обнаружено, что морфология частиц зависит от времени изотермической выдержки (Рис. 1) и не зависит от выбора методики. Все полученные образцы имеют форму палочек с различным аспектным соотношением (отношение длины к ширине).

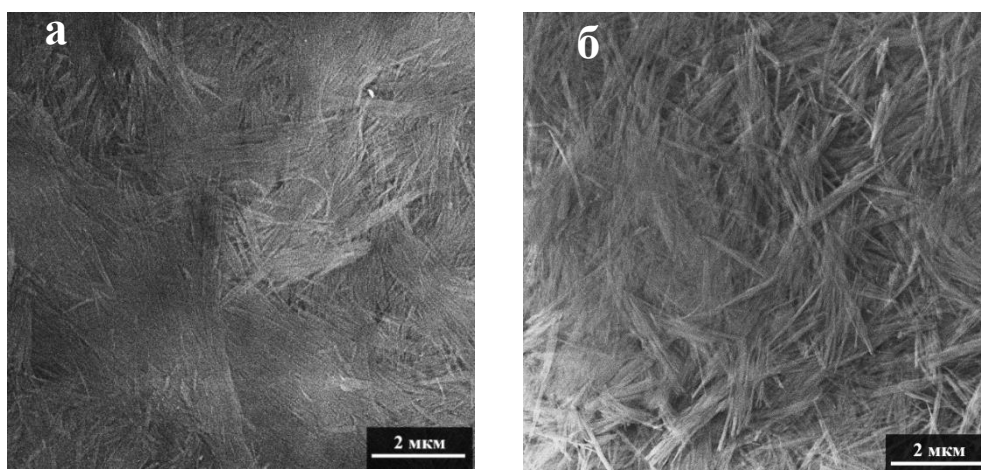


Рис. 1 Микроструктура образцов $\text{La}_{0.9}(\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.05})\text{PO}_4$ при : а) $\tau = 3,5$ ч; б) $\tau = 20$ ч

С увеличением времени изотермической выдержки существенно наблюдался рост наночастиц в длину: для $\tau = 2 - 20$, для $\tau = 20$ ч – 40. Дополнительно были проведены

исследования по изучению площади удельной поверхности образцов, которая составила 41 г/см³.

Литература

[1] Talapin, D.V., Lee, J.-S., Kovalenko, M.V., and Shevchenko, E.V. // Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. Chem. Rev. 2010. N.110. V.1. P.389–458.

[2] Kagan, C.R., Lifshitz, E., Sargent, E.H., and Talapin, D.V. // Building devices from colloidal quantum dots. Science. 2016. N.353. V.6302. P.885–893.

[3] Anfimova T., Li Q., Jensen J.O., Bjerrum N.J. // Int. J. Electrochem. Sci. 2014. V.9. P.2285–2300.

Квантово-химический расчет ИК спектров аминокислот. L-ЛИЗИН

Аббас Р., Изотова С.Г.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: rashad88abbas@gmail.com

Quantum-chemical calculation of the IR spectra of amino acids. L-lysine

Abbas R., Izotova S.G.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Для определения характера координации в аддуктах легких фуллеренов и незаменимых аминокислот представляется перспективным использование квантово-химического метода расчета ИК-спектров, дающих богатую информацию о типах колебаний [3].

В данной работе сделан первый шаг на пути решения этой задачи - предпринята попытка расчета ИК спектра на примере одной из аминокислот - L-Лизина.

L-Лизин (2,6-диаминогексановая кислота) - незаменимая алифатическая аминокислота, характеризующаяся хорошо выраженными основными свойствами, необходима для роста и поддержания баланса азота в организме [1]. Входит в состав белков, выполняя многофункциональные задачи в организме человека. Среди множества полезных свойств лизина – возможное широкое использование его в фармакологии, в том числе, перспективность его в поиске противоонкологических лекарств[2].

В данной работе расчёты проводили с помощью программного квантово-химического пакета Gaussian 09. В качестве метода расчета использовали метод функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) в сочетании с базисными наборами 6-31G (d, p) и 6-311G (d, p). В значениях волновых чисел колебаний учитывали поправку с помощью корреляционных коэффициентов. Расчетные данные сведены в таблицу 1 и сопоставлены с имеющийся в литературе экспериментальной информацией. Геометрически оптимизированная структура представлена на рис.1, расчетный ИК спектр - на рис.2. Выполнено отнесение активных в ИК колебаний.

Таблица 1 Сопоставление расчетных и экспериментальных данных [5]

Волновое число, см ⁻¹ Расчёт (6-31G (d, p))	Интенсивность, D (10 ⁻⁴⁰ esu ² см ²)	Волновое число, см ⁻¹ [5]	Отнесение	Примечание
3443,2	253	3426,5	v(OH)	17O18H
3109,05	21		v(CH)	CH ₂ асим. около COOH
3084,1	45		v(CH)	CH ₂ асим. около COOH
3051,88	52,2		v(CH)	HCCH асим. Вблизи NH ₂ концевой
3044,91	35		v(CH)	CH ₂ все асим.
2930,53	84	2957,9	v(CH)	CH около NH ₂ концевой
1870	263		v(CO)	C=O
1668,45	24	1629,4	δ(NH ₂)	NH ₂ ножн
1663,92	29		δ(NH ₂)	NH ₂ ножн
1443,25	435	1504,9	δ(COH)	COH

1442,34	76	1420,7	w(CH ₂)	CH ₂ веерн. около NH ₂ концевой группы
1017,76	45		w(NH ₂)	NH ₂ веерн. около COOH
901,54	88		δ(COH)	HOCCNH торсион.?
871,58	153		w(NH ₂)	NH ₂ веерн. обе
842,63	119		w(NH ₂)	NH ₂ веерн. обе
271,13	46		r(NH ₂)	NH ₂ маятн. концевая

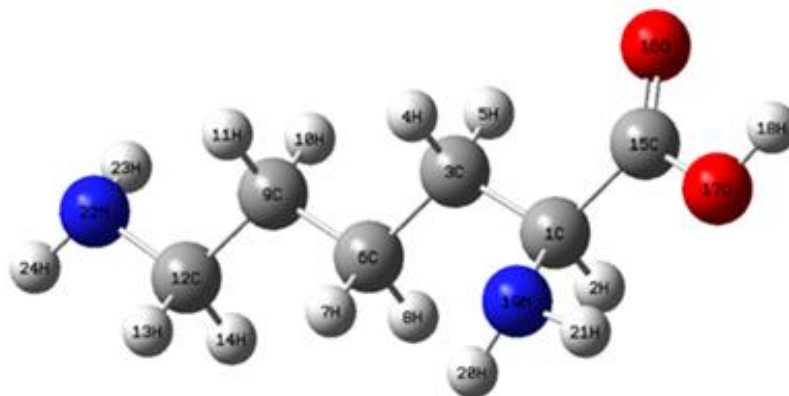


Рис.1 Геометрически оптимизированная структура L-лизина

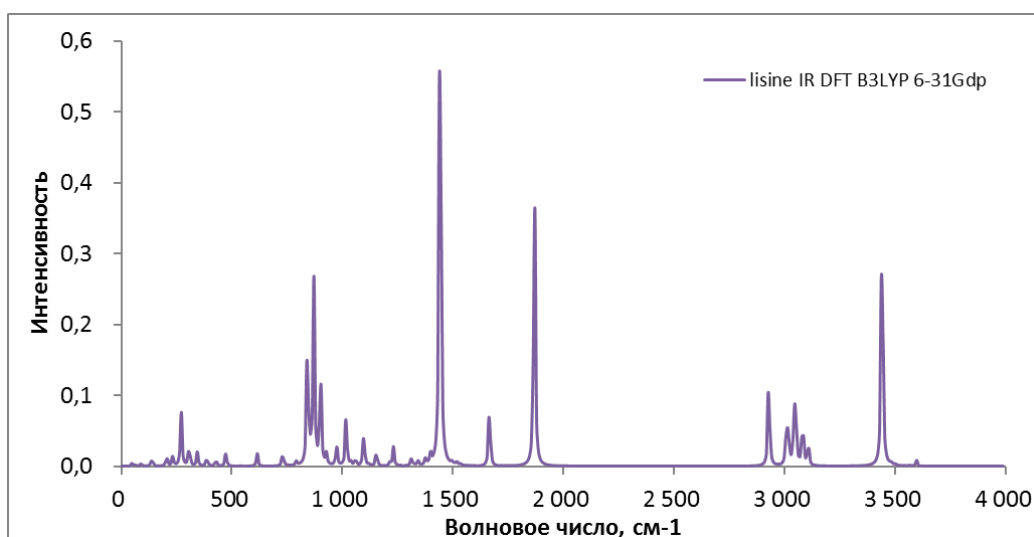


Рис.2 Расчетный ИК спектр L-лизина

Литература

- [1] T. BIRCHAL and A. F. REID, J. Solid State Chem. 13 (1976),351.
- [2] Music S, Maljkovic M ,Popovic S,Trojko R.,CroatChemActa 1999;72:789–802.
- [3] The infrared spectra of solid solutions of some iron and chromium oxides,K. Volenik F. Hanousek,B. Strauch ,State Research Institute for the Protection of Materials, Prague.
- [4] Nonaka AG, Batista MA, Inoue TT, Costa ACS. Thermal Transformation and Characterization of Synthetic Al-Substituted Maghemites (γ -Fe_{2-x}Al_xO₃). Rev Bras Cienc Solo. 2016
- [5] Makreski, P., Jovanovski, G., Kaitner, B., Stafilov, T., Boev, B. & Cibrev, D. (2004): Minerals from Macedonia. X. Separation and identification of some oxide minerals by FT IR spectroscopy, AAS, AES-ICP and powder XRD. – N. Jb. Miner. Abh. (180): 215–243.

Физико-химические свойства водных растворов производного C_{70} -Thr ($C_{70}(C_4H_9NO_3)_2$)

Агеев С.В.¹, Семенов К.Н.¹, Чарыков Н.А.²

¹СПбГУ, Санкт-Петербург, 198504, Университетский проспект, 26

²СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013 Московский проспект, дом 26

эл. почта: ageev.sergey06@gmail.com

Physicochemical properties of C_{70} -Thr ($C_{70}(C_4H_9NO_3)_2$) aqueous solutions

Ageev S.V.¹, Semenov K.N.¹, Charykov N.A.²

¹Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

²Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Производные фуллерена и, в частности, производные лёгких фуллеренов с аминокислотами являются перспективными соединениями из-за возможностей практического применения в биохимии и медицине [1-3]. Например, они могут быть использованы в качестве противоопухолевых, нейропротективных, противовирусных препаратов и обладают противомикробной и антиоксидантной активностью. В то же время для реализации биомедицинского потенциала этих соединений важно провести исследование физико-химических свойств и установить взаимосвязь между структурой производных фуллеренов, его свойствами и биологической активностью.

Настоящая работа посвящена физико-химическому исследованию водных растворов производного C_{70} -L-треонина ($C_{70}(C_4H_9NO_3)_2$, C_{70} -Thr). В результате проведённых исследований были получены экспериментальные температурные и концентрационные зависимости плотностей водных растворов (ρ) и рассчитаны парциальные объёмы компонентов раствора (V) (Рис. 1 и 2). Кроме того, были получены концентрационные зависимости (в диапазоне концентраций $C = 0.001 - 5 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$) распределения ассоциатов по

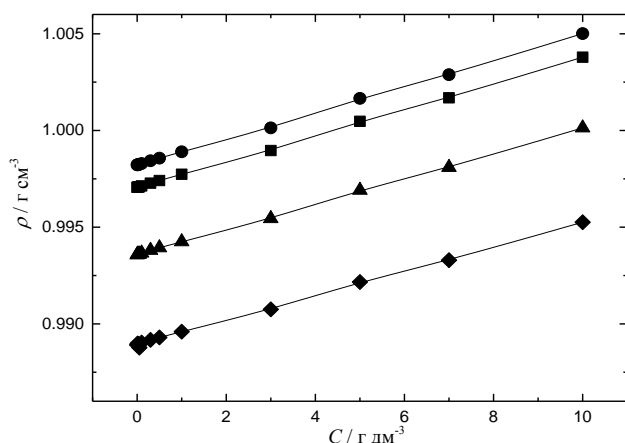


Рис. 1. Зависимость плотности (ρ) водных растворов производного C_{70} -Thr от концентрации при (●) 293.15 К, (■) 298.15 К, (▲) 313.15 К, (◆) 333.15 К. $C_{C_{70}\text{-Thr}}$ – объёмная концентрация C_{70} -Thr

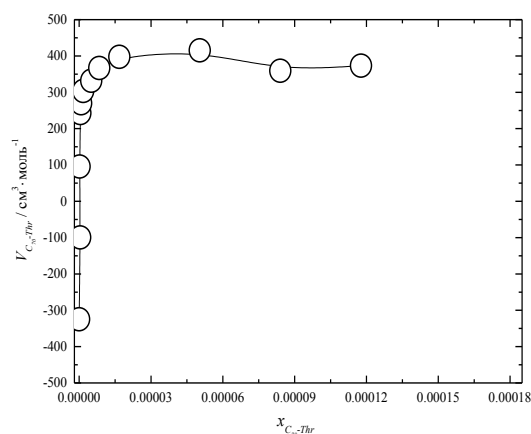


Рис.2. Зависимость парциального объёма производного C_{70} -Thr от мольной доли при $T = 298.15 \text{ К}$

размерам (δ) (Рис. 3) и электрофоретической подвижности (U_i), на основании которых были рассчитаны значения ζ -потенциалов при 298.15 К (Рис. 4).

Рис. 2 демонстрирует концентрационную зависимость парциального молярного объёма C_{70-Thr} ($V_{C_{70-Thr}}$) при 298.15 К. Высокие абсолютные значения в области разбавленных растворов показывают, что добавление даже небольших количеств C_{70-Thr} приводит к значительному уплотнению и структурированию водного раствора. Можно сделать вывод, что производное встраивается в структуру водного раствора и занимает объём, соответствующий электронной структуре.

На Рис. 3 представлены экспериментальные данные распределения ассоциатов C_{70-Thr} по размерам. Анализ данных показывает следующее: мономерные молекулы C_{70-Thr} с линейными размерами 2 нм в диапазоне концентраций $C = 0.001 - 5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ не были обнаружены. В диапазоне концентраций $C = 0.001 - 0.5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ наблюдалось образование ассоциатов второго типа с линейными размерами 100-200 нм. В диапазоне концентраций $C = 1 - 5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ наблюдается одновременное присутствие кластеров первого порядка с линейными размерами 30-50 нм, кластеров второго порядка с линейными размерами 100-200 нм и кластеров третьего порядка с линейными размерами 5-6 мкм.

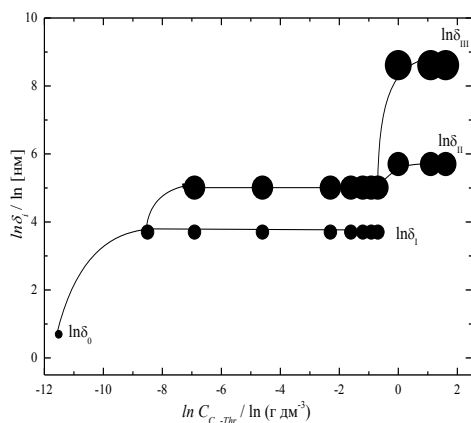


Рис. 3. Концентрационная зависимость распределения ассоциатов C_{70-Thr} по размерам (δ) в водном растворе при 298.15 К в логарифмической шкале. $C_{C_{70-Thr}}$ – объёмная концентрация C_{70-Thr} .

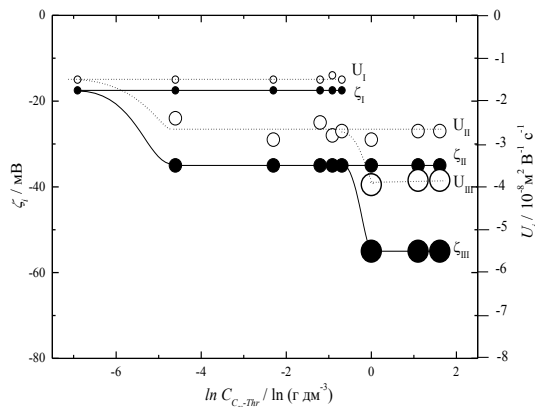


Рис.4. Концентрационные зависимости ζ -потенциала и электрофоретической подвижности (U_i) для ассоциатов водных растворов C_{70-Thr} первого, второго и третьего порядков при 298.15 К. $C_{C_{70-Thr}}$ – объёмная концентрация C_{70-Thr} .

На Рис. 4 представлена концентрационная зависимость ζ -потенциала в бинарной системе C_{70-Thr} -вода. Анализ полученных данных показывает следующее: в диапазоне концентраций $C = 0.001 - 5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ значения ζ -потенциалов растворов C_{70-Thr} отрицательны и равны (-60 – -15) мВ, что свидетельствует об их электрокинетической устойчивости. Сравнение экспериментальных данных, представленных на Рис. 3 и 4, выявляет несоответствие типов ассоциатов в диапазоне концентраций до $C = 0.01 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$, что связано с различными условиями проведения экспериментов, а именно присутствием или отсутствием разности потенциалов. При наличии разности потенциалов заряженные частицы производного фуллерена C_{70-Thr} могут ассоциировать или диссоциировать в зависимости от соотношения поверхностных зарядов и условий гидратации кластеров.

Литература

[1] K.N. Semenov, N.A. Charykov, V.N. Postnov, V.V. Sharoyko, I.V. Vorotyntsev, M.M.

Galagudza, I.V. Murin, Fullerenols: Physicochemical properties and applications, *Prog. Solid State Chem.* 44 (2016) 59–74. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2016.04.002.

[2] K.N. Semenov, E. V. Andrusenko, N.A. Charykov, E. V. Litasova, G.G. Panova, A. V. Penkova, I. V. Murin, L.B. Piotrovskiy, Carboxylated fullerenes: Physico-chemical properties and potential applications, *Prog. Solid State Chem.* 47–48 (2017) 19–36. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2017.09.001.

[3] F. Cataldo, T. Da Ros, Medicinal chemistry and pharmacological potential of fullerenes and carbon nanotubes, Springer, 2008.

Синтез NiFe_2O_4 методом растворного горения

Азарцова В.В., Павлова Е.А.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: *i-no-vika@bk.ru*

Solution combustion synthesis of NiFe_2O_4

Azartsova V.V., Pavlova E.A.

¹Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Получение материалов горением растворов - универсальный процесс. Это простой и быстрый метод синтеза наноразмерных материалов как на основе оксидов (например, оксиды железа), так и до сложных легированных фаз (например, перовскиты), которые имеют различные физико-химические характеристики [1].

Главная особенность данного процесса заключается в том, что он проходит в гомогенной смеси в самоподдерживающемся режиме. Гомогенная смесь содержит окислитель - нитраты металлов, и восстановитель, в качестве которого можно использовать мочевины, глицин, ЭДТА и др. [2].

В зависимости от исходных веществ и условий, которые используются для организации процесса, можно получить наноразмерные материалы с широким спектром свойств.

В работе предпринята попытка исследования влияния вида топлива, (в случае применения глицина его избыток и недостаток), на фазовые и микроструктурные характеристики феррита никеля, синтезированного методом растворного горения.

Объектом синтеза являлся феррит никеля (II) (NiFe_2O_4). Исходные компоненты синтеза представлены в таблице 1. В качестве окислителя применяли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а восстановителя - несколько видов «топлива», таких как глицин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (G), мочевины - $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (U) и ЭДТА - $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$.

Таблица 1 - Объекты исследования

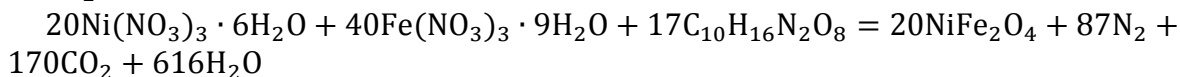
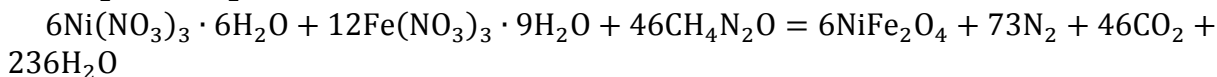
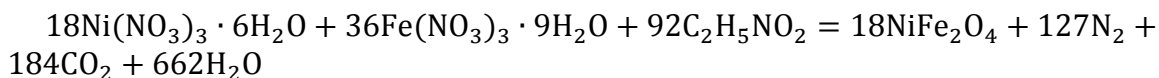
№	Топливо	Количество топлива
1	G	Стехиометрическое
2	ЭДТА	Стехиометрическое
3	U	Стехиометрическое
4	G	Избыток
5	G	Недостаток
6*	G*	Недостаток

* – образец сравнения (синтезирован в муфельной печи)

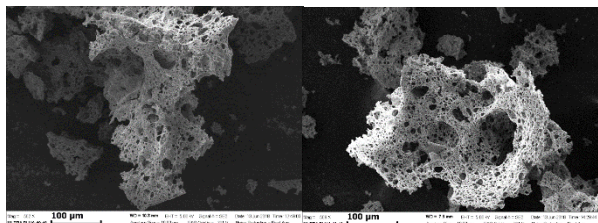
Растворы на основе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при использовании «топлива» готовили смешением твердых фаз исходных компонентов, в роли растворителя выступала вода кристаллогидрата. Для промывания остатков твердой фазы, оставшейся при перемешивании исходных компонентов, использовалась дистиллированная вода. В результате вышеперечисленных действий образовывалась суспензия.

Навески исходных веществ рассчитывали исходя из окислительно-восстановительных реакции, с расчетом на 2 г продукта. Расчет при стехиометрическом соотношении топлива и нитратов проводили с учетом кристаллизационной воды в составе исходных соединений, а продуктом реакции всегда являлся феррит никеля (II).

Окислительно-восстановительные реакции:



Горение осуществлялось путем нагрева приготовленных суспензий в кварцевых чашках на электроплитке. Образец №6 был синтезирован в муфельной печи. Муфельная печь предварительно разогревалась до температуры 500°C, затем в нее помещалась кварцевая чашка с исходным раствором. Происходило нагревание суспензии, а затем самовоспламенение смеси и образование высокопористого твердого продукта.



(а) (б)

Рис. 1. Микроструктуры образцов
а - образец №4; б – образец №5

Одним из преимуществ использования муфельной печи является равномерное распределение тепла на стенки кварцевой чашки и как следствие, получение более однородного продукта с минимальным процентом содержания примесей.

Состав продуктов синтеза исследовали с помощью рентгенофазового анализа на автоматизированном дифрактометре ДРОН 4-07. Анализ результатов показал, что максимальной кристаллическостью характеризуется образец №1, где в качестве «топлива» использовался глицин в стехиометрическом соотношении. На рентгенодифрактограммах образцов №1,2 и 5,6 идентифицированы рефлексы, принадлежащие NiFe₂O₄. При использовании же в качестве топлива мочевины и избытка глицина (образец №3, 4) получены практически рентгеноаморфные порошки. Косвенно можно предположить, что размер кристаллитов в этих образцах (№3,4) является минимальным, вероятно, в этом случае температура в волне горения достаточно высока для полного синтеза продукта, при этом происходит бурное газовыделение, которое способствует формированию наноразмерных порошков. Следует отметить, что недостаток глицина (образец 5) и применение в качестве восстановителя ЭДТА (образец №2) приводит к появлению на рентгенограммах дополнительных небольших рефлексов, которые нельзя соотнести с карточкой ASTM для феррита никеля. Подобные небольшие рефлексы были обнаружены и для образца №1. По нашему мнению, это свидетельствует о неполноте синтеза из-за недостаточно высокой температуры самовозгорания в присутствии этих восстановителей.

Было изучено, влияние недостатка и избытка глицина, применяемого в качестве восстановителя, на микроструктуру образцов (рисунок 1). Хорошо заметно, что образцы №3 и №4 имеют схожую «губчатую» структуру, однако размер пор несколько изменяется: увеличение количества глицина приводит к большему количеству пор.

Таким образом, показано, что, варьируя вид «топлива» и его количество можно влиять на размер кристаллитов, полноту синтеза, удельную поверхность феррита никеля, синтезированного методом растворного горения.

Литература

- [1] Шаривкер, С. Ю. СВС-порошки и их технологическая переработка / С. Ю. Шаривкер, А. Г. Мершанов // Рос. акад. наук. Ин-т структур. макрокинетики и проблем материаловедения. - Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 2000. – С. 123.
- [2] Мешанов, А. Г. О самораспространяющемся высокотемпературном синтезе / А. Г. Мешанов, А. Е. Сычев // Рос. акад. наук. Ин-т структур. макрокинетики и проблем материаловедения. - Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1989. – С. 91.

Открытые квантовые системы: поиск конечных стационарных состояний. Применение к электронам, атомам и молекулам

Изотова Е.А., Андрианов А.А., Иоффе М.В., Новиков О.О.

СПбГУ, Санкт-Петербург, 198504, Университетский проспект, 26

Open quantum systems: seeking final stationary states. Application to electrons, atoms and molecules

Izotova E.A., Andrianov A.A., Ioffe M.V., Novikov O.O.

Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

эл. почта: ekat.izotova@gmail.com

В данной работе мы рассматриваем открытые квантовые системы. Такими системами могут являться любые изолированные химические и физические объекты. Т.к. полностью изолировать их невозможно, то они обмениваются некоторым образом с окружающей средой. В настоящей работе предполагается, что это взаимодействие минимально, и существуют некоторые параметры, связанные с этим взаимодействием, которые можно использовать в качестве параметров разложения в теории возмущений.

Основной объект описания состояния открытой квантовой системы – это матрица плотности, которая является аналогом вектора состояния в обычной квантовой механике. Матрица плотности содержит в себе информацию о том, с какой вероятностью реализуется каждое конкретное классическое состояние. В простейшем случае можно рассмотреть частицу со спином (например, электрон). Тогда матрица плотности укажет, с какой вероятностью частица обладает спином «вверх», с какой вероятностью – спином «вниз», а также с какой вероятностью реализуется суперпозиция спина «вверх» и спина «вниз». Последний вариант невозможен в классической, не квантовой, физике. Поэтому назовем классическим такое состояние, в котором суперпозиция состояний не может реализоваться.

Предполагается, что в процессе взаимодействия со средой состояние частицы постоянно меняется до тех пор, пока оно не придет к квантовому состоянию, в котором невозможно, чтобы частица обладала суперпозицией спина «вверх» и спина «вниз». (Это состояние далее не должно изменяться.) Т.е. квантовая система становится классической. Примером такого взаимодействия со средой может служить процесс измерения квантового состояния прибором. Прибор может показать только два ответа: «спин частицы направлен вверх» или «спин частицы направлен вниз». Таким образом, в процессе измерения частица должна потерять возможность обладать и спином «вверх», и спином «вниз» одновременно.

На матрицу плотности, описывающую состояние квантовой системы, накладываются следующие условия:

1. Она эрмитова. Это соответствует тому, что все измеряемые величины могут принимать только вещественные значения (не могут принимать комплексные значения).
2. Она положительна. Это связано с тем, что все измеряемые величины, которые не могут принимать отрицательных значений в классической физике, в квантовой физике также должны принимать только неотрицательные значения.
3. Ее след равен 1. Это равнозначно тому, что сумма вероятностей всех возможных состояний системы равна 1. И в процессе эволюции системы во времени эти вероятности состояний перераспределяются между собой, но при этом их сумма все также равна 1. Предполагается, что «вероятность не утекает из системы». Например, система не распадается.

Существует достаточно общий вид уравнения, которое описывает изменение матрицы плотности ρ во времени (при этом в любой момент времени матрица плотности удовлетворяет трем свойствам выше):

$$\dot{\rho} = -i[H, \rho] + \sum_k L_k \rho L_k^\dagger - \frac{1}{2} \left\{ \sum_k L_k^\dagger L_k, \rho \right\}$$

Это уравнение Линдблада. Здесь H – гамильтониан квантовой системы, $\{L_k\}$ – набор операторов, содержащих информацию о взаимодействии системы со средой.

[] означает коммутатор операторов: $[A, B] = AB - BA$.

{ } – антикоммутатор операторов: $\{A, B\} = AB + BA$.

Мы находим стационарные состояния этого уравнения, т.е. такие матрицы плотности ρ , которые под действием этого уравнения не изменяются во времени. Для них выполнено $\dot{\rho} = 0$. Среди этих матриц плотности и следует искать конечное состояние, к которому придет квантовая система (так называемый поинтер).

Поинтеры мы ищем по теории возмущений, где в качестве малых параметров выступают операторы L_k . Предложена общая схема нахождения поинтеров.

Рассмотрены конкретные примеры, такие как частица со спином (в частности, электрон). Найдены все возможные конечные состояния такой частицы в результате простейшего взаимодействия со средой. Проверено, являются ли они классическими, как ожидалось.

Наша общая схема нахождения поинтеров имеет как физические, так и химические приложения. Достаточно задать гамильтониан изолированной системы H и способ взаимодействия со средой (выражающийся операторами L_k). Тогда можно вычислить набор состояний, к одному из которых придет квантовая система.

Рассмотрим, например, атом водорода, обменивающийся энергией с некоторой средой. В нем на орбитали находится один электрон. Во время взаимодействия со средой квантовое состояние атома меняется. К примеру, в каком-нибудь промежуточном состоянии электрон может либо одновременно находиться на 2-й и 5-й орбитали, либо одновременно на 3 и 10-й, тогда в конечном итоге может оказаться, что электрон будет находиться либо на 3-й, либо на 7-й орбитали. Таким образом, наш метод можно применить к нахождению тех энергетических уровней, на которых сможет находиться электрон в атоме водорода после взаимодействия со средой.

Можно также рассмотреть произвольную молекулу с известным спектром энергетических состояний и фиксированным взаимодействием с некоторой средой. Тогда, применяя наш метод, можно узнать, какие энергии «выберет молекула» в результате взаимодействия.

Поинтеры, конечные состояния, не изменяющиеся во времени, имеют большое значение и в квантовой криптографии. В этой области важно, чтобы используемые квантовые объекты, электроны и атомы, «не портились», т.е. под воздействием среды не становились классическими. Квантовая система, которая приготовлена в одном из стационарных состояний, не меняется, взаимодействуя со средой, т.е. никак «не портится».

Литература

- [1] F. Benatti and R. Floreanini, Open quantum dynamics: complete positivity and entanglement, Int. J. Mod. Phys. B 19, 3063 (2005) doi:10.1142/S0217979205032097
- [2] S. Weinberg, Quantum Mechanics Without State Vectors, Phys. Rev. A 90, no. 4, 042102 (2014) doi:10.1103/PhysRevA.90.042102
- [3] M. L. Bellac, A Short Introduction to Quantum Information and Quantum Computation, Cambridge U.Press, 2006.

ИК-спектроскопия твердых растворов на основе оксидов хрома и железа

Калимуллина Э.М., Изотова С.Г.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: kalim2017@bk.ru

IR-spectroscopy of chromium and iron oxides based solid solutions

Kalimullina E.M., Izotova S.G.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Известно, что оксиды железа и хрома образуют непрерывный ряд твердых растворов на основе близких ионных радиусов. Твердые растворы в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ оказывают каталитическое действие на различные реакции промышленного значения[1].

Образцы были синтезированы методом горения растворов смесей солей 9-водных нитратов железа(III) и хрома(III) с глицином. Соотношения топливо/нитрат варьировали от 0,3 до 1,0. Для получения нестехиометрических твердых растворов мольное соотношение солей Fe/Cr брали как 0,14:1, 0,3:1, 0,6:1, 1,67:1, 3:1, 7:1.

Инфракрасные спектры (FT-IR) регистрировались при комнатной температуре в диапазоне $350\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ с помощью FT-IR-спектрометра (Shimadzu IRTracer 100).

ИК-спектры синтезированных образцов в стехиометрическом соотношении (рис.1) с топливом - глицин:

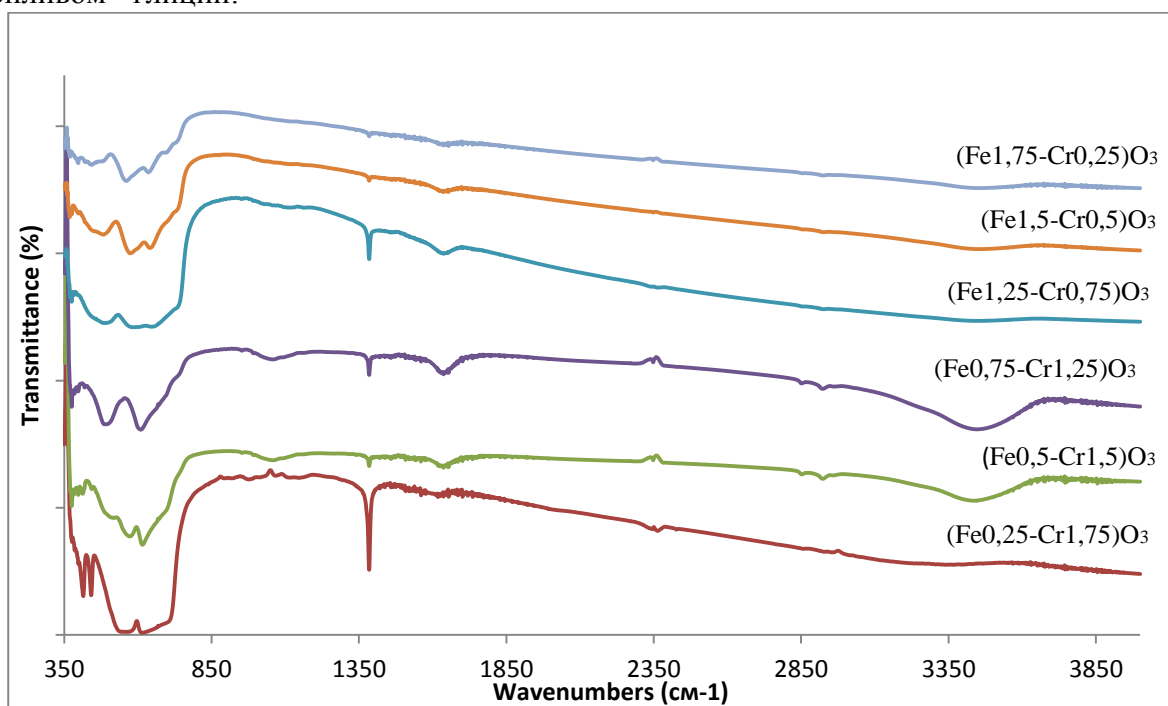


Рис.1. ИК спектры синтезированных твердых растворов

В ИК-спектрах синтезированных образцов при соотношении Fe/Cr 0,14:1 были обнаружены полосы $412\text{-}441,560\text{-}614\text{ см}^{-1}$ характерные для оксида хрома (III)[2]. При соотношении 0,3:1 на спектрах также остаются полосы $418,569\text{-}613\text{ см}^{-1}$, которые относятся к оксиду хрома(III) и наряду с ними появляются слабые полосы 398 и 493 которые могут быть отнесены к гематиту и хромиту железа соответственно. При мольных соотношениях 0,6:1 обнаружены сильные полосы $485\text{-}608\text{ см}^{-1}$ которые относятся к хромиту[3]. При соотношении 1,67:1 остаются полосы, которые приписаны к хромиту и появляются полосы

которые отнесены гематиту и маггемиту. А при мольном соотношениях 3:1 и 7:1 появление полос 395-396,417,441- 443,481- 483,558,573,634,640,697,730-733 cm^{-1} отнесено к модификациям оксида железа – гематит и маггемит[4,5].

Уширение и размывание полос спектров в области низких частот, скорее всего, является следствием образования аморфной фазы наряду с кристаллической.

Литература

- [1] T. BIRCHAL and A. F. REID, J. Solid State Chem. 13 (1976),351.
- [2] Music S, Maljkovic M ,Popovic S,Trojko R.,CroatChemActa 1999;72:789–802.
- [3] The infrared spectra of solid solutions of some iron and chromium oxides,K. Volenik F. Hanousek,B. Strauch ,State Research Institute for the Protection of Materials, Prague.
- [4] Nonaka AG, Batista MA, Inoue TT, Costa ACS. Thermal Transformation and Characterization of Synthetic Al-Substituted Maghemites ($\gamma\text{-Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$). Rev Bras Cienc Solo. 2016
- [5] Makreski, P., Jovanovski, G., Kaitner, B., Stafilov, T., Boev, B. & Cibrev, D. (2004): Minerals from Macedonia. X. Separation and identification of some oxide minerals by FT IR spectroscopy, AAS, AES-ICP and powder XRD. – N. Jb. Miner. Abh. (180): 215–243

Исследование реологических характеристик формовочных паст при получении экструдированного Al_2O_3 – носителя катализаторов

Куницына В.Д., Герасимова Н.Б., Пакина К.И.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: o_cherem@mail.ru

Rheological characteristics of molding pastes in the preparation of extruded Al_2O_3 - catalyst carrier research

Kunitsyna V.D., Gerasimova N.B, Pakina K.I.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Для многих катализаторов перспективными носителями (Н) являются гранулированные активные оксиды алюминия. В зависимости от условий ведения целевого каталитического процесса при выборе Al_2O_3 -носителя определяющими, наряду с пористостью, удельной поверхностью, механической прочностью гранул, являются и их форма, размер, достигаемые различными методами, среди которых наиболее распространено формование тонкодисперсных частиц (ФТЧ), реализуемое с использованием различных способов и устройств гранулирования. В свою очередь, условия гранулирования влияют и на структурно-прочностные свойства готовых Н. Наряду с выбором способа гранулирования (экструзия, окатывание, таблетирование, др.) важными параметрами являются дисперсный состав твердых компонентов формовочных паст (концентрированных суспензий твердых частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде), состав дисперсионной среды, Т:Ж и реологические характеристики паст [1].

В настоящем сообщении представлены результаты сравнительной оценки реологических характеристик паст для формования цилиндрических гранул на плунжерном экструдере при варьировании соотношения их компонентов: • твердых частиц - диспергированных (измельчением в шаровой мельнице до размера менее 315 мкм) $\gamma-Al_2O_3$ (АОА), моногидроксида $AlO(OH) \cdot nH_2O$ с $n=1,2-1,4$ (ГА) и • дисперсионной среды – водного раствора азотной кислоты (введенной для пептизации ГА из расчета 2,5-5,0-7,5 ммоль HNO_3 /г ГА в пересчете на Al_2O_3). Экструдаты подвергали «проявлению» в комнатных условиях, сушке ($120^\circ C$) и прокаливанию ($600^\circ C$). Свойства полученных Н оценивали с использованием методик: • площадь удельной поверхности $S_{уд}$, m^2/g – по низкотемпературной десорбции азота (БЭТ); • суммарный объем пор V_{Σ} , cm^3/g – по пикнометрической жидкости - воде; предельный объем сорбционного пространства W_s , cm^3/g – эксикаторным методом при P/P_s паров воды = 0,99; • объем макропор $V_{ма} = (V_{\Sigma} - W_s)$, cm^3/g ; • механическая прочность на раздавливание по торцу и образующей P_{\square} и P_o , МПА – на приборе МП-2; размер частиц АОА и ГА определяли методами – ситовым и светорассеяния на приборе «SALD-2201».

Исследование реологических характеристик формовочных паст выполнено на ротационном реометре Anton Paar PHYSICA MCR 302 режиме осцилляции. Получены зависимости вязкости паст, различного помола от угловой скорости.

Оценено влияние указанных условий приготовления формовочных паст на их реологические характеристики (вязкость, упругость, пластичность) и показатели структурно-прочностных свойств гранулированных Al_2O_3 -носителей, полученных из тонкодиспергированных частиц $\gamma-Al_2O_3$ и $AlO(OH) \cdot nH_2O$ при их соотношении 4:1 (по оксиду) и введении пептизатора – азотной кислоты.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта №14.Z50310013 от 19.03.14.

Литература

[1] Ильин А.П., Прокофьев В.Ю. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов. -Иваново: ИГХТУ, 2004. -315 с.

Разработка плазменно-дугового метода синтеза углеродных наноматериалов пиролизом углеводородного сырья

Лизандер В.Р.^{1,2}, Попов С.Д.², Летенко Д.Г.³

¹ СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

² ИЭЭ РАН, Санкт-Петербург, 191186, Дворцовая набережная, 18

³ СПбГАСУ, Санкт-Петербург, 190005 2-я Красноармейская, 4

эл. почта: vlizander95@list.ru

Development of plasma-arc method for the synthesis of carbon nanomaterials by the pyrolysis of hydrocarbons

Lizander V.R.^{1,2}, Popov S.D.², Letenko D.G.³

¹ Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

² Institute for Electrophysics and Electric Power of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

³ Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, Saint Petersburg, Russia

В течение 30 лет, прошедших с открытия фуллеренов, десятки исследователей предложили множество подходов к получению этих ценных углеродных наноструктур. Фуллерены были обнаружены в установке по получению кластеров различных элементов, принципом работы которого являлась лазерная абляция мишени из нужного материала [1]. Данный метод не может использоваться в промышленных масштабах вследствие сложности и высоких требований к исходным материалам.

Многие методики синтеза фуллеренов основаны на образовании углеродного пара и быстром его охлаждении. В дальнейшем стала исследоваться возможность синтеза фуллеренов при неполном сжигании углеводородов [2]. Но метод оказался нерентабельным вследствие очень низкой конверсии углеводорода в углерод и очень низкого содержания фуллеренов в саже. Промежуточным вариантом между электродуговым испарением графита и неполным сжиганием углеводорода является плазменно-дуговой пиролиз углеводородов. Исследователи экспериментируют с конструкциями установок, режимами работы, видами топлива и плазмообразующего газа. Например, описана установка с вольфрамовыми электродами, в которой происходит разложение бензола в аргоновой плазме [3].

Экспериментальная часть

Синтез сажи выполнялся в трехфазном электродуговом плазмотроне переменного тока с медными электродами при атмосферном давлении при пиролизе легких углеводородов (метан, пропан-бутан) в аргоновой и азотной плазме.

Рентгеновские дифрактограммы образцов сажи содержат пики большой интенсивности, относящиеся предположительно к углеродным наноструктурам (углеродные нанотрубки) или графиту. Оценочная степень кристалличности образцов порядка 55%.

Согласно результатам ИК-спектроскопии в образцах присутствуют различные углеводороды (алканы, алкены, ароматические), также заметны следы полос, относящихся к фуллеренам: 1113, 1165, 1423 см⁻¹ [4].

В электронных спектрах *o*-ксилольных экстрактов полученных образцов сажи отчетливо наблюдается плечо в области 336-338 нм, характерное для фуллерена C₆₀. Оцененное по данным спектроскопии [5] содержание фуллеренов в саже составило от 1.2% до 2.9% .

Литература

- [1] H. W. Kroto et al. C₆₀: Buckminsterfullerene // Nature. 1985. 318. P. 162-163.
- [2] Goel, A. et al. Combustion synthesis of fullerene nanostructures // Carbon. 2002. 40 (2). P. 177-182.
- [3] Zhao, Sh et al. Carbon Nanostructures Production by AC Arc Discharge Plasma Process at Atmospheric Pressure //J. of Nanomaterials. 2011. 2011. P. 1-6.
- [4] Keypour, H. An improved method for the purification of fullerene from fullerene soot with activated carbon, celite, and silica gel stationary phases / Keypour et al // Journal Of Nanostructure in Chemistry. -2013. - Vol 3:45. P. 1-6.
- [5] Törpe, A, Belton, D. J. Improved Spectrophotometric Analysis of Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in High-solubility Organic Solvents // Analytical sciences. 2015. 31. P. 125-130.

Контактная с измельченным стеклом вода как щелочной агент при водоочистке

Логинов С.В., Салахутдинова М.В.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: mariyas121@gmail.com

Crushed glass water as an alkaline agent in water treatment

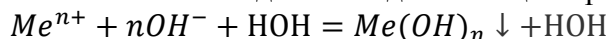
Loginov S.V., Salakhutdinova M.V.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Стекло является трудно утилизируемым отходом, в связи с этим задача разработки технологий его переработки в материалы, востребованные народным хозяйством, становится все более актуальной. Ситовой анализ и лазерное определение размера частиц после дробления и размола тарного бесцветного стекла показали склонность полученных после размола тонких частиц размером 1,5÷3,1 мкм к объединению до агрегатов размером 40-100 мкм. При контакте с водой в статическом режиме при соотношении Т/Ж=1/2 РН повышается до уровня 12, что проиллюстрировано рисунком ниже.



Щелочные свойства воды сохраняются в отсутствии контакта с воздухом. Проведены эксперименты по осаждению тяжелых металлов из растворов в виде гидроксидов с использованием декантированной от стекла щелочной воды. В приготовленных модельных водных растворах нитратов Cd, Zn, Ni, с концентрациями в диапазоне 0,001 – 1 г-ион/дм³, осаждение гидроксидов происходило при введении щелочной воды уже при pH=8,2 с образованием белого хлопьевидного осадка. Реакция протекает по уравнению:



Сейчас ведутся работы по оценке эффективности осаждения, ставятся эксперименты с реальными сточными водами, содержащими тяжелые металлы, в том числе с использованием коагулянтов и флокулянтов для большей эффективности осаждения. Кроме того щелочная вода будет проверяться в качестве стимулятора роста растений.

Литература

[1] Логинов С.В., Цуцкарева Г.И. О базовой концепции комплексного использования отходов производства и потребления в регионе// Рециклинг отходов. СПб - 2014.- №5 (53)- С.2-6.

Влияние времени отжига на электрохимические характеристики анодов литий-ионных аккумуляторов, полученных высокотемпературным спеканием нанопорошка кремния

Ложкина Д.А.¹, Астрова Е.В.²

¹СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

²ФТИ им. А.М. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая 26

эл. почта: l.d.andreevna@mail.ru

Influence of annealing time on the electrochemical characteristics of anodes of lithium-ion batteries obtained by high-temperature sintering of silicon nanopowder

Lozhkina D. A.¹, Astrova E. V.²

¹Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

²Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

Разработки в области кремниевых анодов для литий-ионных аккумуляторов показали, что использование кремниевых микро- и наноструктур, полученных путем электрохимического травления монокристаллического кремния, позволяет достичь хорошей циклируемости [1]. Однако внедрение их в производство нецелесообразно из-за высокой стоимости, что приводит к разработкам новых подходов изготовления кремниевых анодов. Один из таких подходов – формирование анодов литий-ионных аккумуляторов спеканием нанопорошка кремния.

Целью работы является изучение влияния времени отжига на ресурсные характеристики анодов, полученных методом высокотемпературного спекания нанопорошка кремния. Изготовление электродов осуществлялось по следующей методике: прессование таблеток при высоком давлении, далее отжиг в атмосфере аргона, химическое и гальваническое осаждение меди и уменьшение толщины кремниевого слоя с помощью шлифовки карбидом кремния. Отжиг производился при температуре 1125 °С, в течение разного промежутка времени: 1ч, 2ч, 3ч, 5ч, 10ч.

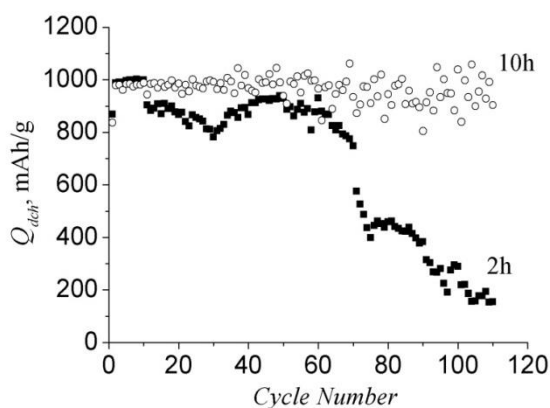


Рис.1. Разрядная емкость для образцов, отожженных в течение 2-х и 10 часов.

Первые 10 циклов в режиме C/5, далее C/10

деградация после 60 цикла. Прослеживается общая тенденция: увеличение времени отжига образцов приводит к увеличению ресурса.

Электрохимические испытания проводились в двухэлектродных ячейках с литиевым противоэлектродом. Циклические испытания на первых 10 циклах осуществлялись в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.1 А/г, далее 0.2 А/г. При внедрении Li напряжение на аноде ограничивалось напряжением 10 мВ и емкостью $Q = 1000$ мАч/г, при экстракции напряжением $U = 2$ В. На рисунке 1 представлены результаты испытаний для образцов, отожженных в течение 2 и 10 ч, которые показывают, что после прохождения 100 циклов, образец, отожженный в 10 часовом режиме, сохраняет разрядную емкость порядка 1000 мАч/г, в то время как у 2-х часового образца наблюдается

Таким образом, оптимальное время отжига при температуре 1125 °С составляет 10 часов, то есть стабильное циклирование демонстрирует образец с плотностью 1.6 г/см³ и пористостью 30 %.

Литература

[1] Е.В. Астрова, Г.В. Ли, А.М. Румянцев, В.В. Жданов. ФТП, т. 50, вып. 2, с.279-286 (2016)

Сравнение методов получения титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Лукьянчикова О.Р.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: *centaure21@mail.ru*

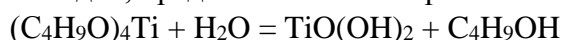
Comparison of the methods of synthesis bismuth titanate $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Lukyanchikova O.R.

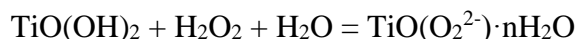
Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ является важным представителем перовскитоподобных соединений, обладающим пьезоэлектрическими, сегнетоэлектрическими, каталитическими свойствами. Материалы на основе титаната висмута предназначены для использования в датчиках контроля вибраций, быстропеременных давлений, механических колебаний [1].

В работе сравниваются методы получения титаната висмута без гидротермальной обработки и вместе с ней. Титанат висмута был получен по следующей методике: тетрабутоксид титана $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ добавили в воду по каплям при действии ультразвукового диспергатора. Выпал белый осадок, предположительно произошла реакция гидролиза:



Суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 20 мин. Затем добавили 2-3 капли H_2O_2 . Осадок приобрел ярко-оранжевый оттенок. Предположительно, происходит реакция:



К полученной суспензии добавили растворенный в 6 М азотной кислоте нитрат висмута, затем, при действии ультразвукового диспергатора, по каплям добавили раствор КОН до изменения рН до 8-9. При этом цвет осадка стал светлее. Осадок разделили на две части. Часть осадка промыли и высушили (образец 1), другую подвергли гидротермальной обработке при температуре 200 °С, и продолжительности 8 ч (образец 2). После высушивания полученные порошки термообработали последовательно до 600 °С. Дифрактограммы образцов представлены на рис. 1.

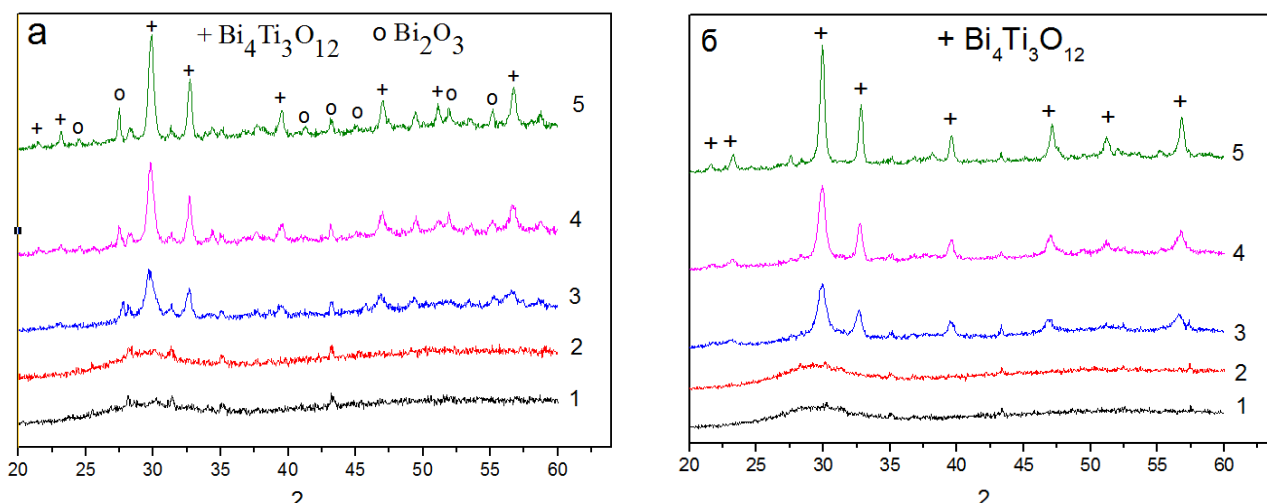


Рис. 1 – Рентгеновские дифрактограммы образцов 1 (а) и 2 (б) после термообработки при температурах 25 °С(1), 350 °С(2), 500 °С(3), 550 °С(4), 600 °С(5).

Как показали рентгеновские дифрактограммы, гидротермальная обработка при температуре 200 °С не приводит к получению наночастиц титаната висмута, однако при

термообработке образец, полученный с помощью гидротермальной обработки, имеет большую фазовую частоту.

Литература

[1] Свирская С.Н. Титанат висмута и керамика на его основе. Глава 4.6 в кн: Пьезокерамическое материаловедение. С. 44-47 / С.Н. Свирская. Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2009. 82 с.

Аминометилирование симметричных диалкилмочевин формальдегидом и аминокислотами

Маммери У.А., Чуйко А.В., Проскурина О.В., Рамш С.М.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: *oussamacosa@gmail.com*

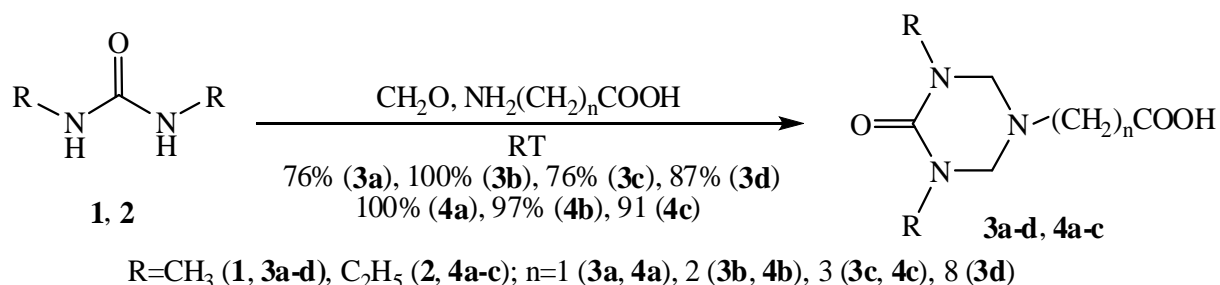
Aminomethylation of symmetric dialkylureas with formaldehyde and simplest amino acids

Mammeri O.A., Chuiko A.V., Proskurina O.V., Ramsh S.M.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Хотя аминометилирование тиомочевины и гуанидина формальдегидом и аминокислотами достаточно хорошо изучено [1, 2], сведения об аналогичной реакции с участием мочевины крайне скудны, а в имеющихся патентах [3, 4] не приведено никаких доказательств строения полученных соединений. Все наши попытки аминометилировать незамещенную мочевину формальдегидом и простейшими аминокислотами – глицином, β-аланином и ГАМК, равно как и попытки конденсировать 1,3-бис(гидроксиметил)мочевину с указанными аминокислотами, оказались безуспешны.

В отличие от незамещенной мочевины, 1,3-диметилмочевина (1) и 1,3-диэтилмочевина (2) в водном формальдегиде легко вступают в реакцию с глицином, β-аланином, γ-аминомасляной и аминокеларгоновой кислотой (мольное соотношение компонентов конденсации 1:2:1), образуя с приемлемыми выходами (76-100 %) хорошо кристаллизующиеся терминально замещенные (3,5-диалкил-4-оксо-1,3,5-триазиан-1-ил)карбоновые кислоты (3а-d) и (4а-с), соответственно.



Спектры ЯМР ¹H и ¹³C соединений (3) и (4) в ДМСО-d₆ соответствуют их предполагаемому строению.

Литература

[1] Сун Миньянь, Рамш С.М., Фундаменский В.С., Соловьева С.Ю., Захаров В.И. Алкилирование циклических оснований Манниха – производных тиомочевины и простейших аминокислот // ЖОХ. 2012. 82 (2). С. 240-250.

[2] Хамуд, Ф., Рамш С.М., Фундаменский В.С., Гуржий В.В., Захаров В.И., Кузнецов В.А., Криворотов Д.В., Храброва Е.С. Аминометилирование гуанидина гидрохлорида формальдегидом и простейшими аминокислотами // ЖОХ. 2017. 53 (8). С. 1242-1250.

[3] Пат. US 2389415А, 1945. Condensation products of the modified urea-aldehyde type / С. А. 1946. 40 (5). 13535.

[4] Пат. US 2389416А, 1945. Compounds produced from salts of sulphamic acid and their preparation / С. А. 1946. 40 (7). 18741

Возможные проблемы группового анализа полициклических ароматических углеводородов

Михаленков Н.Н., Князев А.С.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: *Nikmixa2013@yandex.ru*

Possible problems of group analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons

Mikhalenikov N. N., Knyazev A. S.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Проблема анализа канцерогенных ПАУ в настоящее время приобретает новый аспект понимания, суть которого заключается в агрегировании определенных ПАУ и, соответственно, разработке методик и процедур их группового анализа. На сегодняшний день, для такой оптимизации анализа, существует список, пока только из шестнадцати названий данного класса [1].

Расширение списка неизбежно произойдет, к чему обязывают, с одной стороны, многочисленные работы по изысканию новых канцерогенов, а с другой стороны современная техносфера, генерирующая массу новых, ранее неизвестных веществ и соединений, часть которых рано или поздно попадает в список канцерогенов.

Традиционно, количественный анализ отдельных ПАУ выполняется на высокоэффективных жидкостных хроматографах, практически не предназначенных для группового анализа. Переснаряжение же и отладка хроматографической системы ВЭЖКХ, вызванная сменой состава поликомпонентной анализируемой пробы, длится несколько дней, если не дольше, для ее отладки и выхода на режим.

Также, обращает на себя внимание отсутствие в литературе данных по результатам подбора подвижных фаз для группового анализа методом ВЭЖКХ, что обычно обеспечивается поисковыми исследованиями методом ТСХ. Такие результаты анализа подобранной базы данных из нескольких сотен публикаций, как нам представляется, приобретает некоторую убедительность.

Отбор для списка приоритетных ПАУ в каждом регионе, несомненно, обуславливается не только сложившейся промышленной обстановкой, но и национальными особенностями традиций, быта и пищевых предпочтений.

Климатические же особенности регионов, ландшафт, почва, водные ресурсы - также могут влиять на обоснование выбора приоритетных ПАУ, так как обуславливают их рассеивание или локальное концентрирование, деструкцию некоторых ПАУ или изменение их канцерогенности [2].

Таким образом, на основании традиционных физических, химических и токсикологических свойств ПАУ, а так же антропогенных и климатических особенностей, напрашивается необходимость создания списков приоритетных ПАУ для регионов РФ, что будет способствовать анализу состояния регионального загрязнения ПАУ [3].

Литература

[1] ГОСТ ИСО 11338-1-2008 Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц. – Режим доступа: <http://files.stroyinf.ru/Data1/54/54929/> – свободный. – Загл с экрана (2 апреля 2018).

[2] Канцерогенез / Под ред. Д. Г. Заридзе. М.: Медицина, 2004. 576 с.

[3] Н.Н.Михаленков, А.С.Князев. Полициклические ароматические углеводороды и некоторые аспекты их анализа в России. *Материалы науч.конф.- «Традиции и инновации»*

посвящ. 189-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ). 2017. С.228 (30 ноября – 1 декабря 2017 г.- СПб.).

Особенности фазообразования в системе ортоферрит гадолиния – цирконат кальция

Попадьяина А.О., Кириллова С.А.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, 197376,
ул. Проф. Попова, 5

эл. почта: *alinar-1998@mail.ru*

Features of phase formation in $GdFeO_3$ - $CaZrO_3$ system

Popadina A.O., Kirillova S.A.

Saint Petersburg Electrotechnical University, Saint Petersburg, Russia

В настоящее время получение нанокристаллических перовскитоподобных ортоферритов редкоземельных элементов, а также твердых растворов и композиционных материалов на их основе является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений исследований. Такое внимание обусловлено возможностью практического применения присущих ортоферритам редкоземельных элементов практически важных свойств в системах хранения данных, газовых сенсорах, топливных ячейках, фотокатализаторах и др. [1, 2].

Предметом исследования являются материалы на основе системы $GdFeO_3$ – $CaZrO_3$. Для синтеза материалов используется метод совместного осаждения с последующей гидротермальной обработкой и/или термообработкой на воздухе, а также метод горения растворов.

Качественный и количественный элементный анализ проб осуществлялся методом рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеноспектрального микроанализа, а макро-, микроструктура и особенности строения – с помощью сканирующей электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии. Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа. Идентификация пиков на дифрактограмме проводилась с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match. На основании полученных рентгеновских дифрактограмм порошков был рассчитан средний размер кристаллитов, параметры элементарной ячейки кристаллической решетки.

В работе приводятся данные о фазообразовании в системе CaO – ZrO_2 – Fe_2O_3 – Gd_2O_3 в гидротермальных условиях, в условиях горения реакционных сред, при термической обработке на воздухе. Особое внимание уделено синтезу наночастиц $GdFeO_3$. Исследован характер влияния параметров гидротермальной обработки – pH, температуры и продолжительности изотермической выдержки – на физико-химические свойства (фазовый состав, морфологию, дисперсность) образующихся кристаллических частиц $GdFeO_3$. Показана возможность получения композиционных материалов на основе системы $GdFeO_3$ – $CaZrO_3$ (наночастицы $GdFeO_3$, заключенные в матрицу $CaZrO_3$). При получении композитов в системе CaO – ZrO_2 – Fe_2O_3 – Gd_2O_3 в условиях горения реакционных сред получен ряд твердых растворов $GdFeO_3$ – $CaZrO_3$ со структурой перовскита. При проведении исследований большое внимание уделено термохимическим аспектам синтеза и поведения рассматриваемых материалов при нагревании.

Литература

[1] V.I. Popkov, E.A. Tugova, A.K. Vachina, O.V. Almyasheva. The Formation of Nanocrystalline Orthoferrites of Rare-Earth Elements $XFeO_3$ (X = Y, La, Gd) Via Heat Treatment of Coprecipitated Hydroxides. Russian Journal of General Chemistry. 2017. 87 [11]. 2516–2524.

[2] Sh.M. Khaliullin, V.D. Zhuravlev, V.G. Bamburov, L.V. Ermakova. Synthesis of Submicron CaZrO_3 in Combustion Reactions. *Physics of Atomic Nuclei*. 2015. 78 [12]. 1382–1388.

Снижение горючести эпоксидно-новолачных пенопластов

Рудницкая Ю.Р., Панфилов Д.А.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

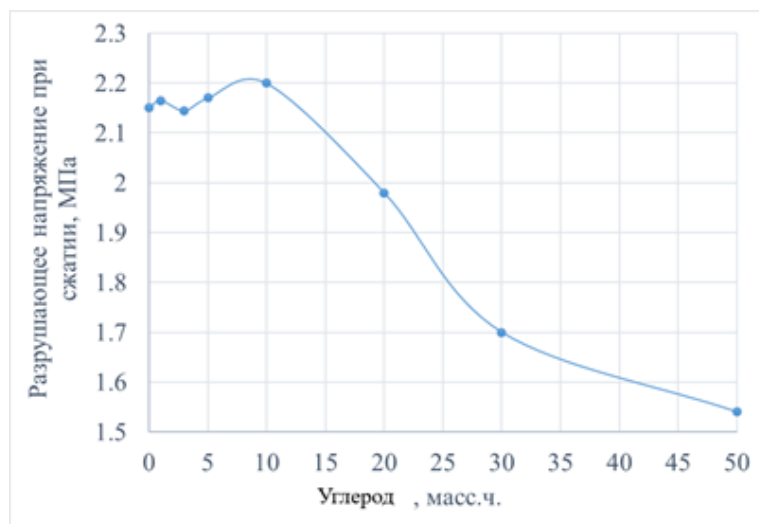
эл. почта: juliettarudn@gmail.com

Decrease of combustibility of epoxy novolac styrofoam

Rudnitskaya Y.R., Panfilov D.A.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Эпоксидно-новолачные пенопласты ПЭН-И являются разработкой кафедры химической технологии и переработки пластмасс Технологического Института. Данные пены обладают уникальными прочностными характеристиками и устойчивостью к действию химически активных соединений, что обеспечивает их востребованность на отечественном рынке. Но существенный недостаток данного материала, горючесть, резко сужает область их применения [1], налагая запрет на использование в гражданском, авиа- и судостроительстве. Повышение огнестойкости при сохранении физико-механических свойств пенопласта является главной целью данной научной работы.



В работе исследовалось влияние добавок на свойства и горючесть эпоксидно-новолачного пенопласта марки ПЭН-И. В качестве добавок использовали полифосфат и карбохлор, как классические пластификаторы и антипирены [2], также был применен специальный углеродный наполнитель, обладающий хорошими теплоизоляционными и огнеупорными свойствами. При воздействии высоких температур он вспучивается, образуя защитный слой пены, препятствующий дальнейшему разрушению материала.

Было исследовано влияние содержания 2,2'-азо-бисизобутиронитрила (марка ЧХЗ-57) на свойства разрабатываемого материала. В процессе работы были изучены такие показатели, как разрушающее напряжение при сжатии, изгибе, кажущаяся плотность, водобензопоглощение, ударная вязкость и стойкость к горению.

Разработаны рецептуры новых эпоксидно-новолачных пеноматериалов с возможностью регулирования кажущейся плотности в пределах 100-300 кг/м³. Показано, что введение специальных углеродных наполнителей позволяет существенно повысить стойкость пенопластов к горению при незначительном уменьшении прочности.

Разработаны рецептуры новых эпоксидно-новолачных пеноматериалов с возможностью регулирования кажущейся плотности в пределах 100-300 кг/м³. Показано, что введение специальных углеродных наполнителей позволяет существенно повысить стойкость пенопластов к горению при незначительном уменьшении прочности.

Литература

[1] Берлин А.А., Шутов Ф.А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров// М.: Химия, 1978. - 246 с.

[2] Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов// М.: Химия, 1976. - 122 с.

Получение носителей катализаторов с использованием МОЛОТОГО СТЕКЛА

Свечникова Ю.П.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: svechnikovayuliya@mail.ru

Production of catalyst carriers with the use of ground glass

Svechnikova Y.P.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Вовлечение отходов потребления и производства в новый производственный цикл в настоящее время требует новых решений.

Утилизация боя стекла является актуальной задачей, ее решение может принести существенный экологический и экономический эффект [1]. В проводимых исследованиях реализуется оригинальная идея получения носителей для катализаторов с использованием тонко измельченного тарного кальций-натриевого стекла и нейтрального органического связующего, полиакриламида (ПАА).

ПАА разлагается при температуре выше 100°C [2]. Использование в качестве связующего водных паст ПАА обосновано: он относится к числу доступных и сравнительно недорогих водорастворимых полимеров с уникальным комплексом прикладных свойств. ПАА-реагенты являются высокоэффективными флокулянтами при извлечении и обогащении полезных ископаемых, при очистке питьевой и промышленных сточных вод [2].

Исследование дисперсности измельченного стекла показало склонность полученных после размола тонких частиц размером 1,5÷3,1 мкм к агрегированию, что определило необходимость тщательного перемешивания компонентов замеса.

В результате формовки в фильерах, сушки и прокалики при температуре 600°C получены черенковые тела белого цвета с соотношением порошка стекла (ПС) и ПАА как 1:50 при $T/J = 1/3$. Фото полученного образца (с 800-кратным увеличением) представлено.



Рис. 1. Микрофотография полученного образца

Образцы имеют высокую прочность – 3,8 МПа, но обладают малой пористостью – 2,1 см³/г.

В настоящее время ведутся работы по оптимизации соотношений T/J пасты и ПС/ПАА, а также температур прокалики с целью улучшения пористой структуры и повышения удельной поверхности готового носителя.

Литература

[1] Логинов С.В., Цуцкарева Г.И. О базовой концепции комплексного использования отходов производства и потребления в регионе// *Рециклинг отходов*. СПб - 2014.- №5 (53)- С.2-6.

[2] Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Л.: Химия, 1986. – С. 392.

Фазообразование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$

Смирнов А.И., Проскурина О.В.

¹СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: artsmir99@mail.ru

Phase formation in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$

Smirnov A.I., Proskurina O.V.

¹Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

В последнее время достаточно большое внимание уделяется исследованию системы ферритов висмута и систем, ей подобных, в связи с образованием мультиферроиков – материалов, способных приобретать электрическую поляризацию под действием внешнего магнитного поля и магнитный момент под действием внешнего электрического поля [1].

В данной работе исследовалось влияние УЗ-обработки на фазообразование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$.

Были проведены 3 опыта. Во всех опытах навески нитрата висмута, нитрата железа и монозамещенного фосфата аммония растворяли в азотной кислоте. После этого в первом опыте велось прямое осаждение гидроксидом натрия в отсутствие УЗ-обработки (образец №3), наблюдалось образование неоднородной суспензии. Во втором опыте велось обратное осаждение при УЗ-обработке продолжительностью 1 мин., наблюдалось образование однородной суспензии. В третьем опыте были проделаны те же стадии, что и во втором, только первый и третий опыт (образец № 1) велись в отсутствие ГТС, а в конце второго опыта суспензия подверглась гидротермальной обработке в течение 3 суток при 200°C (образец № 2). Все образцы многократно были промыты дистиллированной водой и высушены. Для полученных образцов были получены рентгеновские дифрактограммы (рис.1).

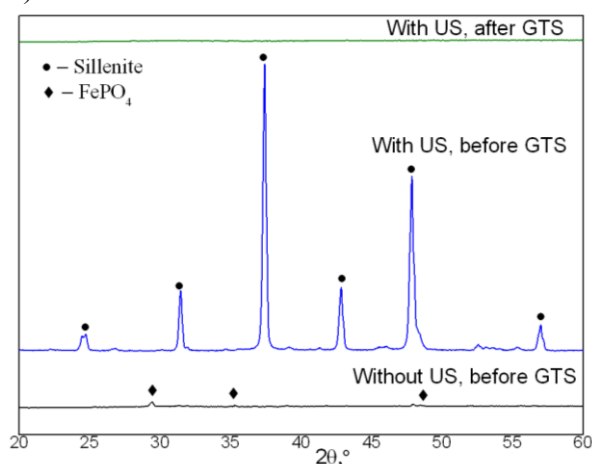


Рис.1. Дифрактограммы образцов

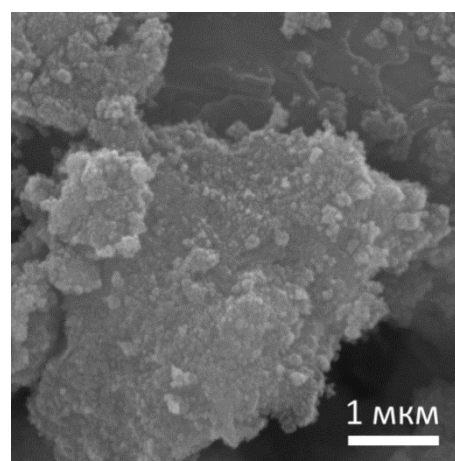


Рис.2. СЭМ-снимок образца №2

Образец после УЗ-обработки и ГТС – рентгеноаморфный. Образец, полученный только в условиях УЗ-обработки, имеет структуру силленита с размером кристаллитов около 68 нм. В образце, не подвергавшемся ни УЗ-обработке, ни ГТС, наблюдаются незначительные рефлексы фазы FePO_4 с размером кристаллитов около 47 нм.

По данным СЭМ в первом образце наблюдаются кубические частицы фазы силленита размером $1\div 3$ мкм. Во втором (рис.2) и третьем образцах наблюдаются частицы размером $40\div 50$ нм.

Наличие в образце №1 фазы силленита и фазы, обогащенной железом, подтверждают и данные элементного анализа.

Литература

[1] Жереб В.П., Матчин И. Е., Петрук В. А., Бабицкий Н.А. Фазовые превращения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ – СФУ, Красноярск.

Криометрическое изучение бинарной системы C₇₀-Lys – H₂O

Серебряков Е.Б.¹, Подольский Н.Е.¹, Семенов К.Н.¹, Чарыков Н.А.²

¹СПбГУ, Санкт-Петербург, 198504, Университетский пр-т, 26

²СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр-т, 26

эл. почта: e.serebryakov@spbu.ru

Cryometric research of binary system C₇₀-Lys – H₂O

Serebryakov E.B.¹, Podolsky N.E.¹, Semenov K.N.¹, Charykov N.A.²

¹Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

²Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Настоящая работа посвящена криометрическому изучению бинарной системы производное фуллерена C₇₀ с L-лизинном (C₇₀-Lys) – H₂O. В рамках исследования были получены экспериментальные концентрационные зависимости понижения температур кристаллизации воды из водных растворов, рассчитаны активности и коэффициенты активности компонентов бинарной системы на основании асимметричной модели вириального разложения избыточной свободной энергии Гиббса раствора (VD-AS), а также рассчитаны границы диффузионной устойчивости бинарной системы C₇₀-Lys – H₂O [1–3].

Криометрические исследования в бинарной системе C₇₀-Lys – H₂O

1. Криометрическое исследование бинарной системы C₇₀-Lys – H₂O при 273.15 К основано на определении концентрационных зависимостей температур начала кристаллизации воды из водного раствора C₇₀-Lys. При проведении криометрического исследования концентрации растворов изменяли в широких пределах $x_{C_{70}-Lys} = 6 \cdot 10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-4}$. Температуры начала кристаллизации определялись с помощью термометра Бекмана с линейной разрешающей способностью шкалы прибора $\Delta T/\Delta h \approx 0.01$ К/1 мм (h – высота подъема ртути в капилляре термометра). Данные по изменению температур начала кристаллизации воды из бинарной системы C₇₀-Lys – H₂O в представленные в Табл.1 и на Рис.1.

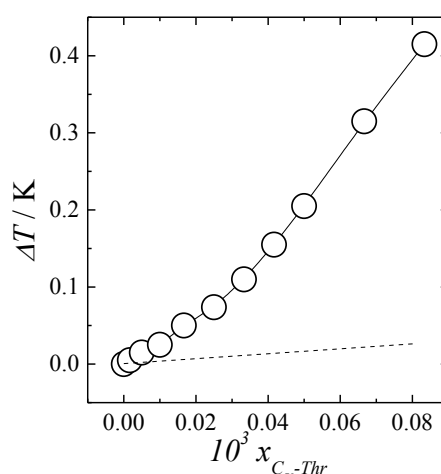


Рис. 1. Концентрационная зависимость температуры понижения кристаллизации воды из водного раствора производного C₇₀-Lys.

Таблица 1. Криоскопические данные и избыточные термодинамические функции бинарной системы C₇₀-Lys – H₂O, где x – мольная доля C₇₀-Lys в водном растворе, ΔT –

понижение температуры замерзания воды, $\ln a_{H_2O}$ и $\ln \gamma_{H_2O}$ – логарифмы активности и коэффициента активности воды,

x_1	$\Delta T / \text{K}$	$\ln a_{H_2O}$	$\ln \gamma_{H_2O}$	$\ln \gamma_1^{ass}$
$1.67 \cdot 10^{-6}$	0.005	$-5.56 \cdot 10^{-5}$	$-5.40 \cdot 10^{-5}$	5.64
$5.00 \cdot 10^{-6}$	0.015	$-1.67 \cdot 10^{-4}$	$-1.62 \cdot 10^{-4}$	16.2
$1.00 \cdot 10^{-6}$	0.025	$-2.78 \cdot 10^{-4}$	$-2.68 \cdot 10^{-4}$	30.1
$1.67 \cdot 10^{-5}$	0.050	$-5.56 \cdot 10^{-4}$	$-5.40 \cdot 10^{-4}$	45.4
$2.50 \cdot 10^{-5}$	0.074	$-8.22 \cdot 10^{-4}$	$-7.97 \cdot 10^{-4}$	59.5
$3.33 \cdot 10^{-5}$	0.110	-0.00122	-0.00119	68.5
$4.17 \cdot 10^{-5}$	0.155	-0.00173	-0.00168	72.9
$5.00 \cdot 10^{-5}$	0.205	-0.00228	-0.00223	73.1
$6.67 \cdot 10^{-5}$	0.315	-0.00351	-0.00345	62.8
$8.33 \cdot 10^{-5}$	0.415	-0.00463	-0.00455	41.1

Нелинейность функции $\Delta T(x_{C_{70-Lys}})$ в сравнении с концентрационной зависимостью понижения температуры кристаллизации воды для идеальных растворов (пунктирная линия на Рис. 1) указывает на неидеальность водных растворов C_{70-Lys} . Расчёт коэффициентов активности воды был проведён в соответствии с Ур. 1:

$$\ln a_{H_2O} = \frac{-\Delta H_{H_2O}^f \Delta T - \Delta C_p \Delta T^2}{R(T_0^f - \Delta T)T_0^f} \quad (1),$$

где: $\Delta H_{H_2O}^f$ энтальпия плавления льда ($5990 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$), ΔC_p изменение теплоёмкости в процессе плавления льда ($-38.893 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T_0^f температура плавления льда (273.15 K), $\Delta T = T_0^f - T$, T температура начала кристаллизационного процесса в растворе, R универсальная газовая постоянная. Коэффициенты активности воды вычислены в соответствии с Ур. 2:

$$\ln \gamma_{H_2O} = \ln a_{H_2O} - \ln x_{H_2O} = \ln a_{H_2O} - \ln(1 - x_1) \quad (2).$$

Термодинамическое описание бинарной системы $C_{70-Lys} - H_2O$ проведено с использованием полуэмпирической асимметричной модели вириального разложения избыточной энергии Гиббса раствора по молярным долям компонентов (VD-AS).

$$\frac{G^{ex}}{RT} = (n_1 + n_2) \sum_{i=1} \sum_{j=1} x_1^i x_2^j \cdot \lambda_{ij} = \frac{\sum_{i=1} \sum_{j=1} n_1^i n_2^j \cdot \lambda_{ij}}{(n_1 + n_2)^{i+j-1}} \quad (3),$$

где индекс i относится к растворённому веществу, индекс j – к растворителю, G^{ex} – полная молярная избыточная энергия Гиббса раствора, T – температура, n_k и x_k – число молей и молярная доля компонента k , λ_{ij} – ij -й вириальный коэффициент разложения молярной избыточной энергии Гиббса, отражающий энергию неспецифического взаимодействия между i -й молекулой первого компонента и j -й молекулой второго компонента.

Вычисление коэффициентов активности проводилось в «асимметричной нормировке» в соответствии с Ур. 4:

$$\ln \gamma_1^{ass} \approx 2\Lambda_2 x_1 + 3\Lambda_3 x_1^2 + 4\Lambda_4 x_1^3; \ln \gamma_2^{ass} \approx -\Lambda_2 x_1^2 - 2\Lambda_3 x_1^3 - 3\Lambda_4 x_1^4 \quad (4),$$

$$\text{где } \Lambda_i(T) = \sum_{j=1} \lambda_{ij}$$

На основании Ур. 4 можно вычислить концентрационные границы потери диффузионной устойчивости (Рис. 2):

$$g_{11}^{mix} = \frac{\partial^2 \left(\frac{G^{mix}}{RT} \right)}{\partial x_1^2} = F(x_{C_{70}-Lys}) = 12\Lambda_4 x_1^3 + 6\Lambda_3 x_1^2 + 2\Lambda_2 x_1 + 1 = 0 \quad (5).$$

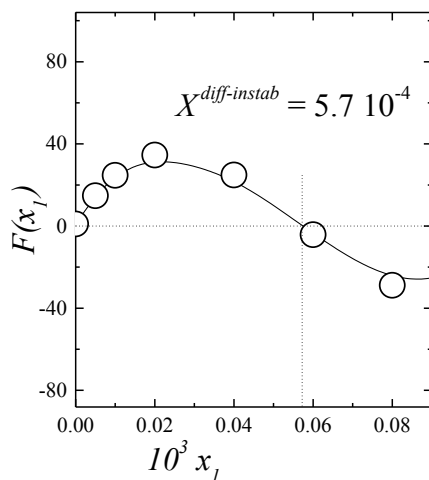


Рис. 2. Концентрационная зависимость функции $F(x_{C_{70}-Lys})$.

Литература

- [1] E.B. Serebryakov, K.N. Semenov, I. V. Stepanyuk, N.A. Charykov, A.N. Mescheryakov, A.N. Zhukov, A. V. Chaplygin, I. V. Murin, Physico-chemical properties of the C₇₀-L-lysine aqueous solutions // J. of Mol. Liq. 2018. 256. P. 507–518.
- [2] K.N. Semenov, N.A. Charykov, A.A. Meshcheriakov, E. Lahderanta, A. V. Chaplygin, Y.A. Anufrikov, I. V. Murin, Physico-chemical properties of the C₆₀-L-threonine water solutions// J. of Mol. Liq. 2018. 242. P. 940–950.
- [3] N.A. Charykov, K.N. Semenov, E.R. López, J. Fernández, E.B. Serebryakov, V.A. Keskinov, I. V. Murin, Excess thermodynamic functions in aqueous systems containing soluble fullerene derivatives// J. of Mol. Liq. 2018. 256. P. 305–311.

Жирно-кислотные соли кобальта и марганца как катализаторы и сиккативы

Серова Е.Д.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: *jina_serova@mail.ru*

Fatty-acid salts of cobalt and manganese as catalysts and siccatives

Serova E.D.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Одним из важнейших технологических параметров линоксиновой пленки является время высыхания, зависящее главным образом от наличия сиккативов в лакокрасочной системе (ЛКС), катализирующих процесс высыхания. Обычно сиккативы - металлы переменной валентности, наиболее активными являются Co и Mn, их адаптированные под систему химические формы. В масляной ЛКС скорость радикально-цепной полимеризации определяется концентрацией пероксидных соединений. Рост содержания сиккативного металла в системе приводит к увеличению скорости высыхания только до определенного предела, избыток, как правило, приводит со временем к деструктивному разрушению образовавшейся пленки. В масляных системах хорошо зарекомендовали себя в качестве сиккативов Co- и Mn- соли жирных кислот. Олеаты Co и Mn известны в качестве катализаторов жидкофазного окисления.

В настоящей работе проводится синтез и сравнение действия сиккативов различного типа и состава, с определением более активного катализатора образования линоксина. Получен экспериментальный образец кобальтового катализатора жидкофазного окисления: навеску олеиновой кислоты кипятили в присутствии 2%-ного водного раствора NaOH, раствор отфильтровали, к нему добавляли стехиометрическую навеску 6%-го водного раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при интенсивном перемешивании. Образовавшиеся фиолетовые сгустки олеата кобальта $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2\text{Co}$ многократно промывали водой и сушили. Кроме того, щелочным гидролизом получены жирные кислоты подсолнечного масла, с целью дальнейшего синтеза кобальтового и марганцевого сиккативов, адаптированных под масляные системы. Итогом работы должен стать вывод уравнения зависимости скорости высыхания линоксиновой пленки от типа и состава сиккатива.

Литература

- [1] Дринберг, А. Я. Технология пленкообразующих веществ : натуральные и синтетические смолы, олифы, лаки и краски / А. Я. Дринберг. - 2-е изд., перераб. и доп. - Л. : Госхимиздат, 1955. - с. 387-413
- [2] Тихвинская, М. Ю., Волынский В. Е. Учебное пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. — М.: Просвещение, 1984. — с. 107-126

Влияние свойств стеклянных микросфер на максимальный коэффициент заполнения объема

Соколова Е.В.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: 89170954554@mail.ru

Influence of the properties of glass microspheres on the maximum fill coefficient of the volume

Sokolova E.V.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

В настоящее время в изделиях военной техники широкое распространение получили сферопластик для местного упрочнения сотовых конструкций с целью повышения их прочности и жесткости. Существующие сферопластики на основе эпоксидных связующих обладают недостаточно высоким комплексом технологических и физико-механических свойств. Сложившаяся ситуация послужила основанием для разработки новых сферопластиков с высокими технологическими и эксплуатационными свойствами, регулируемые с учётом конструктивно-технологических и эксплуатационных параметров изделия [1,2].

Повышенные требования, предъявляемые к эксплуатационным характеристикам композиционных полимерных материалов, содержащих в своем составе легковесные неорганические наполнители – полые стеклянные микросферы (ПСМ), предполагают высокий уровень физико-механических свойств последних. Решение данной проблемы носит важный характер, так как при достижении предельного значения коэффициента заполнения объема будет наблюдаться разрушение микросфер. Устранение этой проблемы и выявление оптимального значения коэффициента заполнения объема приведут к соблюдению требований, предъявляемых к микросферам по уровню физико-механических свойств и гидролитической устойчивости, что подчеркивает актуальность данной задачи.

Целью настоящей работы является изучение возможного влияние свойств полых стеклянных микросфер (ПСМ) на величину максимального коэффициента заполнения объема. Обнаружение зависимости коэффициента заполнения объёма от плотности стеклянных микросфер позволит оптимизировать свойства стеклянных микросфер.

В работе были рассмотрены восемь образцов полых стеклянных микросфер марки МС-ВП-А9 разной плотности, включая образцы, поверхность которых была обработана аппретирующим веществом силан А-1100.

Были рассчитаны значения гидростатической плотности, результаты которых сведены в общую таблицу.

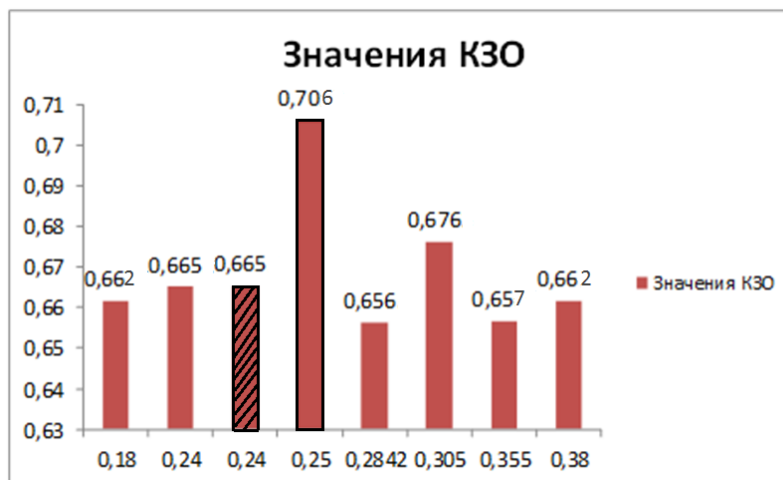
Таблица- Значения гидростатической плотности исследуемых микросфер

Значение плотности по паспортным данным, г/см ³	0,18	0,24	0,2842	0,30 -	0,35 -	0,38	0,24	0,25
Истинная плотность, г/см ³	0,184 ± 0,002	0,239 ± 0,016	0,280 ± 0,002	0,310 ± 0,004	0,353 ± 0,003	0,381 ± 0,025	0,250 ± 0,018	0,263 ± 0,022

Также было произведено определение величин коэффициента заполнения объема образцов микросфер различной плотности, на основании которых была построена гистограмма значений. На ней черным контуром выделены те столбцы, значения которых

соответствуют партии образцов, включающую аппретированные микросферы, штриховкой обозначены значения ПСМ, поверхность которых была подвержена аппретированной обработке.

Гистограмма значений КЗО при разных плотностях микросфер



На основании построенной гистограммы можно сделать следующие выводы:

-отсутствие влияние плотности микросфер на максимальный коэффициент заполнения объема;

-и, несмотря на то, что в результате аппретирования стеклосфер изменяется адсорбционная способность поверхности, на КЗО эта обработка не оказывает существенного влияния.

Таким образом, можно сформулировать основные выводы по работе:

- отмечено отсутствие влияния свойств полых стеклянных микросфер на максимальный коэффициент заполнения объема;

- коэффициент заполнения объема КЗО или степень упаковки микросфер в большей мере зависит от коэффициента упаковки, на который уже влияет гранулометрический состав микросфер;

- в результате аппретирования стеклосфер изменяется адсорбционная способность поверхности, что в свою очередь может повлиять на различные характеристики тонкого слоя полимерного связующего, однако на значение КЗО эта обработка поверхности микросфер не оказывает существенного влияния.

Литература

[1] Будов, В.В. Влияние некоторых факторов на прочность полых стеклянных микросфер/В.В.Будов // Научные труды «Тугоплавкие волокна и мелкодисперсные наполнители» НПО «Стеклопластик» 2017.–С.27-30.

[2] Кржечковский, П.Г. Микромеханика деформирования и разрушения сферопластиков: автореф. дис.... Доктора техн.наук / П.Г. Крючковский; Николаевский кораблестроительный институт «имени адмирала С.О.Макарова». –Новосибирск.: Механика деформированного твердого тела, 1992–38с.

Исследование взаимного влияния компонентов на фазообразование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$

Тимчук А.В., Проскурина О.В.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: tricktimy@yandex.ru

Research of mutual influence of components on phase formation in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ system

Timchuk A.V., Proskurina O.V.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Интерес к системе на основе оксидов $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ вызван ее способностью давать микро- и наноструктурные соединения с возможностью широкого применения продуктов синтеза в различных областях науки. Феррит и ванадат висмута, а также смешанные системы на основе данных соединений, отличаются своими электрическими, магнитными, фотоэлектрическими и фотокаталитическими свойствами. Наноматериалы на основе $\text{BiVO}_4\text{-BiFeO}_3$ являются перспективными гетеропереходными фотокатализаторами [1]. Сложность получения наноструктурных композитов связана в первую очередь со склонностью соединений $\text{Bi}(+3)$ образовывать поликристаллические частицы со структурой силленита [2].

В ходе данной работы был установлен характер взаимного влияния компонентов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ при синтезе в гидротермальных условиях. Синтез производился для получения образца с мольным соотношением $\text{Bi}:\text{V}:\text{Fe} = 2:1:1$.

Осаждение вели последовательным добавлением азотнокислых растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в щелочной раствор Na_3VO_4 . Полученную смесь при перемешивании и ультразвуковой обработке с использованием погружного диспергатора VENPAN UD-20 в течение 5 минут добавляли в 4 М раствор NaOH . Промытый осадок поместили в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем, дополнив объем дистиллированной водой до 85%.

Гидротермальный синтез (ГТС) проводили в течение 21 ч при температуре 200°C , после чего образец промыли и высушили при 80°C в течение 12 ч.

Результаты рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 приведены на рисунке 1. По ним можно заключить, что образование фазы силленита начинается еще до ГТС.

Сравнение с базой данных PDF2012 показал, что дифрактограмме образца до ГТС соответствует карточка 01-082-1316, отвечающая соединению $\text{Bi}_{25.04}\text{Fe}_{0.84}\text{O}_{40}$; дифрактограмме образца после ГТС соответствует карточка 01-080-0837, отвечающая $\text{Bi}_{24}(\text{VO}_4)(\text{BiO}_4)\text{O}_{32}$.

Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, составил для образца до гидротермальной обработки около 45 нм; для образца после гидротермальной обработки около 86 нм.

Морфологические особенности и размеры частиц, элементный состав

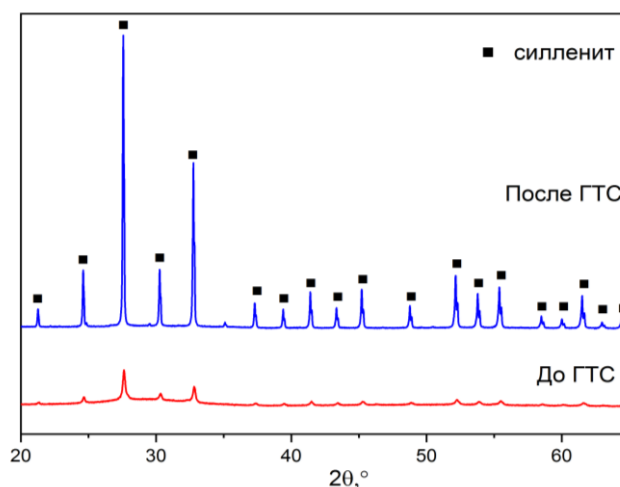


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходного образца и образца после гидротермального синтеза.

образцов и отдельных его частей определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа Oxford Instruments. Микрофотографии представлены на рис.2, 3 и 4.

На основании съемки образца при помощи детектора на отраженных электронах (рис.4) области, помеченной как «×1», соответствует соединение $\text{Bi}_{30.4}\text{Fe}_{3.9}\text{V}_{2.5}\text{O}_{63.1}$; области «×2» - соединение $\text{Bi}_{14.6}\text{Fe}_{11.1}\text{V}_{1.2}\text{O}_{73.1}$.

Образец до ГТС включает в себя частицы размером 20-40 нм, а также округлые частицы размером около 500 нм. Образец после ГТС включает в себя кубические частицы фазы силленита размером 0,2-2,5 мкм, а также рентгеноаморфную фазу с размером частиц около 40 нм.

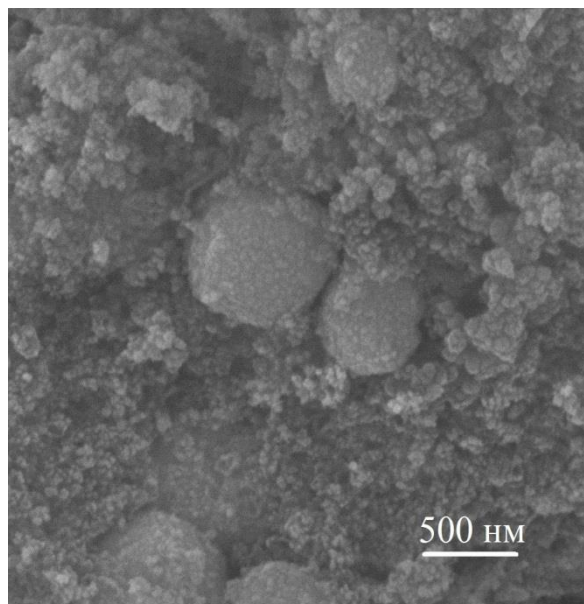


Рис. 2. Снимок SEM образца до гидротермальной обработки.

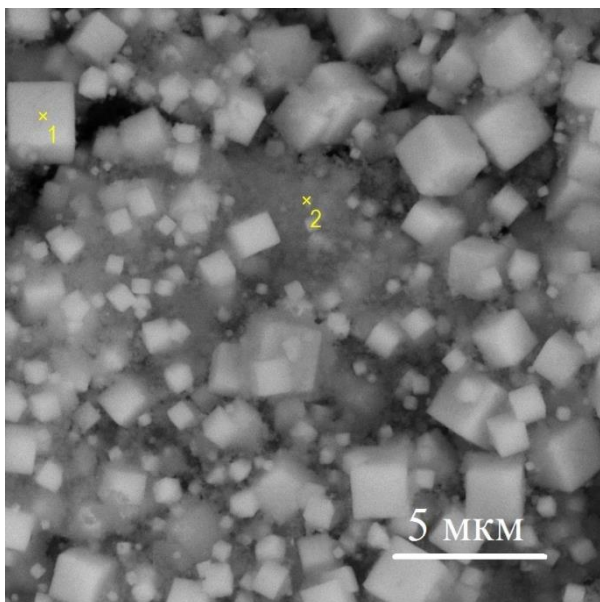


Рис. 4. Микрофотография образца после гидротермальной обработки с фазовым контрастом.

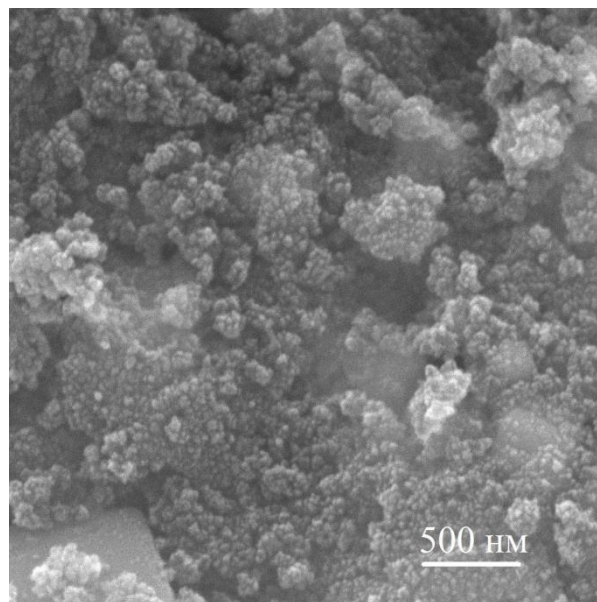


Рис. 3. Снимок SEM образца после гидротермальной обработки.

Полученные данные показывают, что при выбранных условиях подготовки прекурсоров и условиях гидротермального синтеза образуется фаза силленита на основе $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с включением железа и ванадия. Аморфная фаза обогащена железом. Наблюдается уменьшение содержания ванадия в полученных образцах по сравнению с заданным при синтезе.

Литература

[1] Fan T., Chen C., Tang Z. Hydrothermal synthesis of novel $\text{BiFeO}_3/\text{BiVO}_4$ heterojunctions with enhanced photocatalytic activities under visible light irradiation. RSC Adv. 2016;6:9994–10000. doi: 10.1039/C5RA26500B.

[2] Проскурина О.В., Томкович М.В., Бачина А.К., Соколов В.В., Данилович Д.П., Панчук В.В., Семенов В.Г., Гусаров В.В. Формирование нанокристаллического BiFeO_3 в гидротермальных условиях // ЖОХ. 2017. Т.87. №11. С.1761-1770.

Кофейный жмых - сырье для производства черной

Шипилова Ю.Ю.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: *shipilova.iuliya@yandex.ru*

Coffee cake - raw materials for the production of black

Shipilova Y.Y.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

Получение растворимого кофе методом сублимации сопровождается накоплением отходов в виде кофейного жмыха, которые квалифицируются как отходы IV класса опасности, размещаются на полигонах твердых коммунальных отходов (ТКО) или сжигаются. Кризисная ситуация складывается сегодня в тех городах страны, где отходы кофейного жмыха, размещенные на свалках близ городской черты, негативно воздействуют на окружающую среду, что локально приводит к загрязнению объектов атмосферы, литосферы, гидросферы, и в итоге, к социальной нестабильности.

По данным аналитического обзора кофейный жмых в зависимости от степени экстракции может содержать не только клетчатку, но и органические кислоты: кофейную, коферуловую и др. После сублимации в жестких условиях кислоты улетучиваются. Проведены работы по получению из кофейного жмыха черного пигмента методом пиролиза по аналогии с процессами, которые применяют для изготовления жженой кости и виноградной черной. Черными являются продукты прокалывания без доступа воздуха различных органических веществ животного и растительного происхождения [1].

По результатам прокалки кофейного жмыха в муфельной печи без доступа воздуха при температуре 750 °С выход продукта оказался на уровне 30% от исходной массы. Продукт имел форму крупинки темно-коричневого цвета, после растирания курантом приобрел черный окрас, что объясняется присутствием аморфного углерода. Сравнение свойств жженой кости и пигмента, полученного из кофейного жмыха путем пиролиза представлено в таблице.

Таблица – Свойства пигментов

Пигмент	Маслоемкость, г/100г	Удельная поверхность, м ² /г
Кость жженная	60,0	44,5
Кофейный жмых жженный	88,5	60,0

ИК-спектроскопия полученного пигмента показала наличие характерных полос с волновыми числами (см⁻¹) и интенсивностями: 600-500 (сильные) - отвечают за валентные колебания связи C-Hal, а также N-H и C-N в амидах; 1040÷1100 (сильные) - отвечает за P-O-AlC колебания. Сравнение ИК-спектров кости жженой (каталог) и жженого кофейного жмыха показало, что значительная часть линий поглощения у пигментов совпадает [2]. По данным рентгено-флуоресцентной спектроскопии фиксируется наличие фосфора в расчете на P₂O₅ в количестве 11 %, оксида кальция CaO в количестве 38 %, что так же коррелирует с каталожными данными состава кости жженой.

Литература

[1] Логинов С.В. Физико-химические основы и экологические аспекты производства черной из отходов и субпродуктов животноводства // Дизайн. Материалы. Технология. - 2013. - № 1(26) - С.71.

[2] Корсунский, Л.Ф. Кость жженная / Л.Ф. Корсунский, Т.В. Калининская, Е.В. Семенова // Пигменты для художественных красок. - 1984. - Часть 2. - С. 120-123.

Авторский указатель

- Аббас Р., 62
Агеев С.В., 57, 64
Азарцова В.В., 67
Аликин М.Б., 34, 49
Андреанов А.А., 69
Астрова Е.В., 78
Афонин М.А., 23
Банников А.В., 17
Басевич А.В., 47
Беляков А.В., 45
Бочковский С.Л., 18
Васильева П.А., 50
Воднева А.М., 19
Герасимова Н.Б., 73
Година Е.П., 21
Дворко И.М., 36
Дмитриева И.Б., 50
Дорожко В.А., 23
Дронов С.В., 21
Ермошина Л.Г., 26
Зверева В.В., 27
Злобин В.В., 29
Изотова Е.А., 69
Изотова С.Г., 62, 71
Иоффе М.В., 69
Исаева Е.И., 40
Калимуллина Э.М., 71
Карасева Н.А., 19
Кириллова С.А., 85
Князев А.С., 83
Колмогоров Ф.С., 31
Кривошапкин П.В., 38
Кривошапкина Е.Ф., 38
Куницына В.Д., 73
Лазаренко Д.А., 18
Летенко Д.Г., 75
Лизандер В.Р., 75
Липин В.А., 43
Литосов Г.Э., 36
Логинев С.В., 77
Ложкина Д.А., 78
Ломакин М.С., 33
Лукьянчикова О.Р., 80
Маммери У.А., 82
Мельникова О.А., 34
Мещеряков А.А., 52
Михаленков Н.Н., 83
Муравский А.А., 36
Навроцкая А.Г., 38
Назарова А.М., 40
Новиков О.О., 69
Орлова А.В., 43
Оскорбин А.А., 17, 45
Павлова Е.А., 67
Павлова Е.Ю., 50
Пакина К.И., 73
Панфилов Д.А., 34, 49, 87
Перовский И.А., 38
Подольский И.И., 54
Подольский Н.Е., 91
Попадьяна А.О., 85
Попов С.Д., 75
Почкаева Е.И., 57
Проскурина О.В., 10, 26, 82, 89, 97
Рамми С.М., 82
Рудницкая Ю.Р., 87
Салахутдинова М.В., 77
Свечникова Ю.П., 88
Семенов К.Н., 52, 54, 57, 64, 91
Серебряков Е.Б., 91
Серова Е.Д., 94
Смирнов А.И., 89
Соколова Е.В., 95
Софронова Е.Д., 43
Старкова С.Д., 18
Субботин Д.И., 21
Теневич М.И., 46
Тимчук А.В., 97
Тюрин Д.П., 31
Федченко М.Г., 47
Фищев В.Н., 46
Чарыков Н.А., 31, 54, 57, 64, 91
Чуйко А.В., 82
Шаботина О.О., 49
Шаройко В.В., 52, 57
Шпилова Ю.Ю., 100



Научное издание

**Сборник тезисов
VII Межвузовского конкурса-конференции
научных работ студентов (с международным участием)
имени А.А. Яковкина
«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – ОСНОВА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ»,
14 ноября 2018 года,
г. Санкт-Петербург**

Научный редактор
заведующий кафедрой, к.х.н., доцент Изотова Светлана Георгиевна

Технический редактор
Изотова Екатерина Александровна

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60/90 1/16
Тираж 100 экз.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

ISBN 978-5-905240-66-9

