

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2015

№ 1

Томский государственный университет
2015

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа СО РАН, Томский государственный университет, Томск).

И.А. Курзина – председатель научной редакции (Томский государственный университет, Томск).

К.В. Алексеенко – ответственный секретарь (Томский государственный университет, Томск).

E-mail: vestnik_chem@mail.ru

О.В. Бабкина (Томский государственный университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **А.С. Князев** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенина** (Томский государственный университет, Томск); **А.Л. Немойкина** (Томский государственный университет, Томск); **С.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск)

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Л.К. Алтунина (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (СамГТУ, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Э.В. Козлов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск); **В.М. Бузник** (Томский государственный университет, Томск; МГУ им. М.В. Ломоносова, Инновационно-технологический центр РАН «Черноголовка», Москва); **И.А. Курзина** (Томский государственный университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Yu. Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyskowska** (Institute of Transfusion Medicine and Immunology, Medical Faculty Mannheim, Heidelberg University); **Francisco Cadet Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Head of Laboratory Catalysis & Interface); **Lothar Heinrich** (Chief executive of the company marcotech oHG, Muenster, Germany); **Mayank Singh** (Tomsk State University, Tomsk)

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор К.В. Полькина; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет А.И. Лелоюр; дизайн обложки Л.Д. Кривцова.

Подписано в печать 22.09.2015. Формат 70x108¹/₁₆. Усл. печ. л. 6,5. Тираж 500 экз. Заказ № 1335.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательского Дома Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-53-15-28. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Institute of catalysis of SB RAS, Tomsk State University, Tomsk).

I.A. Kurzina – chairman of scientific editorial board (Tomsk State University, Tomsk).

K.V. Alekseenko – responsible secretary (Tomsk State University, Tomsk).

E-mail: vestnik_chem@mail.ru

O.V. Babkina (Tomsk State University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godimchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **A.S. Knyazev** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Institute of the Oil Chemistry SB RAS, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **A.L. Nemoykina** (Tomsk State University, Tomsk); **Y.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physocal-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk).

EDITORIAL BOARD

L.K. Altunina (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (SamGTU Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **E.V. Kozlov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk) **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **V.M. Buznik** (Tomsk State University, Tomsk, MSU named after M.V. Lomonosov, Innovation-Technical centre of RAS Chernogolovka, Moscow); **I.A. Kurzina** (Tomsk State University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Yu. Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyskowska** (Institute of Transfusion Medicine and Immunology, Medical Faculty Mannheim, Heidelberg University); **Francisco Cadet Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Head of Laboratory Catalysis & Interface); **Lothar Heinrich** (Chief executive of the company marcotech oHG, Muenster, Germany); **Mayank Singh** (Tomsk State University, Tomsk)

PUBLISHER:

Tomsk State University Publishing House (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor K.V. Polkina; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy A.I. Leloyur; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 22.09.2015. Format 70x108¹/₁₆. Conventional printed sheets 6,5. Circulation – 500 copies. Order N .

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-53-15-28. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Обращение к читателям	7
-----------------------------	---

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Григорьева Е.О., Ефремов И.Г. Выбор конструкционного материала для аппарата растворителя диоксида плутония	9
Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. Структурные изменения в воде и водных растворах электролитов при различных внешних воздействиях	13
Львов О.В., Касацкий Н.Г., Радишевская Н.И. Влияние механической активации на фазовый состав и структуру шпинельсодержащих СВС-пигментов	26
Радишевский В.Л., Лепакова О.К., Афанасьев Н.И. Синтез, структура и свойства МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC	33
Смирнов Г.В., Хасанов О.Л., Смирнов Д.Г., Полисадова В.В., Петюкевич М.С., Бикбаева З.Г., Милованова Т.В. Применение магнитодиэлектрического композита на основе ультрадисперсного порошка никель-цинковых частиц для ресурсосберегающей технологии пропитки обмоток электрических машин	39

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Bondarchuk I.S., Kurzina I.A., Neudachina V.S., Cadete Santos Aires F.J. Features of structural-phase state of Pd-Ag nanoparticles supported on silica gel	46
--	----

БИОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Kzhyshkowska Ju. Innovative functionally-active synthetic implant coatings are needed to program immune reactions	58
Mayboroda O.A., Nevedomskaya E. On nuclear magnetic resonance, metabolomics and “metabolic individuality”	61

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ

Яркова А.В., Шкарин А.А., Зиновьев А.Л., Новиков В.Т. Синтез лактида в инертной среде	65
---	----

ПОЛЕЗНАЯ ИНФОРМАЦИЯ И МЕРОПРИЯТИЯ

Центр превосходства – Центр исследований в области материалов и технологий	72
Томский региональный центр коллективного пользования Томского государственного университета	74
5-я Международная научная конференция «Новые оперативные технологии»	76

CONTENTS

Address to readers	7
--------------------------	---

STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Grigoreva E.O., Efremov I.G. Choice construction material for devices solvent plutonium dioxide	9
Laptev B.I., Sidorenko G.N., Gorlenko N.P., Sarkisov Yu.S., Antoshkin L.V. Structural transformations in water and in aqueous solutions of electrolytes under various external influences	13
L'vov O.V., Kasatsky N.G., Radishevskaya N.I. Influence of mechanical activation on phase composition and structure of SHS spinel pigments	26
Radishevskiy V.L., Lepakova O.K., Afanasiev N.I. Synthesis, structure and characteristics of Ti_3SiC_2 and Nb_2AlC MAX-PHASES	33
Smirnov G.V., Khasanov O.L., Smirnov D.G., Polisadova V.V., Petyukevich M.S., Bikbaeva Z.G., Milovanova T.V. Application of the magnitodielektrical composites based on nickel-zinc particles for resource-saving technologies treatment windings of electrical machines	39

CHEMISTRY OF SOLID-PHASE MATERIALS SURFACES

Bondarchuk I.S., Kurzina I.A., Neudachina V.S., Cadete Santos Aires F.J. Features of structural-phase state of Pd-Ag nanoparticles supported on silica gel	46
--	----

BIOCHEMICAL ASPECTS OF SOLID-PHASE COMBINATIONS

Kzhyshkowska Ju. Innovative functionally-active synthetic implant coatings are needed to program immune reactions	58
Mayboroda O.A., Nevedomskaya E. On nuclear magnetic resonance, metabolomics and “metabolic individuality”	61

SYNTHESIS OF MATERIALS

Yarkova A.V., Shkarin A.A., Zinoviev A.L., Novikov V.T. The lactid synthesis in the inert atmosphere	65
--	----

INFORMATION AND EVENTS

Centre of research in the field of materials and technologies	72
Томский региональный центр коллективного пользования Томского государственного университета	74
5-th International Scientific Conference “New Operational Technologies”	76

ISSN 2413-5542

Научный журнал «Вестник Томского государственного университета. Химия» является профильным периодическим научным изданием. Выделен в самостоятельное периодическое издание из общенаучного журнала «Вестник Томского государственного университета» в 2014 г. «Вестник Томского государственного университета. Химия» – первый профильный журнал по химии в г. Томске и нацелен на повышение публикационной активности научных сотрудников университетов Томской области и не только. Научный журнал принимает к публикации работы, посвященные основным разделам химической науки, изучающих строение и свойства веществ, реакционную химическую способность и превращения твердофазных материалов.

Основные разделы журнала: синтез материалов; структура и свойства веществ и материалов; химия поверхности твердофазных материалов; биохимические аспекты твердофазных соединений.

Все статьи, поступающие в редакцию научного журнала «Вестник Томского государственного университета. Химия», подлежат обязательному рецензированию. Редакция принимает статьи от российских и зарубежных авторов на русском или английском языках. Периодичность издания – ежеквартально. Срок публикации – от полугода после поступления материалов. Все публикации в журнале (в том числе аспирантов) осуществляются на некоммерческой основе. Полная версия статьи выставляется на сайте журнала в свободном доступе, а также в различных электронных библиотеках. Рассылка экземпляров журнала производится редакцией только по подписке.

По поводу приобретения отдельных номеров журнала необходимо обращаться в ООО «Позитив-НБ» по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 34а, Научная библиотека ТГУ, цокольный этаж. Тел./факс: (3822)-53-40-74. E-mail: pozitiv@sun.tsu.

ISSN 2413-5542

Scientific journal “Tomsk State University Journal of Chemistry” is a profile scientific periodical. In 2014 was separated from general scientific journal “Tomsk State University Journal” and became an independent periodical. “Tomsk State University Journal of Chemistry” is the first profile journal in chemistry and is aimed to increase the publication activity of Tomsk and other region’s researchers.

Scientific journal accepts for publication papers, devoted to the basic areas of chemical science, investigating composition and characteristics of substances, chemical ability for reactions and transformation of solid-phase materials.

The main sections of the journal: Synthesis of materials; Structure and characteristics of substances and materials; Chemistry of solid-phase materials surfaces; Biochemical aspects of solid-phase combinations.

All articles, coming to the editorial board of scientific journal “Tomsk State University Journal of Chemistry”, are subject to obligatory peer review. Editorial board accepts articles from Russian and foreign authors in Russian or English language. Periodicity of publication – quarterly. Term of publication – from half a year after coming of materials. All articles in the journal (including PhD students) are published on non-profit base. Full version of the article is shared on the journal’s site, and in different e-libraries. Editorial board sends out the hard copies of the journal only on the base of subscription.

To buy separate issues of the journal apply to “Positiv-NB” Ltd. Address: Tomsk, Lenina ave. 34a, TSU scientific library, ground floor. Tel./Fax: (3822)-53-40-74. E-mail: pozitiv@sun.tsu.ru

ОБРАЩЕНИЕ К ЧИТАТЕЛЯМ

DOI: 10.17223/24135542/1/1

Дорогие читатели!

Вы держите в руках первый номер нового отечественного химического журнала «Вестник Томского государственного университета. Химия». Появление нового отраслевого журнала в условиях современной России – всегда неординарное событие, вызывающее особое уважение к учредителям, отважившимся на такой шаг. В полной мере это относится и к мужеству, проявленному руководством Томского государственного университета. Тем не менее нельзя не отметить, что такое решение вполне закономерно и оправданно, а свершившееся событие рано или поздно должно было произойти.

Действительно, созданный еще в 1878 г. Томский государственный университет на протяжении всей своей долгой истории известен как кузница высококвалифицированных кадров для науки и практики в области практически всех разделов химии и наук о материалах, причем не только для азиатской части России, но и для всей страны в целом. Достаточно вспомнить, что в годы Гражданской войны здесь преподавал молодой Николай Николаевич Семенов, впоследствии академик и до сих пор единственный российский нобелевский лауреат по химии. Здесь же в конце 1920-х гг. прошлого века заведующим кафедрой физической химии профессором И.И. Котюковым был написан и издан в 1930 г. первый полноформатный учебник по физической химии, предвосхитивший структуру всех последующих отечественных учебников по этой важнейшей химической дисциплине. После Великой Отечественной войны специалисты и выпускники Университета приняли активнейшее участие в решении химических проблем, связанных с созданием ядерного щита страны.

В настоящее время многие из задач нефтехимического комплекса страны, а также создания элементной базы современной электроники решаются с помощью специалистов Университета. Так, например, химики и материаловеды ТГУ являются победителями большого числа конкурсов на выполнение крупных проектов по федеральным целевым программам Минобрнауки и Минпромторга с активным участием крупных бизнес-структур и т.п. Все это было бы невозможно без активной собственной исследовательской деятельности сотрудников ТГУ в области фундаментальных, поисковых и прикладных работ химиче-

ской направленности, публикация результатов которых занимает многие сотни страниц ежегодно.

Новым шагом, стимулирующим исследовательскую деятельность Университета в сфере химических и материаловедческих дисциплин, является создание Центра материалов и технологий как одного из элементов стратегии поступательного развития Университета в университет мирового уровня. Результатом деятельности этого Центра будет, конечно, и появление большого числа статей химической направленности. Наконец, очень существенно, что проблема создания новых материалов озвучена Президентом России В.В. Путиным как явный научно-технологический приоритет современной России.

В этой связи решение руководства Университета об учреждении профильного периодического научного издания по химии явилось, безусловно, закономерным. Есть уверенность в том, что этот шаг приведет к еще большей узнаваемости уникальности Томского государственного университета среди специалистов-химиков и материаловедов и одновременно будет привлекать к сотрудничеству с Университетом специалистов и других отечественных и зарубежных университетов и научных организаций.

Давайте же пожелаем успехов новому химическому журналу, в том числе в его стабильности, читаемости и цитируемости.

*Главный редактор
академик В.Н. Пармон*

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

УДК 544.47

DOI: 10.17223/24135542/1/2

Е.О. Григорьева, И.Г. Ефремов

*Федеральное государственное унитарное предприятие
Федеральная ядерная организация «Горно-химический комбинат»
(Железногорск, Россия)*

Выбор конструкционного материала для аппарата растворителя диоксида плутония

Статья посвящена выбору конструкционного материала для аппарата растворителя диоксида плутония. Выявлены основные свойства, которыми должен обладать конструкционный материал. На основе выявленных свойств поставлен ряд опытов. Установлено влияние материалов на кинетику генерирования серебра и определены коррозионные свойства материалов. В заключении сделан вывод о пригодности материалов для аппарата растворителя. Результаты, полученные в данной работе, могут применяться в дальнейших исследованиях, а также для проектирования промышленного оборудования.

Ключевые слова: диоксид плутония; конструкционные материалы; кинетика; коррозия.

Введение

В настоящее время развитие атомной энергетики связано с развитием реакторов на быстрых нейтронах, основным топливом для которых является МОХ-топливо. Применение плутония при производстве МОХ-топлива возможно лишь при его очистке от Am^{241} . Одним из важных этапов очистки PuO_2 является его растворение в азотной кислоте с последующим проведением экстракции. Одним из таких методов является электрохимический метод растворения диоксида плутония в присутствии медиатора.

Так как в процессе растворения диоксида плутония данным методом используются растворы с высоким окислительным потенциалом, необходимо применение конструкционного материала со следующими технологическими свойствами: высокая коррозионная стойкость; низкое ингибирование процесса электрохимического генерирования Ag(II) . Наиболее перспективными материалами для данного процесса являются цирконий марки Э110 и титан ВТ1-0.

Были проведены опыты по изучению влияния предполагаемых конструкционных материалов на кинетику накопления двухвалентного сере-

бра, а также исследование коррозионных свойств конструкционных материалов.

Экспериментальная часть

Для определения влияния конструкционных материалов на кинетику процесса электрохимического получения Ag^{2+} используется электролизер с ионообменной мембраной. Катод изготовлен из сетки технического титана марки ВТ1-0. Анод выполнен из листовой платины чистотой 99,99%. Разделительная мембрана, разделяющая анодное и катодное пространства, – катионообменная или фторопластовая. Длительность электрогенерирования Ag (II) до отбора пробы 1 ч, эксперименты проводили в течение 6 ч. Плотность тока 3 А/дм^2 . Электрогенерирование ионов Ag (II) проводили в присутствии образцов титана марки ВТ1-0, циркония Э110, а также дисперсной фазы (диоксида титана). Определение концентрации Ag (II) проводили перманганатометрическим методом.

Данные о кинетике накопления Ag (II) в растворе 6 моль/л HNO_3 , содержащем 0,05 моль/л Ag (I), в присутствии титана и циркония представлены на рис. 1 и 2.

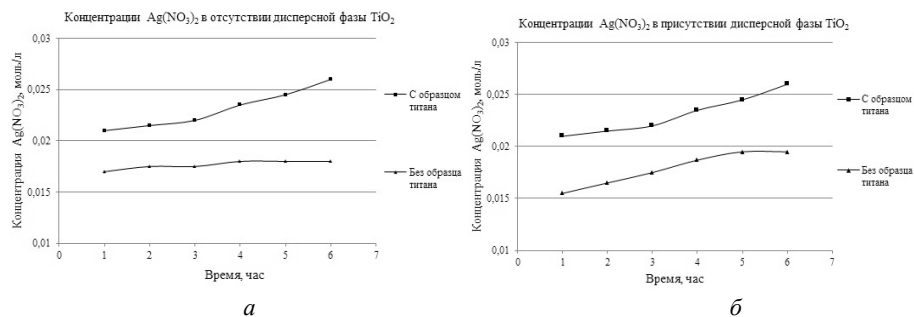


Рис. 1. Концентрации Ag (II) при проведении процесса с образцом титана и без него при плотности тока $i = 3 \text{ А/дм}^2$: а – в отсутствии дисперсной фазы TiO_2 ; б – в присутствии дисперсной фазы TiO_2

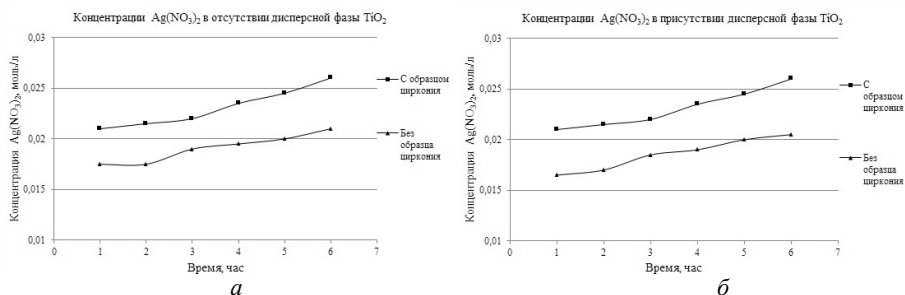


Рис. 2. Концентрации Ag (II) при проведении процесса с образцом циркония и без него при плотности тока $i = 3 \text{ А/дм}^2$: а – в отсутствии дисперсной фазы TiO_2 ; б – в присутствии дисперсной фазы TiO_2

Было установлено, что присутствие образца титана BT1-0 ($S = 29 \text{ см}^2$; толщина – 0,3 мм) вызывало уменьшение стационарной концентрации Ag(II) с 0,025 моль/л до 0,017 моль/л. При этом выход Ag(II) по току за первый час ГСЭ уменьшался с 42 до 31%.

Присутствие сплава циркония Э110 в электролите вызывало уменьшение стационарной концентрации Ag(II) в электролите с 0,025 до 0,019 моль/л. При этом выход Ag(II) за первый час электролиза был близок к 34%.

Как показали результаты испытаний, концентрация Ag(II) в растворе, полученном в присутствии Ti, оказалась меньше, чем в растворе, полученном в присутствии Zr, в среднем на 17%. Также концентрация Ag(II) в растворе, полученном в присутствии Ti, оказалась меньше, чем в «холостом» опыте, примерно на 30%. Как показали дальнейшие исследования, данное изменение концентрации серебра не влияет на кинетику растворения диоксида плутония, следовательно, титан марки BT1-0 удовлетворяет условиям проведения процесса растворения PuO_2 .

Коррозионные испытания конструкционных материалов. Диоксид плутония имеет микротвердость порядка 105НВ, при перемешивании и соприкосновении PuO_2 с поверхностью конструкционного материала могут происходить истирание поверхности и увеличение скорости коррозии.

Были проведены испытания на гидроабразивный и коррозионный износ титановой и циркониевой пластин при плотности тока 3 А/дм^2 . Образец материала испытывался в течение 6 ч при перемешивании (скорость вращения мешалки 700 об./мин) с мониторингом массы образца каждый час. Результаты экспериментов, представленные в табл. 1 и 2, показали, что коррозионная стойкость титана в условиях электрогенерирования Ag(II) выше, по сравнению с цирконием.

Таблица 1
Скорость коррозии титана BT1-0 в среде 6М HNO_3
и в присутствии окислителя Ag^{2+}

Время, ч	Скорость коррозии		Время, ч	Скорость коррозии	
	г/(м ² ×ч)	мм/год		г/(м ² ×ч)	мм/год
1	0,203	0,391	4	0	0,000
2	0,068	0,130	5	0,0344	0,065
3	0	0,000	6	0	0,000

Таблица 2
Скорость коррозии циркония в среде 6М HNO_3 и в присутствии окислителя Ag^{2+}

Время, ч	Скорость коррозии		Время, ч	Скорость коррозии	
	г/(м ² ×ч)	мм/год		г/(м ² ×ч)	мм/год
1	0,120	0,162	4	0,060	0,081
2	0,150	0,202	5	0,030	0,040
3	0,060	0,081	6	0,030	0,040

При визуальном осмотре поверхности образцов титана и циркония не обнаружено локальной коррозии в виде питтинга и язв, что позволяет отнести данные материалы к категории коррозионно-стойких для данных условий.

Заключение

Цирконий имеет, в сравнении с титаном, более высокую скорость коррозии, что влияет на расчет срока службы аппарата растворения. С экономической точки зрения цена циркония превышает цену титана примерно в три раза. Уменьшение концентрации Ag(II) при испытании образца титана не влияет на кинетику растворения диоксида плутония. Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать вывод, что в качестве конструкционного материала для аппарата-растворителя диоксида плутония целесообразнее использовать титан марки ВТ1-0.

Авторский коллектив:

Григорьева Елена Олеговна, инженер-физик отдела материаловедения (группа коррозии) Федерального государственного унитарного предприятия Федеральная ядерная организация «Горно-химический комбинат» (Железногорск, Россия).

E-mail: elenagrigorieva92@gmail.com

Ефремов Игорь Геннадьевич, канд. хим. наук, начальник отдела материаловедения (группа коррозии) Федерального государственного унитарного предприятия Федеральная ядерная организация «Горно-химический комбинат» (Железногорск, Россия).

E-mail: elenagrigorieva92@gmail.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 1, 9-12. DOI: 10.17223/24135542/1/2

***Е.О. Grigoreva, I.G. Efremov**

Federal State Unitary Enterprise Mining and Chemical Combine (Zheleznogorsk, Russian Federation)

*E-mail: elenagrigorieva92@gmail.com

CHOICE CONSTRUCTION MATERIAL FOR DEVICES SOLVENT PLUTONIUM DIOXIDE

The article is devoted to the selection of the structural material for the installation for plutonium dioxide dissolving. The article reveals the basic properties, which a structural material should have.

Based on the identified properties a series of experiments was made. It was determined the effect of structural material on the kinetics of generation of silver and corrosion properties of materials. As a result chosen structural materials for the installation can be concluded as suitable materials.

Results obtained in this study can be applied for the design of industrial equipment and in future research.

Keywords: *plutonium dioxide; construction materials; kinetics; corrosion.*

УДК 532.74

DOI: 10.17223/24135542/1/3

**Б.И. Лаптев¹, Г.Н. Сидоренко¹, Н.П. Горленко²,
Ю.С. Саркисов², Л.В. Антошкин³**

¹ *Nove tehnologije (Ljubljana, Slovenia)*

² *Томский государственный архитектурно-строительный университет (Томск, Россия)*

³ *НИИ оптики атмосферы СО РАН (Томск, Россия)*

Структурные изменения в воде и водных растворах электролитов при различных внешних воздействиях

Предложены методы оценки изменений структуры воды или водных растворов электролитов при воздействии температуры, магнитного поля, влияния материала поверхности путем определения электрической емкости жидкости и добротности колебательного контура в диапазоне частот от 1 до 3 000 кГц. При этом пластины конденсатора в различных видах электрохимических ячеек располагают или напротив друг друга на расстоянии более 5 см, или смещают относительно друг друга в параллельных плоскостях, или располагают в одной плоскости, а жидкость в этом случае находится над обкладками конденсатора. Плотность тока на пластинах в различных ячейках составляет от 10 до 100 нА/см². При измерении электрической емкости напряжение, подводимое к пластинам, снижают пропорционально повышению частоты генератора. Такой методический подход увеличивает динамический диапазон изменения сигнала с электрохимической ячейки, снижает воздействие измерений на структуру жидкостей и позволяет оценивать направленность и выраженность изменений структуры воды и водных растворов при различных воздействиях. Предложен критерий для оценки структуры водных растворов в пристеночном слое и критерий для оценки структуры питьевых и минеральных вод.

Ключевые слова: *структура воды; кластеры; пограничный слой; электрическая емкость; резонанс; диэлектрометрия.*

В настоящее время исследования в направлении изучения структуры воды и водных растворов бурно развиваются. В работах последних 20 лет вопрос о наличии структуры воды и водных растворов уже перешел в конкретизацию влияния изменения структуры воды и водных растворов на различные технологические процессы и уровень здоровья человека [1–8].

Известно, что молекулы воды находятся в непрерывном тепловом движении, и говорить о конкретном положении отдельных диполей воды по отношению друг к другу можно в интервале времени менее 10^{-13} с. При использовании существующих в настоящее время методов это невозможно. С другой стороны, понятие структуры воды и водных систем в общем случае включает не только определение координат всех ее молекул, но и знание закономерностей и принципов их взаимодействия [9].

Наличие водородных связей в воде и гидратированных ионов в водных растворах уже является проявлением структуры воды и водных растворов [10]. Современный взгляд на структуру воды заключается в том, что в воде существует более сложная структурная организация, трехмерная сетка, образованная молекулами, соединенными водородными связями. Показано, что отдельные молекулы воды объединяются в ассоциаты (кластеры), распределенные в «континуальной» жидкой фазе [4, 11, 12]. Размеры кластеров в воде и водных растворах зависят от концентрации, состава растворов и температуры жидкостей [4, 8, 13]. Поскольку подвижность диполей воды определяется характером их связи между собой (не связанные между собой диполи имеют максимальную подвижность), то по изменению подвижности диполей воды при различных воздействиях можно судить об изменении связи между ними и, соответственно, об изменении структурированности воды и водных растворов.

Известно, что вода и водные системы имеют высокую чувствительность к внешним воздействиям, включая информационные [3]. Поэтому для их адекватного изучения необходимы неразрушающие методы исследования в широком диапазоне частот – от 1 до 10^{14} Гц. Так, для оценки структуры воды и водных систем используют определение их диэлектрической проницаемости на разных частотах (метод диэлектromетрии) [14, 15]. Такой подход позволяет получить данные о молекулярной динамике и структурных превращениях жидких систем при изменении их состава и температуры. При этом мало изучены процессы, протекающие в воде и водных системах в интервале от 10^4 до 10^6 Гц [15].

Известен способ определения диэлектрических параметров воды и ее растворов, при котором исследуемые жидкости в электрохимической ячейке последовательно вводятся внутрь различных соленоидных катушек, а измерения проводятся в диапазоне частот выше 10 кГц [Там же]. При этом величина напряженности вихревого электрического поля внутри ячейки изменяется от 5 до 300 мкВ/см. Это в 60 раз меняет величину реактивного тока в одной жидкости в процессе измерений, что может приводить к различным неконтролируемым изменениям структуры жидкостей, а также создает определенные неудобства в работе.

Целью работы является разработка методов оценки структуры воды и водных растворов в электрохимической ячейке при различных воздействиях, включающих влияние температуры, магнитного поля, материала поверхности в пристеночном слое и т.д.

Материалы и методики исследования

В опытах использованы дистиллированная вода, а также водные растворы хлоридов натрия, калия, кальция и магния в концентрациях от 10^{-6} до 1,0 М. Изучаемую жидкость помещают в измерительную ячейку одного из видов, включающую емкость из диэлектрического материала, а также обкладки конденсатора из немагнитного материала без непосредственного контакта с исследуемой жидкостью.

Особенностью используемых в исследованиях измерительных ячеек разных видов является такое взаимное расположение обкладок конденсатора, которое позволяет увеличить динамический диапазон изменения сигнала с измерительных ячеек и, вследствие этого, получить возможность регистрировать малые изменения структуры воды и водных растворов (рис. 1). Для этого, в зависимости от решаемых задач, обкладки конденсатора измерительной ячейки располагают напротив друг друга на расстоянии более 5 см, или смещают относительно друг друга в параллельных плоскостях, или располагают в одной плоскости, а жидкость в этом случае находится над обкладками конденсатора.

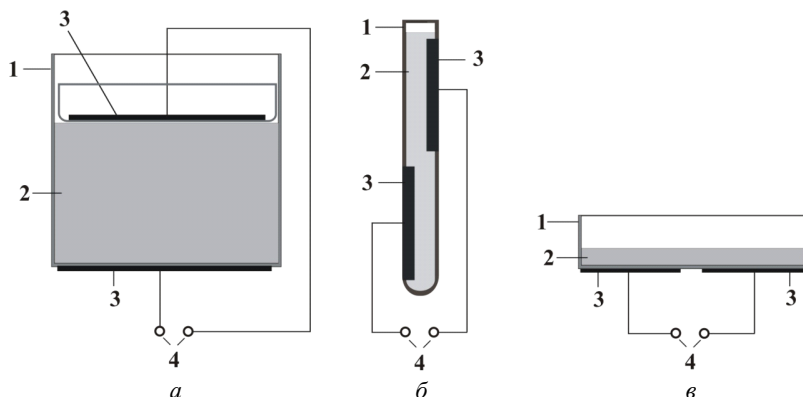


Рис. 1. Схемы видов измерительных ячеек для оценки структуры воды и водных растворов: *а* – исследуемая жидкость находится между обкладками конденсатора; *б* – обкладки конденсатора смещены относительно друг друга в параллельных плоскостях; *в* – обкладки конденсатора располагают в одной плоскости, а жидкость находится над обкладками конденсатора; 1 – емкость для жидкости; 2 – исследуемая жидкость; 3 – обкладки конденсатора; 4 – клеммы для подключения сигнала от генератора синусоидальных колебаний

Для оценки структурных изменений водных растворов в пристеночном слое использовали измерительные ячейки, показанные на рис. 2 и представляющие собой модификацию измерительной ячейки *в* (рис. 1).

Напряжение к измерительным ячейкам подается от генератора синусоидальных колебаний AFG 2025, сигнал с ячеек усиливается инструментальным усилителем на основе микросхемы AD8067 и измеряется на осциллографе PDS5022S. Величину индуктивности измеряют с помощью прибора LCR-9063.

Величина напряжения генератора синусоидальных колебаний, подводимого к измерительной ячейке, уменьшается обратно пропорционально его частоте. Это, во-первых, обеспечивает постоянную (эталонную) величину тока через измерительную ячейку при разных частотах генератора в случае подключения между обкладками конденсатора ячейки эталонного

конденсатора. Во-вторых, уменьшается зависимость плотности тока через измерительную ячейку от его частоты, что снижает влияние величины реактивного тока на структуру жидкостей.

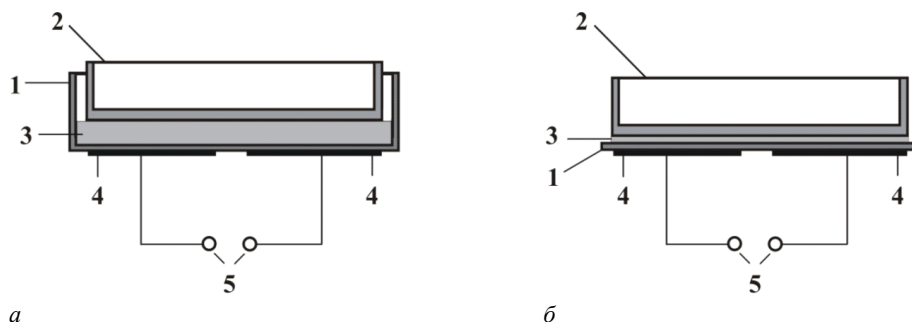


Рис. 2. Схема измерительных ячеек для оценки структуры воды и водных растворов в пристеночном слое: *а* – ячейка, в которой жидкость находится между двумя стеклянными поверхностями; *б* – ячейка, в которой жидкость находится между пластмассовой и стеклянной поверхностями. 1 – нижняя стеклянная емкость с плоским дном для исследуемых жидкостей (в ячейке *а*) или пластмассовая пластинка (в ячейке *б*); 2 – верхняя стеклянная емкость с плоским дном; 3 – исследуемая жидкость; 4 – обкладки конденсатора; 5 – клеммы для подключения сигнала от генератора синусоидальных колебаний

Установка позволяет в измерительной ячейке одного из видов определять электрическую емкость жидкостей (по изменению величины реактивного тока через них и после вычитания из общей емкости конденсатора емкости измерительной ячейки без жидкости), а также добротность колебательного контура, образованного переменной индуктивностью и конденсатором при нахождении жидкостей между его изолированными пластинами. При измерении емкости жидкостей частота тока, подводимого к обкладкам конденсатора, изменяется от 1 до 3 000 кГц. При измерении добротности колебательного контура величины индуктивности устанавливают на уровне, позволяющем получить резонансную частоту 10, 30, 100, 300 или 1 000 кГц.

Для оценки изменений структуры воды и водных растворов при различных воздействиях используются минимальные величины напряженности электрического поля внутри измерительной ячейки (от 15 до 75 мкВ/см в зависимости расстояния между пластинами конденсатора в различных видах измерительных ячеек) и плотности тока на обкладках конденсатора (от 10 до 100 нА/см² в зависимости от площади пластин конденсатора в различных видах измерительных ячеек).

Результаты и их обсуждение

В начале исследований оценивали влияние расстояния между электродами и, соответственно, напряженности электрического поля на динамику

электрической емкости и добротности колебательного контура с использованием варианта *A* измерительной ячейки, показанного на рис. 1. Оказалось, что электрическая емкость дистиллированной воды при расстоянии между пластинами конденсатора 2 см с увеличением частоты реактивного тока от 1 до 3 000 кГц уменьшалась до 66% (рис. 3, *A*) от исходного уровня ($P < 0,001$). При этом с повышением частоты от 300 до 3 000 кГц величина этого показателя практически не изменялась. При увеличении расстояния между пластинами конденсатора до 5 и 10 см электрическая емкость при возрастании частоты от 1 до 3 000 кГц снижалась более выражено (до 48 и 27% соответственно).

Величина добротности колебательного контура при увеличении расстояния между пластинами конденсатора от 2 до 10 см на частотах 30, 100 и 300 кГц снижалась до 39, 64 и 78% соответственно ($P < 0,001$ во всех случаях). При этом более выраженное снижение добротности наблюдалось при меньшей резонансной частоте.

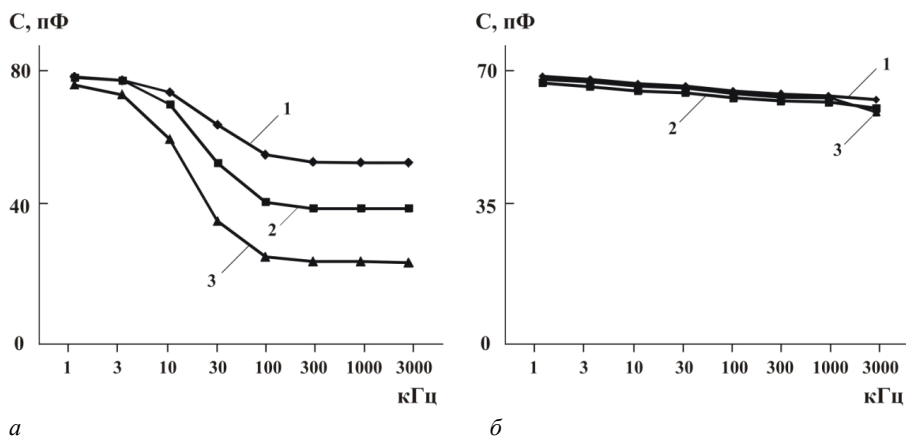


Рис. 3. Зависимость электрической емкости (*C*, пФ) дистиллированной воды (*a*) и $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора хлорида натрия (*б*) от частоты реактивного тока при различном расстоянии между обкладками конденсатора: 1 – 2 см; 2 – 5 см; 3 – 10 см

Электрическая емкость $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора хлорида натрия при расстоянии между пластинами конденсатора 2 см с увеличением частоты реактивного тока от 1 до 3 000 кГц снижается менее выражено по сравнению с дистиллированной водой (до 91% от исходного уровня, $P < 0,001$). При увеличении расстояния между пластинами конденсатора до 5 и 10 см электрическая емкость при возрастании частоты снижается более выражено – до 89 и 87% соответственно. При расстоянии между пластинами конденсатора 2 см величина добротности колебательного контура, по сравнению с дистиллированной водой, многократно возрастает, а при увеличении расстояния между пластинами конденсатора от 2 до 10 см на частотах 30, 100 и 300 кГц добротность снижалась до 97, 78 и 50% соответственно

($P < 0,001$ во всех случаях). При этом снижение добротности было более выражено на большей резонансной частоте.

Исходя из полученных выше результатов было предположено, что для выявления структурных изменений в воде и водных растворах, во-первых, целесообразно использовать измерительные ячейки, в которых пластины конденсатора параллельны друг другу и находятся на расстоянии более 5 см друг от друга (см. рис. 2, а), либо смещены относительно друг друга в параллельных плоскостях (см. рис. 2, б), либо располагают в одной плоскости, а жидкость в этом случае находится над обкладками конденсатора (см. рис. 2, в). Во-вторых, добротность колебательного контура, по сравнению с электрической емкостью, вероятно, является более чувствительным параметром и также может быть использована для оценки структуры воды и водных растворов.

Ниже приведены данные, полученные с использованием варианта б (см. рис. 1, б) измерительной ячейки [16]. В этом случае при температуре 20°C с увеличением частоты реактивного тока от 1 до 100 кГц электрическая емкость дистиллированной воды многократно (до 7% от исходного уровня, $P < 0,001$) снижается (рис. 4, а). При дальнейшем повышении частоты до 3 000 кГц электрическая емкость практически не уменьшается. Следует отметить, что уже при частоте 3 кГц емкость снижалась до 42% по сравнению с частотой 1 кГц ($P < 0,001$).

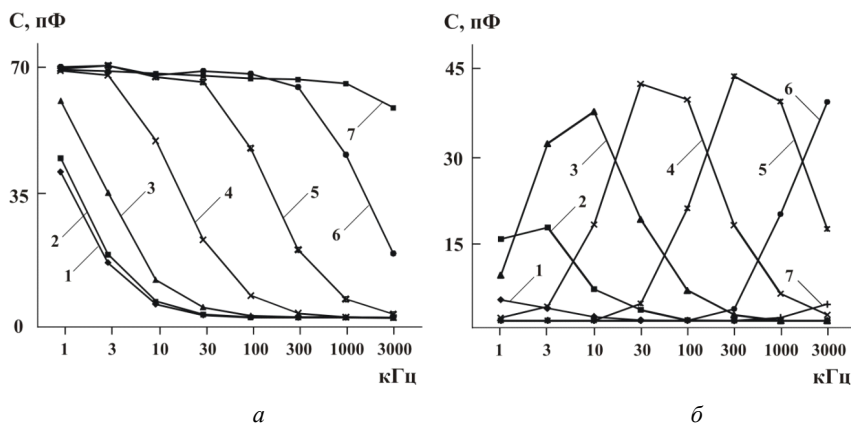


Рис. 4. а – зависимость электрической ёмкости дистиллированной воды и водных растворов от частоты реактивного тока: 1 – дистиллированная вода; 2, 3, 4, 5, 6 и 7 – растворы соли хлорида натрия в концентрациях $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ М соответственно. б – относительное изменение электрической емкости при различных частотах реактивного тока и концентрациях раствора NaCl: 1 – $1 \cdot 10^{-6}$ М раствор по сравнению с дистиллированной водой; 2 – $1 \cdot 10^{-5}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-6}$ М раствором; 3 – $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-5}$ М раствором; 4 – $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-4}$ М раствором; 5 – $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-3}$ М раствором; 6 – $1 \cdot 10^{-1}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-2}$ М раствором, 7 – $1,5 \cdot 10^{-1}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-1}$ М раствором

Принимая во внимание данные литературы, проведенные нами расчеты и полученные ранее результаты [3, 8, 11, 17–19], можно предположить, что в дистиллированной воде ее молекулы достаточно прочно связаны между собой в ассоциаты. Это значительно снижает подвижность диполей воды уже при низкой частоте реактивного тока (1–10 кГц).

При использовании водного раствора NaCl с концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ М возрастание его емкости (по сравнению с емкостью дистиллированной воды) наблюдается на частотах 1, 3, 10 и 30 кГц с максимумом на частоте 1 кГц (см. рис. 3, б). При концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ М емкость раствора (по сравнению с $1 \cdot 10^{-6}$ М раствором NaCl) максимально возрастает на частоте 3 кГц, а при концентрации 10^{-4} М (по сравнению с 10^{-5} М раствором) максимальное увеличение этого параметра наблюдается на частоте 10 кГц ($P < 0,001$). При дальнейшем повышении концентрации раствора до $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ М максимальное относительное возрастание емкости происходит на частотах 30, 300 и 3 000 кГц соответственно ($P < 0,001$). При максимальной концентрации раствора NaCl (0,15 М) снижение емкости дистиллированной воды при повышении частоты от 1 до 3 000 кГц составляет всего 10%. Таким образом, при повышении концентрации растворов солей происходит последовательное увеличение их емкости сначала на низких, а затем и на более высоких частотах.

Повышение, по сравнению с дистиллированной водой, электрической емкости раствора NaCl начинается уже при небольшой его концентрации. Это свидетельствует о том, что наряду с количественными изменениями происходит изменение структуры раствора, приводящее к увеличению количества диполей, совершающих колебательные движения при частотах (1–3 000) кГц. Далее можно предположить, что динамика электрической емкости при повышении концентрации растворов NaCl отражает: 1) изменения в структуре ассоциатов молекул воды, а именно в соотношениях размеров и количества кластеров; 2) особенности процессов гидратации ионов; 3) динамику взаимодействия между ассоциатами молекул воды и гидратными образованиями.

Эти предположения подтверждаются данными наших более ранних исследований и работ других авторов [5, 6, 8, 11, 16–18], в которых показано, что кластеры могут характеризоваться колебаниями в области частот от 1 до 10^3 кГц. В растворах NaCl с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М, по сравнению с дистиллированной водой, возрастает содержание более крупных кластеров и снижается содержание более мелких. Увеличение концентрации раствора до 0,1 М и выше приводит к увеличению содержания более мелких кластеров. Следует отметить, что аналогичные результаты динамики электрической емкости наблюдались в проведенных нами ранее исследованиях с растворами NaCl, KCl, $MgCl_2$ и $CaCl_2$ [17, 18], в которых также было показано, что по величине электрической емкости растворы солей достоверно отличаются друг от друга.

Далее приведены результаты исследований с нагреванием и охлаждением воды и водных растворов, воздействием магнитного поля, оценкой влияния материала поверхности в пристеночном слое [5, 16–19].

На основании полученных результатов при измерении электрической емкости и добротности колебательного контура было установлено, что подвижность диполей воды в воде и водных растворах при различных воздействиях разнонаправленно изменяется на различных частотах. Эти изменения, вероятно, зависят от соотношения свободных и ассоциированных (например в кластеры молекул воды) гидратных образований и взаимодействия между ними, а также от концентрации растворенных газов и температуры.

Так, при температуре 20°C электрическая емкость дистиллированной воды при увеличении частоты реактивного тока от 1 до 3 000 кГц многократно снижается. Электрическая емкость водных растворов NaCl, KCl, CaCl₂ и MgCl₂ при повышении их концентрации до $1 \cdot 10^{-1}$ М и возрастании частоты реактивного тока многократно увеличивается сначала на низких (1–30 кГц), а затем на более высоких частотах (100–3 000 кГц). По выраженности изменений этого параметра растворы отличаются друг от друга.

При повышении концентрации водного раствора NaCl от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ М добротность колебательного контура на резонансной частоте 10 кГц многократно возрастает во всем диапазоне увеличения концентраций растворов NaCl. При этом на частотах 30 и 100 кГц добротность сначала снижается, а затем многократно возрастает при повышении концентрации NaCl более $1 \cdot 10^{-4}$ М при частоте 30 кГц и более $1 \cdot 10^{-3}$ М при частоте 100 кГц.

При нагревании жидкостей до 40°C электрическая емкость дистиллированной воды увеличивается на частотах 10 и 30 кГц, а электрическая емкость $1 \cdot 10^{-4}$ М растворов NaCl, KCl, MgCl₂ и CaCl₂ возрастает при большей частоте – 300 кГц. При этом добротность колебательного контура в опытах с дистиллированной водой на резонансных частотах 30 и 100 кГц снижается, но возрастает в опытах с $1 \cdot 10^{-4}$ М растворов NaCl, KCl, MgCl₂ и CaCl₂.

При активировании дистиллированной воды нагреванием от 20 до 60°C с последующим охлаждением до 20°C без доступа воздуха при ее магнитной обработке и снижении температуры до 10°C происходят уменьшение емкости на низких частотах (1–10) кГц и возрастание добротности на более высоких частотах, а при нагревании дистиллированной воды наблюдается обратная динамика этих параметров.

В пристеночном тонком слое жидкости при уменьшении расстояния до стеклянной поверхности от 5 000 до 8 мкм и при концентрации водных растворов NaCl, KCl от 0,01 до 1,0 М электрическая емкость на частотах 1 000 и 3 000 кГц и добротность колебательного контура на частоте 30 кГц многократно снижаются. Эти изменения зависят от концентрации растворов, природы растворенного вещества и материала поверхности.

С учетом полученных данных был разработан коэффициент K_g [5], характеризующий градиент изменения добротности колебательного контура по формуле

$$K_g = 100 \frac{Q_i - Q_{i+1}}{H_i - H_{i+1}},$$

где K_g – коэффициент, определяемый как отношение изменения добротности колебательного контура при изменении высоты слоя жидкости к величине изменения высоты слоя жидкости, отн. ед.; H_i, H_{i+1} – расстояние между двумя высотами слоя жидкости, мкм; Q_i и Q_{i+1} – добротности колебательного контура при этих высотах слоя жидкости.

Оказалось, что при использовании 0,15 М растворов хлорида натрия и калия величина этого коэффициента была максимальна в интервале 50–200 мкм (рис. 5).

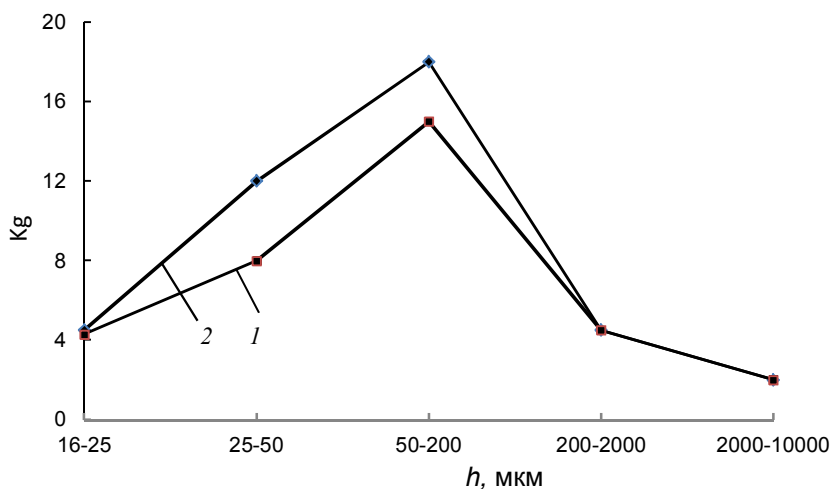


Рис. 5. Зависимость коэффициента K_g от высоты слоя жидкости (h) в пограничном (пристеночном) слое для водных растворов хлоридов натрия и калия:
1 – 0,15 М раствор NaCl; 2 – 0,15 М раствор KCl

Это позволяет предположить, что при уменьшении высоты слоя жидкости от 200 до 50 мкм в структуре растворов происходят максимально выраженные изменения, сопровождающиеся снижением подвижности диполей воды в резонансном режиме. В меньшей степени эти изменения сохраняются при уменьшении высоты слоя жидкости до 16 мкм и ее увеличении до 2 000 мкм.

Далее с использованием варианта б (см. рис. 1) измерительной ячейки была проведена оценка структуры питьевых и минеральных вод [4]. Для этого был разработан коэффициент для оценки структуры минеральных вод (K_s), который рассчитывали по следующей формуле:

$$K_s = 10 \frac{C_{100} - C_{1000}}{C_1},$$

где C_1, C_{100} и C_{1000} – ёмкость жидкости на частотах 1, 100 и 1 000 кГц.

При оценке структуры используемых питьевых и минеральных вод с использованием коэффициента K_S оказалось, что для питьевых и минеральных вод его величины составляют: Fiji – $5,39 \pm 0,02$; Zala – $4,24 \pm 0,02$; Primula – $3,77 \pm 0,02$; Donat Mg – $0,35 \pm 0,01$; морская вода – $0,16 \pm 0,01$ (различия между водами во всех случаях были достоверны, $P < 0,001$). Принимая во внимание данные литературы, проведенные нами расчеты и полученные ранее результаты [4–6, 16–19], можно предположить, что в питьевых и минеральных водах подвижность диполей воды зависит от состава и концентрации солей. Снижение коэффициента K_S , очевидно, является результатом увеличения подвижности диполей воды, обусловленного увеличением содержания более мелких ассоциатов молекул воды и возрастанием степени гидратации различных ионов. С учетом этого допущения можно предположить, что оздоровительные и лечебные свойства питьевых и минеральных вод в значительной степени могут зависеть не только от их состава и концентрации растворенных веществ, но и от соотношения различных по размерам ассоциатов воды, а также степени гидратации ионов.

Совокупность полученных выше данных позволяет с новой точки зрения оценить роль структурных изменений в воде и водных растворах в живых и неживых системах. Так, по мнению ряда авторов, размеры и свойства гигантских гетерофазных кластеров воды (ГГКВ) подобны размерам и свойствам клеток организмов [8, 13]. ГГКВ, как и клетки организмов, имеют «мембрану», трансмембранный потенциал (около 100 мВ). При этом в крупном кластере воды могут находиться более мелкие кластеры воды, подобно тому, как в клетке находятся митохондрии и другие органеллы. Кластеры могут взаимодействовать между собой и образовывать структуры, подобно структуре многоклеточных организмов. ГГКВ присутствуют в соке растений [8]. Размеры кластеров могут влиять на оздоровительные и лечебные свойства питьевых и минеральных вод и уменьшаются при повышении температуры [4, 11].

С учетом этих данных можно предположить, что при своем образовании, росте и развитии клетки «используют» уже имеющуюся кластерную, «клеточную» структуру воды как структурную основу. Это предположение частично подтверждается известными данными о том, что у теплокровных животных, имеющих более высокую температуру тела, диаметр эритроцитов составляет около 7,5 мкм, что более чем в 2 раза меньше диаметра эритроцитов холоднокровных животных.

Известно также, что внутри клеток организмов концентрация калия во много раз больше, чем снаружи клеток, а концентрация натрия внутри клеток во много раз меньше, чем снаружи. С учетом полученных результатов и известных данных литературы можно предположить, что в клетках организмов большая концентрация внутриклеточного калия позволяет частично снизить избыточный эффект структурирования жидкостей в пограничном слое и облегчить взаимодействие процессов, протекающих в клетках в резонансном режиме. Относительно большая концентрация внеклеточного натрия, наоборот, позволяет в большей степени стабилизировать наружную сторону клеточной мембраны.

В проведенных исследованиях [4–6, 17–19] было показано, что при активации воды в ней происходит снижение электрической емкости на частотах 1–30 кГц, но повышение добротности колебательного контура при резонансных частотах 30, 100 и 300 кГц. С учетом этого стимулирующее воздействие активированной воды на живые и неживые системы, вероятно, обусловлено такими изменениями структуры водных систем (в частности, внутри и вне клеток), при которых облегчается взаимодействие между процессами в резонансном режиме, но сохраняется стабильность благодаря ограничению подвижности диполей при воздействии нерезонансных частот.

Полученные результаты экспериментальных исследований могут быть использованы и частично уже используются в практике [1, 5, 13, 18]:

1) возможность оценивать подвижность диполей воды и, соответственно, структурированность воды и водных растворов, находящихся в измерительных ячейках или другой таре из диэлектрического материала;

2) разработанные измерительные ячейки позволяют подбирать параметры каких-либо воздействий на воду и водные растворы, например для модификации физико-химических процессов, протекающих в вяжущих системах [1];

3) разработанный методический подход для исследования структуры воды и водных растворов и критерий K_g позволяют оценивать воздействие различных материалов на структуру воды и водных систем в пристеночном слое;

4) разработанные критерии K_s использованы для оценки структуры питьевых и минеральных вод.

Заключение

1. Разработанные методический подход к оценке структуры воды и водных растворов, измерительные ячейки и способ измерения электрических параметров позволяют косвенно оценивать изменения в структурах дистиллированной воды, питьевых и минеральных вод, а также водных растворов при различных воздействиях, включающих изменение температуры, магнитного поля, влияние материала поверхности в пристеночном слое и т.д.

2. Повышение (снижение) электрической емкости и (или) добротности колебательного контура при различных воздействиях отражают возрастание (уменьшение) подвижности диполей воды в переменном электрическом поле (при обычном и (или) резонансном режимах его воздействия) и, очевидно, свидетельствуют об уменьшении (увеличении) структурированности воды и водных растворов.

Литература

1. Горленко Н.П., Лаптев Б.И., Саркисов Ю.С. и др. Влияние электромагнитных полей на свойства жидкости затворения цементных систем // Перспективные материалы в строительстве и технике : материалы Междунар. науч. конф. молодых ученых 15–17 октября 2014 года. Томск, 2014. С. 137–145.
2. Зубов А.В., Зубов К.В., Зубов В.А. // Биофизика. 2007. Т. 52, № 4. С. 585–593.

3. Левицкий Е.Ф., Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н. Электромагнитные поля в курортологии и физиотерапии. Томск, 2000. 127 с.
4. Левицкий Е.Ф., Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. // Физиотерапевт. 2013. № 3. С. 3–8.
5. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2015. № 4. С. 20–25.
6. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. // Вестник новых медицинских технологий. 2015. № 2. Публикация 2–9. URL: <http://www.medsu.tula.ru>
7. Постнов С.Е., Подчерняева Р.Я., Мезенцева М.В. и др. // Вестник Российской Академии естественных наук. 2009. Т. 9, № 3. С. 12–15.
8. Успенская Е.В. Изучение структуры воды на супрамолекулярном уровне для разработки новых методов стандартизации и контроля качества минеральных вод и жидких лекарственных форм : автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2007. 27 с.
9. Наберухин Ю.И. Структурные модели жидкостей. Новосибирск : Изд-во Новосиб. гос. ун-та, 1981. 84 с.
10. Бушуев Ю.Г. Свойства сетки водородных связей воды // Известия АН. Сер. химич. 1997. № 5. С. 928–931.
11. Коваленко В.Ф., Борюк А.Ю., Шутлов С.В. // Оптика атмосферы и океана. 2011. Т. 24, № 7. С. 601–605.
12. Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. // Химия и технология воды. 2008. Т. 30, № 2. С. 150–158.
13. Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В. // Российский химический журнал. 2004. Т. 48, № 2. С. 125–135.
14. Кочеткова Т.Д. Температурные зависимости спектров диэлектрической проницаемости воды и водных растворов спиртов в области релаксации : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2003. 126 с.
15. Семихина Л.П. Низкочастотная диэлектриметрия жидкостей в слабых вихревых электрических полях : автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Тюмень, 2006. 33 с.
16. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В., Кульченко А.К. // Вода и экология. Проблемы и решения. 2014. № 3. С. 21–32.
17. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С. // Вода и экология. Проблемы и решения. 2012. № 4. С. 43–50.
18. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Кульченко А.К., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. // Вестник ТГАСУ. 2013. № 2. С. 235–244.
19. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В., Кульченко А.К. // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2014. № 9. С. 20–27.

Авторский коллектив:

Лаптев Борис Иннокентьевич, д-р биол. наук, профессор Nove tehnologije (Ljubljana, Slovenia). E-mail: bornovo@gmail.com

Сидоренко Галина Николаевна, канд. биол. наук, доцент Nove tehnologije (Ljubljana, Slovenia). E-mail: bornovo@gmail.com

Горленко Николай Петрович, д-р техн. наук, профессор кафедры химии общеобразовательного факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: Gorlen52@mail.ru

Саркисов Юрий Сергеевич, д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой химии общеобразовательного факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: yu-s-sarkisov@yandex.ru

Антошкин Леонид Владимирович, канд. техн. наук, снс НИИ оптики атмосферы СО РАН (г. Томск, Россия).

B.I. Laptev¹, G.N. Sidorenko¹, *N.P. Gorlenko², Yu.S. Sarkisov², L.V. Antoshkin³

¹ *Nove tehnologije (Ljubljana, Slovenia)*

² *Tomsk state university of control systems and radioelectronics (Tomsk, Russian Federation)*

³ *V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics of Siberian Branch of the Russian Academy of Science (IAO SB RAS) (Tomsk, Russian Federation)*

*E-mail: Gorlen52@mail.ru

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN WATER AND IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ELECTROLYTES UNDER VARIOUS EXTERNAL INFLUENCES

In the work the methods of assessing changes in the structure of water or aqueous electrolyte solutions under various external influences by determining the electrical capacitance of the fluid and q-factor resonant circuit in the frequency range from 1 kHz to 3000 kHz. The plates of the capacitor in different types of electrochemical cells locate opposite each other at a distance greater than 5 cm, or displaced relative to each other in parallel planes, or locate in one plane, and the liquid in this case is located above the capacitor plates. The current density on the plates in different cells is from 10 to 100 na/cm². When measuring capacitance, the voltage applied to the plates, changes proportionally to the increase in the frequency of the generator.

This methodical approach increases the dynamic range of change of the signal from the electrochemical cell, reduces the impact of measurements on the structure of liquids and allows to indirectly estimate the direction and intensity of changes in the structures of distilled water, drinking and mineral water, and aqueous solutions at various influences, including changes in temperature, magnetic fields, the influence of the surface material in near-wall layer, and other factors. The criterion to assess the structure of aqueous solutions in the parietal layer and the criterion for assessing the drinking and mineral waters are offered.

It is shown that an increase (decrease) electric capacity and / or quality factor of an oscillatory circuit under different treatments reflects the increase (decrease) the mobility of the water dipoles in an alternating electric field (in usual and (or) resonant modes), and obviously means a reduction (increase) of structure of water and aqueous solutions.

Keywords: *water structure; clusters; boundary layer; capacitance; resonance; dielectrometry.*

УДК 536.46+546

DOI: 10.17223/24135542/1/4

О.В. Львов, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская

Томский научный центр СО РАН (г. Томск, Россия)

Влияние механической активации на фазовый состав и структуру шпинельсодержащих СВС-пигментов

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием механической активации исходных компонентов получены керамические пигменты шпинельного типа в системах $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что механоактивация шихт пигментов в планетарной мельнице МЗ с ускорением 45g в течение 60 с приводит к снижению начальной температуры СВ-синтеза на 170°C. Увеличение полноты синтеза шпинелей подтверждено ИК-спектроскопическим, рентгенофазовым, микрорентгеноспектральными анализами, световой и сканирующей электронной микроскопией.

Ключевые слова: шпинель; керамические пигменты; алюминий; самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Кобальтовые шпинельсодержащие пигменты относятся к лучшим пигментам сине-голубой гаммы в керамическом производстве [1]. Обычно их синтезируют печным или золь-гель методами. С помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) были получены пигменты шпинельного типа в системах $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$. Быстрота протекания процессов, простота оборудования, высокие температуры, достигаемые за счет использования внутренней химической энергии системы, являются достоинствами данного метода. Для улучшения качества получаемых пигментов применялась механоактивация (МА) смесей исходных компонентов.

Цель данной работы – изучение влияния механоактивации на основные параметры СВ-синтеза, фазовый состав, структуру и дисперсность пигментов на основе шпинелей.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов использовались порошки оксидов кобальта (Co_2O_3 , Co_3O_4), цинка, магния, алюминия, нитрат магния и порошok алюминия АСД-4. Механическая активация исходных реакционных смесей осуществлялась в воздушной среде в шаровой планетарной мельнице МЗ с ускорением 45 g. Использовались барабаны объемом 10 дм³, масса загружаемой шихты составляла 50 г при соотношении массы порошка к массе шаров, равном 1:6.

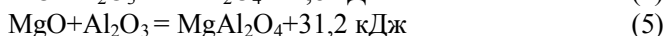
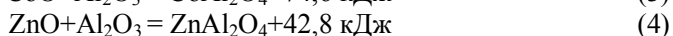
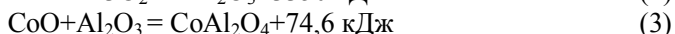
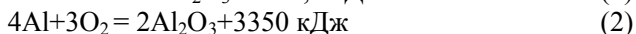
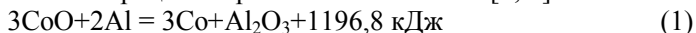
Синтез пигментов методом СВС проводился в установке постоянного давления с подогревом на воздухе при атмосферном давлении. Смеси засыпали в сетчатые стаканчики из нержавеющей стали диаметром от $2,0 \cdot 10^{-2}$ до $8,0 \cdot 10^{-2}$ м, которые помещали в печь сопротивления установки. Зажигание образцов осуществлялось с торцевой поверхности образца от поджигающей спирали. Температура контролировалась с помощью W-Re термопар, помещенных в центр образцов.

Идентификацию исходных и готовых продуктов СВ-синтеза проводили с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-УМ1, фильтрованное Co K_α -излучение), микрорентгеноспектрального анализа (анализатор Camebax-Microbeam) и инфракрасной спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700). Для изучения микроструктуры полученных пигментов использовались оптическая микроскопия (Axiovert 200M) и растровая электронная микроскопия (Philips SEM 515). Термический анализ исходных шихт пигмента системы $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ до и после механоактивации проводился на анализаторе SDT Q600 в интервале температур 25–1 200°C со скоростью нагрева 20°C/мин на воздухе. Дисперсный состав пигментов определялся методом динамического светорассеяния на приборе ZETASIZER NANO ZS (Malvern «Mastersizer-2000»).

Пигменты шпинельного типа сине-голубой гаммы получены на основе алюмокобальтовой шпинели CoAl_2O_4 . Для улучшения цветовых характеристик и получения различных оттенков в состав шихты вводились добавки – оксиды или нитраты цинка и магния.

Результаты и их обсуждение

В процессе СВ-синтеза пигментов окисление алюминия, осуществляемое через прямое окисление алюминия и термитную реакцию с оксидом кобальта, приводит к саморазогреву шихты до температуры выше 1 000°C, после которой начинается процесс образования шпинелей [2, 3]:



Как видно из рис. 1, процесс синтеза кобальтсодержащих пигментов системы $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ в режиме теплового взрыва методом СВС протекает в течение 3 мин.

Использование МА снижает начало синтеза пигментов ~ на 170°C – от температуры 650°C, близкой к температуре плавления алюминия, до 480°C (T_0). Максимальная температура синтеза (T_{max}) после МА также незначительно уменьшается. Изменение $\Delta T = T_0 - T_{\text{max}}$ с 1 100 до 1 250°C указывает на увеличение полноты синтеза шпинелей. Термический анализ шихты пигмента системы $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ до и после механоактивации в планетарной мельнице МЗ показал, что измельчение в течение 60 с приво-

дит к разложению оксида Co_3O_4 , о чем свидетельствует отсутствие эндозффекта при температуре $912,8^\circ\text{C}$ на кривой ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) с МА (рис. 2).

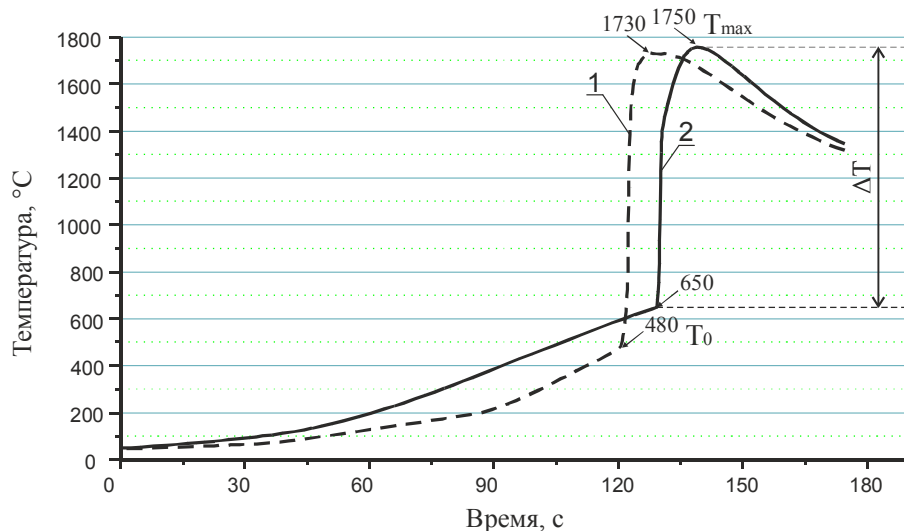


Рис. 1. Термограммы СВ-синтеза смеси, состоящей из Al_2O_3 , Co_3O_4 , ZnO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Al , пигмента системы $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ с использованием МА шихты в течение 60 с в планетарной мельнице МЗ (1) и без МА (2)

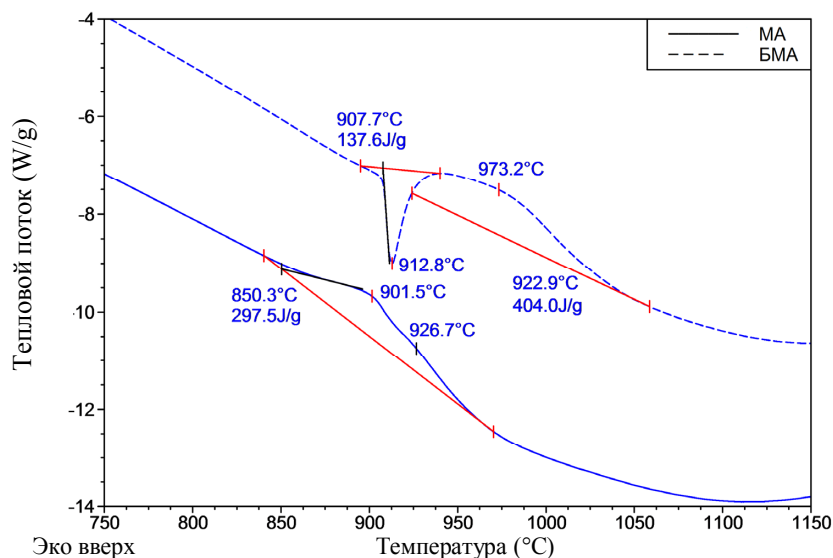


Рис. 2. Фрагмент кривой ДСК термического анализа шихты для синтеза пигмента системы $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ с МА (—) и без МА (---)

Окисление частиц алюминия в механоактивированной шихте начинается при 850°C, в отличие от шихты пигмента без МА – 950°C. Выделяются два небольших максимума при 901,5 и 926,7°C, связанные с окислением алюминия через термитную реакцию и прямое окисление.

Отличие в температурах начала окисления алюминия (см. рис. 1, 2), входящего в состав шихты, на термоанализаторе и в СВС установке связано с различными скоростями нагрева образцов. При высоких скоростях нагрева смеси (СВС процесс) оксидный слой на частицах алюминия начинает растрескиваться вследствие неравномерного объемного расширения. Известно, что коэффициент термического расширения $\beta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, а $\beta_{\text{Al}} = 33,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [4]. Тепловыделение за счет реакций окисления металла начинает превышать теплототери в окружающую среду, что вызывает существенный саморазогрев частиц.

Отличие температур начала синтеза до и после МА связано не только с измельчением компонентов шихты, образованием различного рода дефектов, но и с возникновением зародышей новых фаз (рис. 3, в), что доказывается также методом ИК-спектроскопии.

В продуктах синтеза без использования МА присутствуют частицы кобальта, окруженные оксидной оболочкой (рис. 4, а). Рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализы подтверждают это.

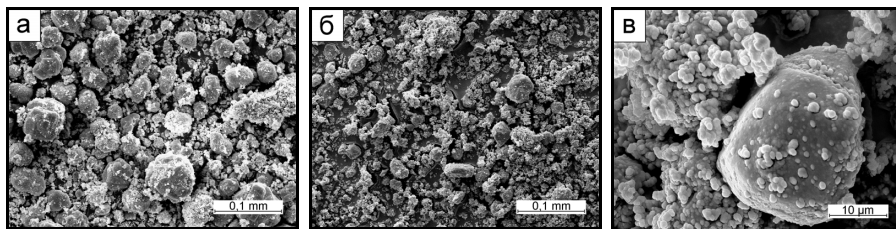


Рис. 3. Микрофотографии шихты пигмента системы ZnO-MgO-CoO-Al₂O₃ без МА (а) и с МА – 60 с (б, в) (Philips SEM 515)

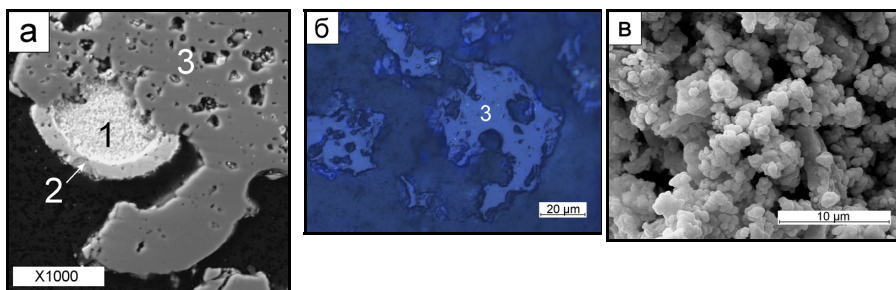


Рис. 4. Микрофотографии шлифов продуктов СВ-синтеза пигмента системы ZnO-MgO-CoO-Al₂O₃ без использования механоактивации шихты (Camebax, $\times 1000$) (а), с использованием механоактивации шихты в течение 60 с в планетарной мельнице МЗ (Axiovert 200M) (б) и (Philips SEM 515) (в); где 1 – Co, 2 – CoO, 3 – шпинель

В результате механоактивации размер зерен шпинели в продуктах СВ-синтеза уменьшается и составляет ~ 1 мкм (Philips SEM 515) (см. рис. 4, в).

Металлические включения кобальта, выделившегося в результате термитной реакции, не обнаруживаются, что указывает на однородность СВС-продукта (см. рис. 4, б). Это, возможно, связано с зафронтальными пост-процессами, в результате которых происходят окисление мелких частичек кобальта и образование шпинели CoAl_2O_4 .

Отсутствие подплавленных и спекшихся участков поверхности на микроструктурах пигмента после МА подтверждает то, что при использовании механоактивации реализуется преимущественно твердофазный механизм образования шпинелей. Продукт представляет собой рассыпчатый мелкодисперсный порошок, что является большим достижением в СВС процессах. Средний определяемый диаметр частиц после измельчения продукта в шаровой мельнице в течение 30 мин составляет 5,33 мкм. Доля самых крупных частиц размером 28 мкм незначительна и не превышает 0,2%.

Близость параметров решеток шпинелей CoAl_2O_4 , MgAl_2O_4 и ZnAl_2O_4 способствует образованию между ними твердых растворов замещения $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$, где $0 \leq (x+y) \leq 0,3$. Увеличение содержания алюмомагнезиальной и алюмоцинковой шпинелей в пигменте изменяет цвет на более светлый.

ИК-спектроскопические исследования образцов пигмента системы $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, синтезированного без использования МА, показали, что продукт синтеза имеет неоднородный состав (рис. 5).

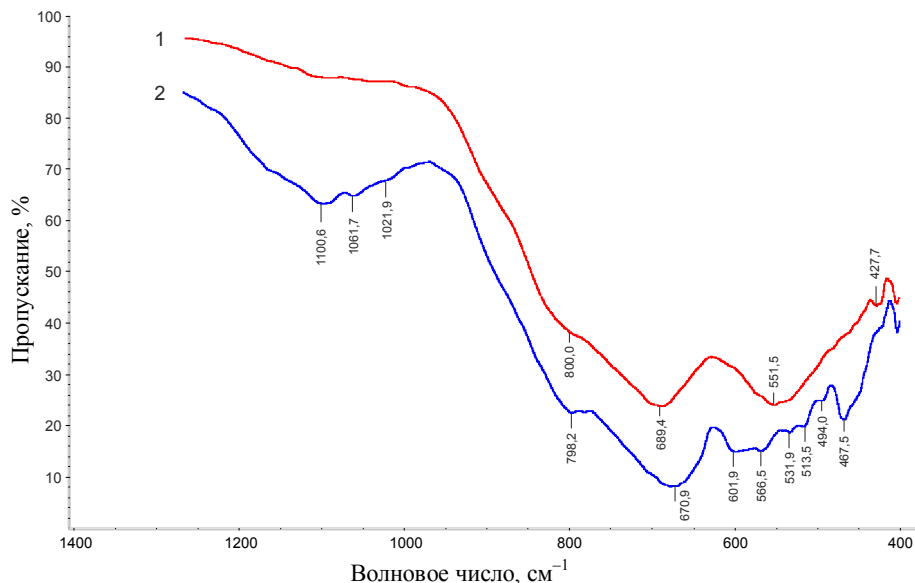


Рис. 5. ИК-спектры пигмента системы $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ с использованием механоактивации (1) и без нее (2)

Так, при 670,9 и 566,5 см⁻¹ наблюдаются колебания связей тетраэдрически координированного кобальта [CoO₄] и октаэдрически координированного алюминия [AlO₆] соответственно, относящиеся к алюмокобальтовой шпинели. При 802,9; 1021,9 и 1061,7 см⁻¹ проявляются колебания связей обращенной шпинели AlCo₂O₄. Полосы поглощения при 1100,2; 601,9 и 467,5 см⁻¹ относятся к α-Al₂O₃. Колебания тетраэдрического цинка [ZnO₄] в ZnAl₂O₄ наблюдаются при 531,9 см⁻¹.

Применение МА шихты увеличивает однородность пигмента, представляющего собой твердый раствор шпинелей состава Zn_xMg_yCo_{1-x-y}Al₂O₄. При 689,4 см⁻¹ наблюдается колебание связей тетраэдрически координированного кобальта [CoO₄]. Частичная замена [CoO₄] на [MgO₄] в структуре шпинели приводит к смещению этой полосы поглощения в высокочастотную область ИК-спектра. Колебания корунда не наблюдаются [5]. Рентгенофазовый анализ подтверждает наличие этих фаз.

Заключение

Использование механоактивации шихты при СВ-синтезе пигментов на основе алюмокобальтовой шпинели системы ZnO-MgO-CoO-Al₂O₃ приводит к снижению начальной температуры синтеза на 170°C, синтез пигментов начинается в твердой фазе, глубина превращения конечных продуктов увеличивается. Пигменты на основе алюмокобальтовой шпинели в мелкодисперсном состоянии в процессе СВС получены впервые и могут быть использованы в составе синих и голубых керамических красок.

Литература

1. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. 224 с.
2. Радишевская Н.И., Львов О.В., Касацкий Н.Г., Чапская А.Ю., Лепакова О.К., Китлер В.Д., Найборошенко Ю.С. // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48, № 1. С. 64–70.
3. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М. : Металлургия, 1975. 416 с.
4. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М. : Наука, 1972. 294 с.
5. Барабанов В.Ф. Современные физические методы в геохимии. Л. : Изд-во ЛГУ, 1990. 391 с.

Авторский коллектив:

Львов Олег Владимирович, ведущий инженер отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: Lvov@vtomske.ru

Касацкий Николай Григорьевич, снс отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: Lvov@vtomske.ru

Радишевская Нина Ивановна, канд. техн. наук, снс отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: vladrad95@mail.ru

***O.V. L'vov, N.G. Kasatsky, N.I. Radishevskaya**

*Institution of the Russian Academy of Sciences Tomsk Scientific Center, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation)*

*E-mail: Lvov@vtomske.ru

INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE OF SHS SPINEL PIGMENTS

Ceramic spinel pigments were produced in the ZnO-CoO-Al₂O₃ and ZnO-MgO-CoO-Al₂O₃ systems by the self-propagating high-temperature synthesis method using mechanical activation of initial components.

The powders of cobalt oxides (Co₂O₃, Co₃O₄), zinc, magnesium, aluminum, magnesium nitrate and SDA-4 aluminum powder were used as initial components. The SHS synthesis of pigments was conducted in the constant pressure installation heated in air at atmospheric pressure. The samples were ignited from the frontal surface of the sample by an igniting spiral. The temperature was controlled using W-Re thermocouples placed in the center of the samples.

Mechanical activation of initial reactionary mixtures was conducted in air in the M3 planetary ball mill with an acceleration of 45 g. The volume of milling drums was 10 dm³, the mass of the green mixture was 50g, the ratio between the mass of the powder and the mass of balls was 1: 6.

The initial and finished products of SH-synthesis were identified using X-ray diffraction analysis (DRON-UM1, filtered Co K_α-radiation), electron microprobe analysis (Camebax-Microbeam analyzer) and infrared spectroscopy (IR-Fourier spectrometer Nicolet 5700). Optical microscopy (Axiovert 200M) and scanning electron microscopy (Philips SEM 515) were used to study the microstructure of pigments obtained. Thermal analysis for the green pigment mixtures in the ZnO-MgO-CoO-Al₂O₃ system was carried out before and after mechanical activation using the SDT Q600 analyzer in the temperature range of 25–1200°C at a heating rate of 20°C/min in air. The dispersed pigment composition was determined by the dynamic light scattering method using the ZETASIZER NANO ZS device (Malvern «Mastersizer 2000).

Oxidation of aluminum realized through direct oxidation of aluminum and a thermite reaction with cobalt oxide during the SH-synthesis of pigments was found to result in self-heating of the green mixture up to a temperature above 1000°C and the formation of spinels. Grinding of the green pigment mixtures in the M3 planetary mill with an acceleration of 45g for 60 seconds leads to a decrease in initial temperature of SH-synthesis (T_0) at 170°C, i. e. from 650°C to 480°C. The maximum temperature of synthesis (T_{max}) also slightly decreases after mechanical activation. The change $\Delta T = T_0 - T_{max}$ from 1100°C to 1250°C indicates an increase in conversion efficiency of spinels.

The difference in the synthesis temperature before and after mechanical activation is connected not only with grinding of green mixture components and the formation of various defects, but also with the occurrence of new nucleating phases.

Thermal analysis of the green pigment mixture in the ZnO-MgO-CoO-Al₂O₃ system after mechanical activation in the M3 planetary mill has shown that there is decomposition of Co₃O₄ oxide to CoO during grinding, as evidenced by the absence of endoeffects at 912.8°C on a curve of differential scanning calorimetry. Metal inclusions of cobalt formed during a thermite reaction are not detected. The absence of the submelting and sintered surface in the finished pigment confirms the fact that mechanical activation of the green mixture leads to the solid-phase mechanism of spinel formation.

Keywords: spinel; ceramic pigments; aluminum; self-propagating high-temperature synthesis.

УДК 666.762

DOI: 10.17223/24135542/1/5

В.Л. Радишевский¹, О.К. Лепакова², Н.И. Афанасьев²

¹ Томский государственный университет (Томск, Россия)

² Томский научный центр СО РАН (Томск, Россия)

Синтез, структура и свойства МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены композиционные материалы на основе МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC . Установлены режимы СВ-синтеза, обеспечивающие в материале максимальное содержание фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC . Исследованы фазовый состав и микроструктура СВС-материалов на основе МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC .

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез; структура; МАХ-фазы.

Создание новых материалов и технологий их производства является одной из важных научных и прикладных задач физического материаловедения. При разработке таких материалов особый интерес представляют материалы нового класса – МАХ-фазы. Это тройные соединения, которые отвечают общей формуле $M_{n+1}AX_n$, где M – переходный металл; A – элемент IIIA или IVA группы периодической системы элементов; X – углерод или азот (или оба). Отличительная особенность этих материалов заключается в строении гексагональных кристаллических решёток, в которых слои атомов элементов M и A чередуются в определённой последовательности, а атомы углерода (или азота) располагаются в октаэдрических порах между атомами элемента M . Особенности строения их кристаллических решёток обуславливают уникальное сочетание в таких материалах свойств металла и керамики. Для получения материалов на основе МАХ-фаз используют различные методы [1–5]. Основным методом получения материалов на основе МАХ-фаз является спекание, которое требует больших затрат энергии и времени. Альтернативой спеканию является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

В настоящей работе изучены фазовый состав, микроструктура и некоторые свойства СВС-материалов на основе МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC . Для приготовления реакционных смесей использовали порошки титана марки ТПП8, кремния марки КР-1 (<20 мкм), углерода марки ПМ75 (< 0,033 мкм), ниобия (ТУ 48-4-284-73, >63) и алюминия марки АСД4.

Экспериментальная часть

Фазовый состав СВ-синтезированных материалов определяли на дифрактометре ДРОН-2 (СоК α -излучение). Для изучения микроструктуры использовали оптический (Axiovert 200M, Karl Zeiss) и растровый элек-

тронный (SEM515, Philips) микроскопы. Для определения концентрации компонентов применяли микрорентгеноспектральный анализ (CAMEBAX MICROBEAM).

На рис. 1 представлена термограмма горения состава Ti-Si-C (Ti_3SiC_2). Максимальная температура горения составляет $(2\,373 \pm 25)$ К, что заметно ниже адиабатической температуры горения (3 008 К), но выше температур плавления титана (1 937 К), кремния (1 723 К), а также двойных и тройных эвтектик в исследуемой системе.

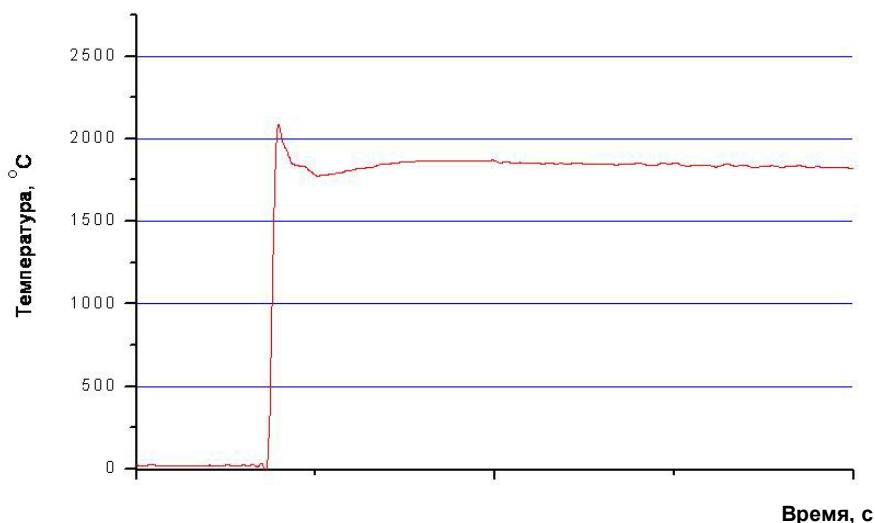


Рис. 1. Термограмма процесса горения системы Ti-Si-C

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti-Si-C с избытком кремния приводит к образованию композиционного материала Ti_3SiC_2 – (12–18) об. % TiC (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав композитного материала в зависимости от режима обработки

Режим обработки	Фазовый состав, об. %		
	Ti_3SiC_2	TiC	TiSi_2
СВС (пористый продукт)	82–88	18–12	Следы
СВС + спекание пористого продукта при 1 423 К, 4 ч	92–93	7	Следы
СВС + дробление и помол пористого продукта + спекание порошка при 1 473 К, 4 ч	93	7	Следы
СВС + дробление и помол пористого продукта + спекание порошка при 1 673 К, 4 ч	100	Следы	–

Наблюдаются также следы силицидов TiSi и TiSi_2 . После дополнительного спекания продукта СВС в виде образца или порошка, полученного размолом, при температуре 1 473 К в течение 4 ч в вакууме 10^{-4} мм рт. ст.

содержание фазы Ti_3SiC_2 повышается до 92–98 об. %, а фазы TiC – соответственно понижается. Следы силицидов при этом сохраняются. Увеличение температуры отжига до 1 673 К при сохранении продолжительности спекания приводит к образованию однофазного материала Ti_3SiC_2 .

На рис. 2 приведены микроструктуры изломов СВС-композиционного материала Ti_3SiC_2 +15 об. % TiC после механических испытаний на сжатие. Видно, что материал под нагрузкой претерпел интер- и транскристаллитное расслоение.

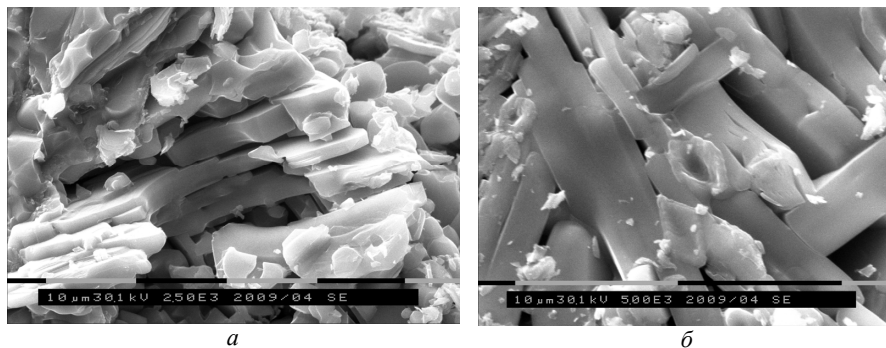


Рис. 2. Структура излома СВС-образца Ti_3SiC_2 +15 об. % TiC после механических испытаний

Поскольку смесь состава $2\text{Nb}+\text{Al}+\text{C}$ малоэкзотермична, то получить качественный продукт на основе Nb_2AlC методом СВС без дополнительных технологических приёмов не удаётся. По данным рентгенофазового анализа основной фазой в синтезированном продукте является Nb_2AlC , присутствуют NbC и интерметаллид ниобия. На рис. 3 приведена структура поверхности излома. Видны характерные для МАХ-фаз зерна в виде пластин. Поскольку образец не был предварительно деформирован, то слоистая структура его зёрен не выявляется.

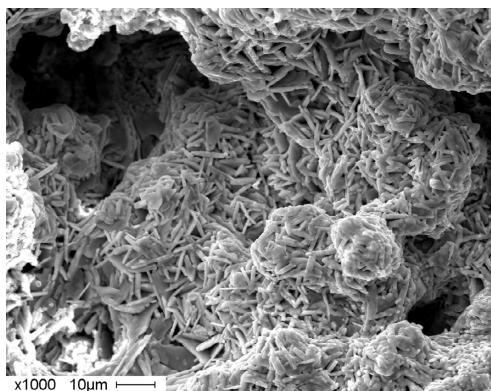


Рис. 3. Структура излома СВС-образца Nb_2AlC

На первом этапе исследований стояла задача получить в режиме горения материал с наноламинатной структурой в четырёхкомпонентной системе Nb–Al–C–N (аналог соединению $Ti_2AlN_{0,5}C_{0,5}$). Были синтезированы и проанализированы продукты состава $2Nb+Al+0,5C$, полученные в режиме горения при давлениях азота 60, 30, 15 и 4 атм. Согласно данным рентгенофазового анализа, при давлениях азота 60, 30, 15 атм образуются многофазные продукты, состоящие из Al_2Nb_3C , $Nb_4N_{3,9}$, NbC (рис. 4). И только при давлении азота 4 атм на дифрактограмме синтезированного продукта присутствуют отражения, принадлежащие Nb_2AlC . Материал с МАХ-фазой Nb_2AlC был получен СВС-методом при использовании химической печки (рис. 4, д).

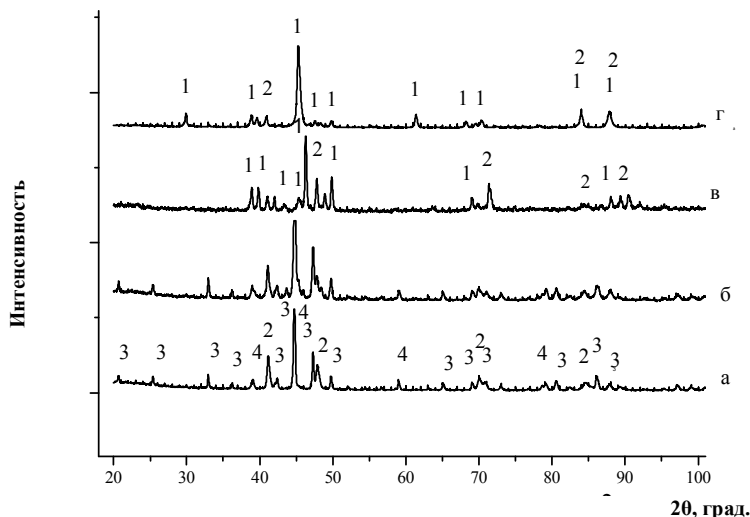


Рис. 4. Дифрактограммы СВС-продуктов системы Nb-Al-C, синтезированных в атмосфере азота: а – при давлении 60 атм; б – при давлении 15 атм; в – при давлении 4 атм; г – в химической печи.
1 – Nb_2AlC ; 2 – NbC ; 3 – Al_2Nb_3C ; 4 – $NbC_{0,5}$

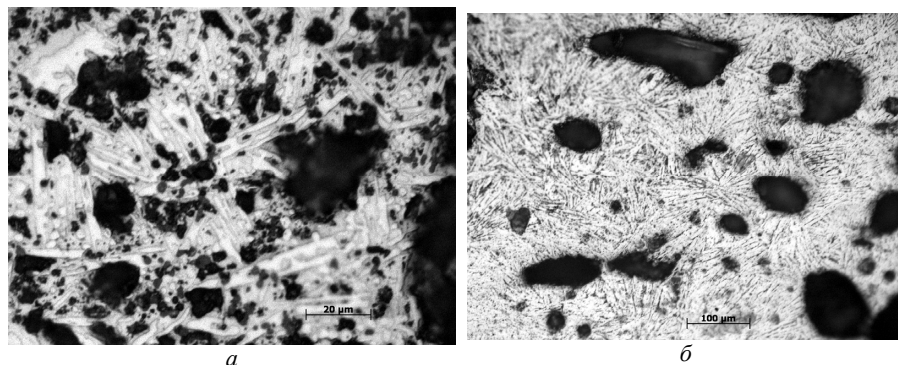


Рис. 5. Микроструктуры продуктов системы Nb-Al-C, синтезированных в атмосфере азота: а – 60 атм, б – 4 атм

На рис. 5 приведены микроструктуры СВС-продуктов системы Nb-Al-C, полученные при давлениях азота 60 и 4 атм. На микрофотографии 5, *а* пластинчатые кристаллы принадлежат тройному соединению $\text{Al}_2\text{Nb}_3\text{C}$, фазы округлой формы – $\text{Nb}_4\text{N}_{3,9}$ и NbC. На рис. 5, *б* приведена микроструктура образца, синтезированного при давлении 4 атм. Хорошо видны кристаллы пластинчатой формы, характерные для образцов с наноламинатной структурой.

На рис. 6 приведена микроструктура образца состава $2\text{Nb}+\text{Al}+0,5\text{C}$, синтезированного СВС-методом с помощью химической печи. Большую часть объёма занимают кристаллы пластинчатой формы, которые, согласно данным рентгенофазового анализа, являются фазой Nb_2AlC . Имеются округлые области, появление которых может быть связано с недостатком углерода в исходной шихте. В микроструктуре образцов состава $2\text{Nb}+\text{Al}+\text{C}$ таких областей нет.

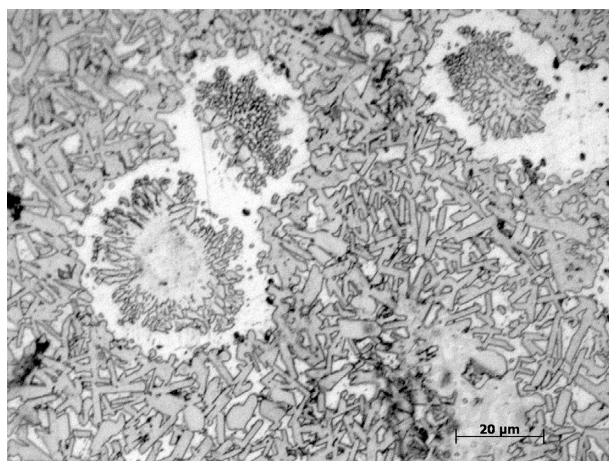


Рис. 6. Микроструктура образца состава $2\text{Nb}+\text{Al}+0,5\text{C}$, синтезированного с помощью химической печи

Заключение

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены композиционные материалы на основе МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC . Установлены режимы СВ-синтеза, обеспечивающие в материале максимальное содержание фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC .

Литература

1. Barsoum M.W., El-Raghy T. // J. Am. Ceram. Soc. 1966. Vol. 79. P. 1953–1956.
2. Goto T., Hirai T. // Mater. Res. Bull. 1987. Vol. 22. P. 1195–1201.
3. Sun Z., Zhang Y., Zhou Y. // Scr. Mater. 1999. Vol. 41, No. 1. P. 61–66.
4. Sun Z., Zhou Y. // J. Mater. Res. Innovated. 1999. Vol. 2. P. 227–231.

5. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33, № 6. С. 691–693.

Авторский коллектив:

Радишевский Владислав Леонидович, студент физического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия).

Лепакова Ольга Клавдиевна, канд. техн. наук, снс лаборатории гетерогенных металлических систем Томского научного центра СО РАН (Томск, Россия). E-mail: lepakova@dsm.tsc.ru

Афанасьев Николай Иванович, д-р физ.-мат. наук, руководитель лаборатории гетерогенных металлических систем Томского научного центра СО РАН (Томск, Россия). E-mail: af42@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 1, 33-38. DOI: 10.17223/24135542/1/5

V.L. Radishevskiy¹, *O.K. Lepakova², N.I. Afanasiev²

¹ Tomsk state university (Tomsk, Russian Federation)

² Department for Structural Macrokinetics, Tomsk Scientific Centre, SB RAS
(Tomsk, Russian Federation)

*E-mail: lepakova@dsm.tsc.ru

**Synthesis, structure and characteristics of Ti_3SiC_2
and Nb_2AlC MAX-PHASES**

Composite materials on the base of Ti_3SiC_2 and Nb_2AlC MAX-phases were obtained by the method of self-propagating high temperature synthesis (SHS). The main methods of Ti-Si-C and Nb-Al-C systems' products of synthesis research were metallographic with application of optical microscopy (Axiovert 200M, Karl Zeiss) and raster electronic microscopy (SEM515, Philips). Phase composition of SH-synthesized samples was defined by diffractometer DRON-2 (CoK α -emission). Research of elemental composition was made by electron microprobe analyzer CAMEBAX MICROBEAM.

SH-synthesis in Ti-Si-C system lead to formation of the porous composite material Ti_3SiC_2 – (12–15)vol. % TiC. Vacuum annealing of synthesis' products in the temperature of 1670K during 4 hours or sintering of powders after grinding of composite material Ti_3SiC_2 – (12–15)vol. % TiC in the same regimes lead to obtainment of almost single-phase product consisting of the titanium carbolized Ti_3SiC_2 . Research of SHS-composite material kink microstructures Ti_3SiC_2 -TiC showed that material under the load undergoes inter- and transcrystalline bundle.

Products with composition of $2\text{Nb}+\text{Al}+0,5\text{C}$ were synthesized by the method of SHS. Synthesis was made in the nitrogen atmosphere in the pressures of 60, 30, 15 and 4 atm. Methods of x-ray diffraction metallographic analysis showed that the highest content of Nb_2AlC Max-phase contains in samples, sythesed in nitrogen pressure of 4 atm. Samples, synthesized in nitrogen pressure of 15,30 and 60 atm., besides (Nb_2AlC) MAX-phase contain NbC, $\text{Al}_2\text{Nb}_3\text{C}$, $\text{NbC}_{0,5}$. $2\text{Nb}+\text{Al}+0,5\text{C}$ and $2\text{Nb}+\text{Al}+\text{C}$ compositions' products synthesized by SHS metods by the chemical furnace (Ti + 0,8C) were also researched. In the both cases the most part of grinds' surface volume is occupied by leaf shaped crystals which according to the data of x-ray diffraction analysis are Nb_2AlC Max-Phase. Microstructure of composition $2\text{Nb}+\text{Al}+0,5\text{C}$ samples besides leaf shaped crystals (Nb_2AlC) contains rounded regions. Because microstructure of composition $2\text{Nb}+\text{Al}+\text{C}$ samples doesn't have such regions, we may assume that its appearance is related to the lack of carbon in the original charge.

Keywords: self-propagating high temperature synthesis (SHS); structure; MAX-Phases.

УДК 621.315. 6 (088.8)
DOI: 10.17223/24135542/1/6

**Г.В. Смирнов¹, О.Л. Хасанов², Д.Г. Смирнов¹,
В.В. Полисадова², М.С. Петюкевич², З.Г. Бикбаева², Т.В. Милованова²**

¹ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
(г. Томск, Россия)

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет (г. Томск, Россия)

Применение магнитодиэлектрического композита на основе ультрадисперсного порошка никель-цинковых частиц для ресурсосберегающей технологии пропитки обмоток электрических машин

Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки РФ
в рамках государственного задания «Наука» (проект № 533).

Показано, что применение магнитодиэлектрической смеси на основе терморезактивного компаунда КП-34 с добавкой 30 масс. % субмикронного порошка никель-цинкового феррита для пропитки обмоток электрических машин позволяет устранить все энергоемкие, шумящие электромеханические устройства, обеспечить более равномерный полив лобовых частей, повысить коэффициент пропитки обмоток и снизить уровень перегрева обмоток.

Ключевые слова: субмикронные порошки; магнитодиэлектрический композит; пропитка; теплопроводность; композит.

Магнитодиэлектрические композитные материалы находят широкое применение в различных технологиях и изделиях. В частности, магнитодиэлектрические композиты на основе компаундов с добавками субмикронных магнитомягких никель-цинковых порошков применяют в устройствах, использующих или создающих сопутствующее электромагнитное излучение сверхвысокочастотного диапазона. Применение магнитодиэлектрических композитов с использованием добавок субмикронных порошков позволяет осуществлять экологическую защиту биологических объектов от его вредного воздействия, подавление помех средствам связи, а также обеспечить электромагнитную совместимость радиоэлектронной аппаратуры и предотвратить утечку информации по радиоканалу и т.п. [1–3].

Весьма перспективным, на наш взгляд, может стать применение магнитодиэлектрических композитных материалов в технологии пропитки обмоток электродвигателей различного назначения, поскольку от пропитки обмоток в значительной степени зависят показатели качества этого вида продукции [4–6]. К наиболее распространенным типам пропитки обмоток можно отнести струйно-капельную, особенности и недостатки которой отражены в работе [7].

Настоящая статья посвящена некоторым аспектам, позволяющим частично устранить указанные недостатки типовой струйно-капельной тех-

нологией пропитки и показать особенности и преимущества предлагаемой нами ресурсосберегающей технологии пропитки обмоток на основе магнитодиэлектрического компаунда КП-34 и добавок к нему субмикронного порошка никель-цинкового феррита.

Расчетная часть

Предлагаемый нами магнитодиэлектрический композит имеет следующий состав: пропиточный терморезистивный компаунд КП-34 и субмикронный порошок магнитомягкого никель-цинкового феррита марки М 400 НН в качестве наполнителя. Предлагаемый магнитодиэлектрический композит имеет более высокую теплопроводность, чем используемый для пропитки компаунд КП-34; обладает магнитными свойствами, что позволяет совершенствовать технологию струйно-капельной пропитки и повысить качество и надежность обмоток, что является весьма актуальным.

Максимально допустимый размер зерна порошка магнитомягкого никель-цинкового феррита М 400 НН, используемого в качестве добавки, должен быть таким, чтобы легко проходить в межвитковые и прикорпусные полости и капилляры. Порядок этой величины можно оценить следующим образом.

Коэффициент заполнения паза проводом обычно задается в конструктивной документации того или иного вида электродвигателей и равняется величине

$$K_3 = nS_{\text{пр}}/S_{\text{паза}}, \quad (1)$$

где n – количество проводников в пазу; $S_{\text{пр}}$ – площадь сечения провода; $S_{\text{паза}}$ – свободная площадь поперечного сечения паза.

Межвитковые полости представляют собой капилляры, и их количество в пазу можно принять равным количеству проводников n в пазу. Если предположить, что упомянутые межвитковые полости (капилляры) имеют цилиндрическую форму и расположены между витками равномерно, то свободную площадь поперечного сечения паза можно представить в виде

$$S_{\text{паза}} = nS_{\text{пр}} + nS_{\text{кап}} = \pi n \left(\frac{d_{\text{пр}}^2 + d_{\text{кап}}^2}{4} \right), \quad (2)$$

где $S_{\text{кап}} = \pi n \frac{d_{\text{кап}}^2}{4}$ – поперечное сечение межвиткового капилляра; $d_{\text{кап}}$ – средний диаметр капилляра.

Используя выражения (1) и (2), можно показать, что диаметр межвиткового капилляра $d_{\text{кап}}$ связан с диаметром провода $d_{\text{пр}}$ соотношением

$$d_{\text{кап}} = d_{\text{пр}} \sqrt{\left(\frac{1}{K_3} - 1 \right)}. \quad (3)$$

Выбранный размер зерна никель-цинкового порошка должен быть таким, чтобы его можно было использовать при пропитке любых обмоток, в том числе и обмоток электродвигателей, изготовленных из относительно тонкого провода. Струйно-капельный метод пропитки применяется только для электрических машин крупносерийного производства с высотой центров до 200 мм. Диаметры $d_{\text{пр}}$ используемых обмоточных проводов для обмоток с упомянутой высотой центров, как правило, больше 0,5 мм. По-

этому за минимальный размер диаметра провода, обмоток, пропитываемых струйным методом, можно принять диаметр провода $d_{\text{пр}} = 0,5$ мм. Тогда при самом плотном заполнении паза проводом $K_3 = 0,8$ диаметр межвитковой полости в соответствии с выражением (3) будет равен

$$d_{\text{кап}} = d_{\text{пр}} \sqrt{\left(\frac{1}{K_3} - 1\right)} = 0,5 \sqrt{\left(\frac{1}{0,8} - 1\right)} = 0,5 \times 0,5 = 0,125. \quad (4)$$

Для того чтобы никель-цинковые частицы порошка свободно проходили в межвитковые полости, необходим размер $d_{\text{фер}}$ зерна частиц много меньше диаметра $d_{\text{кап}}$ межвитковых полостей. Это осуществляется при выполнении неравенства $d_{\text{фер}} \ll d_{\text{пол}}$ или исходя из выражения (4):

$$d_{\text{фер}} \ll 0,125 \text{ мм}. \quad (5)$$

Неравенство (5) надежно выполняется, если диаметр никель-цинковых частиц порошка не менее, чем на порядок, величины 0,1 мм, т.е. размер ферромагнитных частиц порошка должен удовлетворять неравенству

$$d_{\text{фер}} \leq 0,01 \text{ мм}. \quad (6)$$

Экспериментальная часть

Вязкость многих материалов является характеристикой, необходимой для оценки их эксплуатационных и технологических свойств. Проведенные измерения вязкости композита в зависимости от процентного содержания в составе смеси субмикронного порошка никель-цинкового феррита показали, что при содержании его до 30 масс. % вязкость смеси изменяется незначительно и близка к вязкости КП-34.

Поэтому для всех дальнейших исследований была выбрана пропиточная смесь из пропиточного компаунда КП-34 с добавкой 30 масс. % субмикронного порошка никель-цинкового феррита. Измерение пробивного напряжения проводили по ГОСТ 2256-59, его определяли при плавном подъеме на установке УПУ-1М. Для пропиточных смесей, содержащих 30 масс. % феррита, оно составляло 35–45 кВ/мм.

Для исследования теплопроводности пропиточных смесей был использован метод неограниченного плоского слоя, применяемый при исследовании материалов с малой теплопроводностью (изоляционные материалы, пластмассы) [8].

Проведенные экспериментальные исследования показали, что чем выше процентное содержание порошка никель-цинкового феррита в смеси, тем выше коэффициент теплопроводности пропиточной смеси, меньше усадка, но при этом значительно увеличивается вязкость [7].

Экспериментально было установлено, что оптимальная добавка субмикронного порошка никель-цинкового феррита в компаунд должна составлять 30÷35 масс. %, так как вязкость пропиточной смеси в этом случае незначительно превышает величину вязкости компаунда КП-34, которая в стадии поставки лежит в пределах 50–100 с (ГОСТ 4Р0.029.260). При этом пробивное напряжение пропиточной смеси изменяется незначительно и отвечает требованиям, предъявляемым к пропиточным электроизоляционным лакам.

Следующим этапом работы по исследованию выбранного пропиточного состава КП-34 с добавкой субмикронного порошка никель-цинкового феррита марки М400НН были испытания на нагревание обмотанных статоров.

Статоры электродвигателей 4МП2М4УЗ были изготовлены на Производственном объединении «Сибэлектромотор» по обмоточным данным БМШИ 520031.001

Перед пропиткой все статоры подвергались испытанию на перегрев. С этой целью в каждой из обмоток подбирался такой ток, чтобы его протекание через обмотку в продолжительном режиме вызывало приблизительно одинаковый уровень их перегрева 90–96°C.

После испытаний на нагревание статоры были взвешены на весах с точностью до 0,1 г.

Были подготовлены статоры в количестве 12 шт. Группа статоров с номерами 5, 6, 7, 8 пропитывались компаундом КП-34, а вторая группа статоров с номерами 3, 4, 9, 10 подвергалась пропитке компаундом КП-34 с добавкой 30 масс. % субмикронного порошка никель-цинкового феррита.

Пропитку обмотки каждого из статоров № 3, 5, 6, 7, 9, 10 осуществляли подготовленной смесью или компаундом объемом 300 мл, поливая верхнюю лобовую часть с внешней и внутренней сторон в течение 6–8 мин. Обмотки статоров № 4 и 8 пропитывались объемом 400 мл. По завершении пропитки, в случае отключения греющего тока, к обмотке снова подводили ток, который выполнял две функции: разогревал пропиточный состав до температуры желирования и за счет влияния магнитного поля обмотки на частицы феррита осуществлял «запирание» капилляров обмотки, снижая вытекание пропиточного состава из нее.

При достижении температуры обмотки 150–160°C обмотку выдерживали до начала желирования состава, что достигалось через 6–8 мин после окончания пропитки.

После окончания сушки статоры взвешивали и проводили испытания обмоток статоров на перегрев. Результаты исследований сведены в таблице.

Результаты исследований обмоток статоров

Показатель	№ статора							
	7	5	6	8	3	10	9	4
ΔP , кг	0,192	0,219	0,269	0,274	0,309	0,338	0,352	0,478
ΔT_1 , °C	89,8	96,4	96,2	95,2	96,1	97,8	96,0	94,9
ΔT_2 , °C	84,0	86,2	92,2	90,0	88,9	90,5	84,8	87,4
ΔT_3 , °C	84,7	81,3	88,3	84,7	91,9	82,2	83,1	80,5
$\Delta T_1 - \Delta T_2$, °C	5,8	10,2	4,0	5,2	7,2	7,3	11,2	7,5
$\Delta T_1 - \Delta T_3$, °C	5,1	15,1	7,9	10,5	4,2	15,6	12,9	14,4
$\Delta T_2 - \Delta T_3$, °C	+0,7	–4,9	–3,9	–5,3	3	–8,3	1,7	–3,5
$P_{ст}$, Вт	183	187	212	201	249	187	184	204

Примечание. ΔP – привес статора после пропитки; ΔT_1 – перегрев обмотки непропитанного статора; ΔT_2 – перегрев обмотки пропитанного статора; ΔT_3 – перегрев обмотки в собранном электродвигателе; $P_{ст}$ – мощность потерь.

Как следует из таблицы, пропитка обмоток статоров компаундом КП-34 (№ 5, 6, 7, 8) привела в среднем к снижению перегрева обмоток на величину $6,3^{\circ}\text{C}$, в то время как пропитка обмоток статоров компаундом КП-34 с 30%-ной добавкой субмикронного порошка никель-цинкового феррита (№ 3, 4, 9, 10) привела к снижению уровня перегрева обмоток в среднем на $8,3^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, введение в качестве наполнителя добавки субмикронного порошка в компаунд привело к снижению уровня перегрева обмоток статоров, по сравнению со снижением уровня перегрева обмоток, пропитанных компаундом КП-34, в среднем на 31%.

Снижение перегрева обмоток после пропитки и сборки электродвигателей относительно перегрева обмоток непропитанных статоров с применением КП-34 составило в среднем $9,65^{\circ}\text{C}$, а с использованием магнитодиэлектрической смеси – $11,78^{\circ}\text{C}$ (что отличается в среднем на 22%).

Заключение

В данной работе показано, что предлагаемая магнитодиэлектрическая смесь обладает высокой теплопроводностью и позволяет получить при пропитке обмоток электрических машин высокие коэффициенты пропитки, что приводит к снижению перегрева обмоток при их эксплуатации. Это позволяет в несколько раз повысить их эксплуатационную надежность и устранить из технологического процесса пропитки обмоток энергоемкие, шумящие электромеханические устройства [5, 6]. Было установлено, что оптимальная добавка субмикронного порошка никель-цинкового феррита к термореактивному компаунду КП-34, используемому для пропитки обмоток электрических машин, должна составлять 30 масс. %.

Литература

1. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г. // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2010. № 4. С. 18–22.
2. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г. // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2011. № 2. С. 33–37.
3. Kostishyn V.G., Vergazov R.M., Andreev V.G. // Russian Microelectronics. 2011. Vol. 40, No. 8. P. 574–577.
4. Jigajeni S.R., Tarale A.N. // J. Ceramic International. 2013. Vol. 39. P. 2331–2341.
5. Способ пропитки обмоток электротехнических изделий : пат. Рос. Федерация № 2467452; опубликовано: 20.11.2012. Бюл. № 32.
6. Способ пропитки обмоток электрических машин : пат. Рос. Федерация № 2510564; опубликовано: 27.03.2014. Бюл. № 9.
7. Смирнов Г.В. Надежность изоляции обмоток электротехнических изделий. Томск : Изд-во Том. ун-та, 1990. 192 с.
8. Валькеништейн В.С. Скоростной метод определения теплофизических материалов. Л. : Энергия, 1971. 160 с.

Авторский коллектив:

Смирнов Геннадий Васильевич, д-р техн. наук, профессор, директор Научно-исследовательского института электронного технологического оборудования и средств связи Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники (г. Томск, Россия). E-mail: smirnov@main.tusur.ru

Хасанов Олег Леонидович, д-р техн. наук, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологий, заведующий кафедрой, директор Научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: khasanov@tpu.ru

Смирнов Дмитрий Геннадьевич, канд. техн. наук, снс Научно-исследовательского института электронного технологического оборудования и средств связи Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники (г. Томск, Россия). E-mail: smirnov@main.tusur.ru

Полисадова Валентина Валентиновна, канд. техн. наук, инженер-исследователь кафедры наноматериалов и нанотехнологий Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: polis@tpu.ru

Петюкевич Мария Станиславовна, аспирант, инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологий Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: petukevich@tpu.ru

Бикбаева Зульфа Гадильзановна, канд. техн. наук, инженер-исследователь кафедры наноматериалов и нанотехнологий Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: bikbaeva@tpu.ru

Милованова Тамара Васильевна, инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологий Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: milovanova@tpu.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 1, 39-45. DOI: 10.17223/24135542/1/6

**G.V. Smirnov¹, O.L. Khasanov², D.G. Smirnov¹, V.V. Polysadova², *M.S. Petyukovich²,
Z.G. Bikbaeva², T.V. Milovanova²**

¹ Tomsk state university of control systems and radioelectronics (Tomsk, Russian Federation)

² National research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation)

*E-mail: petukevich@tpu.ru

APPLICATION OF THE MAGNETODIELECTRIC COMPOSITES BASED ON NICKEL-ZINC PARTICLES FOR RESOURCE-SAVING TECHNOLOGIES TREATMENT WINDINGS OF ELECTRICAL MACHINES

It is known that the failures of electric motors are often the result of failure of the windings insulation. The technological mode of impregnation of the winding insulation by a compound and the subsequent drying has an essential influence on the indicators of reliability of winding insulation. The application of magneto-dielectric composite materials for impregnation of windings in the electric motors of different purposes can become very perspective because the quality and reliability of this type of products substantially depend on impregnation of windings. Therefore the works directed on improvement of reliability of winding insulations are very actual today.

The present work considers the possibility for application of a magneto-dielectric composite on the basis of an impregnating compound KP-34 with an additive of the ultradispersed powder of nickel-zinc particles used as a filler for resource-saving technology of windings impregnation in electric machines. The suggested magneto-dielectric composite has higher heat conductivity than KP-34 compound used for impregnation; possesses magnetic properties, which allows to improve the technology of jet-drip impregnation and to increase the quality and reliability of windings.

Calculations which have shown that the optimum additive of submicron Ni-Zn powder in the compound must make 30–35 wt. % are given. According to the given calculations the maximum permissible size of a grain in submicron Ni-Zn powder M400NN used as an additive must satisfy the inequality: $d_{\text{фep}} \leq 0,01 \text{ mm}$.

It was determined that application of the magneto-dielectric composite on the basis of ultradispersed powder of nickel-zinc particles and an impregnating compound KP-34 for impregnation of the windings in electric and electronic wire wrap products, allows to eliminate, first, all power-intensive, noisy electromechanical devices by means of which windings are rotated under the jet of the impregnating compound falling on the front parts, because the jet can be bent and rotated along the front parts of the impregnated windings by rotating magnetic field. Secondly, it allows to provide more uniform flow coating of the front parts because the jet of the mentioned composition can be influenced by magnetic field. Thirdly, it allows significantly to increase the impregnation coefficient of the windings, which shows a saturation degree of inturn cavity by the impregnating composition. After impregnation the heating current is supplied to the winding which magnetic field is like a peculiar valve by means of which the impregnating composition stops to flow from winding cavities at their drying. Besides, after impregnation the front parts of the windings can be capsulated by the mentioned magneto-dielectric composition. For this purpose it is necessary to coat the front parts by the suggested composition during the current drying of the windings. High heat conductivity of this magneto-dielectric composition and high coefficients of impregnation allow to reduce overheating of the windings during their operation, which results in improvement of their operational reliability and durability by several times.

Keywords: submicron powders; magnetic dielectric composite impregnation; thermal conductivity; the composite.

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

UDC 544.344.015.22

DOI: 10.17223/24135542/1/7

**I.S. Bondarchuk¹, I.A. Kurzina¹,
V.S. Neudachina², F.J. Cadete Santos Aires³**

¹ National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

² Head of "Analysis of surfaces and nanostructures", Moscow office Intertech Corporation (USA),
(Moscow, Russia)

³ Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon IRCELYON
(UMR 5256 CNRS/Université Lyon 1)

Features of structural-phase state of Pd-Ag nanoparticles supported on silica gel

In this paper we synthesized and investigated mono- and bimetallic Pd-Ag nanoparticles supported on silica. The parameters of the crystal structure of supported Pd-Ag nanoparticles were investigated by X-ray diffraction (XRD). It was found that the addition of silver results in a distortion of the crystal lattice of palladium, which may indicate the interaction between the phases of silver and palladium on the support surface. Furthermore, the elemental composition of the formed metal particles was analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS) and by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Key words: *Palladium alloys; bimetallic alloys; Pd-Ag nanoparticles; X-ray diffraction (XRD); X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).*

Alloys based on palladium possess unique physical-mechanical and physical-chemical properties. This contributes to their wide application in various sectors of the chemical industry [1]. Palladium-based alloys are used as membrane materials, as they have the necessary set of functional properties: a good hydrogen permeability, high mechanical strength and thermal resistance in a gaseous environment. Palladium alloys are widely used in catalysis. Practical application of the system are bimetallic Pd-Cu, Pd-Ni, Pd-Ag, Pd-Au, Pd-Rh, Pd-Ru and al. [2].

Palladium refers to the VIIIA group of the D.I. Mendeleev's periodic table unfinished 4d-shell and has the properties typical of the group of transition elements. Like most of the elements palladium forms a complex system with a large number of chemical compounds. On the other hand, palladium dissolves well alloying metals, forming large areas of homogeneous solid solutions [3, 4]. In systems based on palladium the second forming-alloy metal elements are neighbors of palladium in the periodic table: cobalt, rhodium, iridium from VIIA subgroups, nickel and platinum from VIIIA subgroup (to which belongs palladium) and copper, silver and gold from the IB subgroup. These elements form

alloys with electronic structure close to palladium [5]. In the above systems, binary alloys based on palladium very well meet the conditions of formation of continuous series of solid solutions of metal compounds [3]:

- lattices forming the alloy elements of the same type (with the exception of Co);

- atomic similarity components forming compounds (proximity and size of the electronic structure of atoms);

- type of chemical bond in the compounds of the same.

Under these conditions, the mixing energy

$$w = U_{AB} - \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2},$$

(where U_{AB} , U_{AA} , U_{BB} – the potential energy of interaction between the atoms of different sorts (AB) and the same sorts (AA и BB) respectively) is close to zero, which is a necessary condition for the formation of solid solutions [6].

Modern industrial catalysts are usually complex multicomponent systems, even when the two metal components forming the system have the same structural phase state [5]. Currently, active and stable catalysts based on supported noble metal particles, in particular palladium, are widely used in the chemical and petrochemical industries in various reaction such as a wide range of hydrogenation processes, cracking, polymerization, hydrotreating and oxidation. In complex catalytic processes are increasingly used systems based on nanoparticles bi- and polymetallic alloys [7]. A great interest in literature is given to Pd-Ag nanoparticles supported on different supports. Catalysts based on them are promising among bimetallic systems in selective hydrogenation reactions [8] and deep oxidation of CO [9]. Catalytic and adsorption properties of bimetallic systems are directly related to the structural-phase and the valence state of bimetallic Pd-Ag nanoparticles.

Interesting results related to this study were obtained by XPS for Ag [12–14], Pd [15–19] and Pd-Ag [20, 21] nanoparticles. For the supported metal nanoparticles some interesting effects can be observed (eg, asymmetry, chemical shift, broadening, etc.) in the photoelectron spectra, depending on the size of the particles (see [10–11] and references therein). In particular, the chemical shift 1–2 eV and a significant broadening of the peaks of the core levels were observed for small nanoparticles (2–3 nm in diameter) compared to the volume of the metal [12–19].

Based on the foregoing, this study show that the structure-phase and the valence state supported bimetallic particles are important parameters. The aim of the present paper was to study the structural phase state of mono- and bimetallic nanoparticles of palladium and silver, which are the active components of the catalysts Pd-Ag/SiO₂. The nature of the interaction between palladium and silver on the surface of the support has been studied by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The research of structural and valence state of Pd-Ag bimetallic nanoparticles in catalysts supported on silica was performed and a comparison with the monometallic palladium and silver catalyst was done.

Experimental part

Synthesis support

Support SiO_2 was prepared by sol-gel method using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the silicon oxide precursor, water as the solvent and concentrated nitric acid as the hydrolysis catalyst. The components were mixed in a volumetric ratio of $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3 = 12:12:1$ and stirred at room temperature for 1 hour. Then, the resulting sol was placed in a sealed container and allowed to gelation and maturation of the gel at 50°C for 3 days. The resulting gel was dried at 50°C for 15 hours and calcined at 500°C for 5 hours to remove residual organic substances and fixing structure of silica gel. The gel was then subjected to a hydrothermal treatment with aqueous ammonia at 120°C for 3 hours to change the pore structure – from a microporous to a mesoporous system [22]. Then the silica gel was dried to remove residual ammonia, and calcined at 900°C for 5 hours to fix the porous structure and reduce the amount of surface silanol groups [23].

Synthesis catalysts

Palladium catalysts were synthesized by incipient wetness impregnation with an aqueous solution of tetrachloropalladium acid, which was obtained by dissolving palladium in a mixture of concentrated nitric and hydrochloric acid at a volume ratio of 1:3. The samples were then calcined in air at 500°C for 5 h. to complete palladium precursor decomposition. To obtain silver-containing catalysts, calcined samples of catalysts containing palladium were impregnated with an aqueous solution of silver nitrate. Finally, the samples were subjected to an oxidation treatment at 500°C to decompose the silver precursor. The quantitative characteristics of the synthesized samples with a variable ratio of Pd:Ag are shown in table 1.

Table 1

The volume content of components in the samples (wt. %)

Element	Sample			
	Pd	Pd:Ag (1:1)	Pd:Ag (1:3)	Ag
Pd	3.7	1.3	2.2	0.0
Ag	0.0	1.4	5.8	7.0

Specific surface area

Measurement of the specific surface area, pore volume and pore size distribution of support was carried out by using the method of low-temperature (-196°C) nitrogen adsorption in an automatic gas adsorption analyzer TriStar 3020 («Micromeritics», USA). The specific surface area was calculated by BET multipoint method with straightening adsorption isotherm in the range of P/P^0 of

0.05 to 0.30. Pore size distribution was analyzed by the desorption branch of the isotherm adsorption-desorption of nitrogen by the method of Barrett Joyner Halenda (BJH). Prior to sorption measurements the samples were subjected to sorption thermal vacuum degassing processing at station VacPrep 061 («Micro-metrics», USA) at a pressure of 50 mTorr and a temperature of 200°C for 2 hours to remove the surface adsorbed water and other impurities from the sample.

X-ray analysis

The study of the phase composition of synthesized catalysts was conducted using the method of X-ray diffraction (XRD). XRD patterns were obtained by powder diffractometer XRD 6000 («Shimadzu», Japan) using the CuK_α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and a Ni filter. Recording conditions: scanning speed 4.0°/min, scan angle range of 10° to 85°, step scan 0.03°, tube voltage 40 kV, amperage 30 mA. The diffraction peaks of crystalline phases were processed using software POWDER CELL 2.4. The phase identification was carried out using a database PCPDFWIN on radiographs of the individual components. Calculation of interplanar spacings (d , Å) and crystal lattice parameters (a , Å) was carried out according to the Wulff-Bragg formula. The average crystallite size (D , nm), which equates to the areas of coherent scattering, was evaluated by Selyakov-Scherrer equation.

The elemental composition

Photoelectron spectra of the samples were recorded using X-ray photoelectron spectrometer Escalab 250 (Thermo Scientific, USA) equipped with a combined source of ion-electron surface charge compensation. Samples were pressed, fixed on a double-sided copper tape and was then introduced into the chamber of the spectrometer. For each of the samples was recorded a panoramic range for elemental analysis, and then investigated the detailed spectra of the regions of interest (Pd3d, Ag3d, Si2p, O1s, C1s). For the elements of interest (Pd, Ag) the value of the pass energy was 20 eV to provide optimum energy resolution. Full spectrum of d- and p-levels have been processed using Gaussian and Lorentz functions, while optimizing the background. To determine the volume content of palladium and silver (to a depth of 2 microns) in the synthesized samples energy dispersive spectroscopy (EDS) was used. The primary electrons used for EDS were obtained by a field emission gun within the XPS spectrometer Escalab 250 (Thermo Scientific, USA).

Results and discussion

The porous structure of the support was investigated by low-temperature nitrogen adsorption. On isotherm adsorption-desorption of nitrogen (Fig. 1a) there is a hysteresis loop in the relative pressure range from 0.9 to 1.0, indicating a mesoporous structure of silica gel with a predominance of pores larger

than 10 nm. From of the pore size distribution (Fig. 1b) we can derive that the synthesized silica has a characteristic pore size of 20–100 nm, with a low content of pores smaller than 10 nm. The use of macroporous silica gel as a support reduces the effects of the porous structure of the support on the particles size of the deposited active component. The specific surface area of the silica gel, as determined by multipoint BET method, was 65.3 m²/g with a pore volume of 0.31 cm³/g. Interactions between the Pd and Ag can lead to the formation of intermetallic compounds on the surface of the support [24], as well as solid solutions [25].

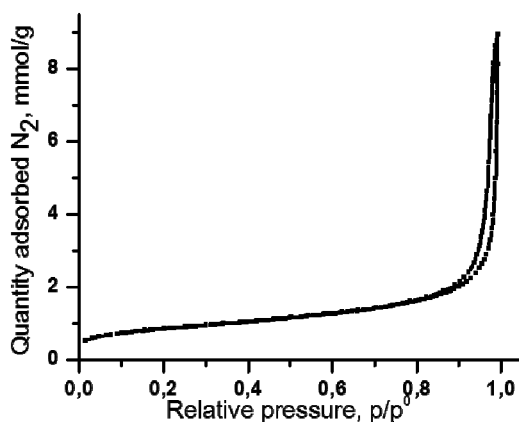


Fig. 1a. Adsorption-desorption isotherms of silica gel

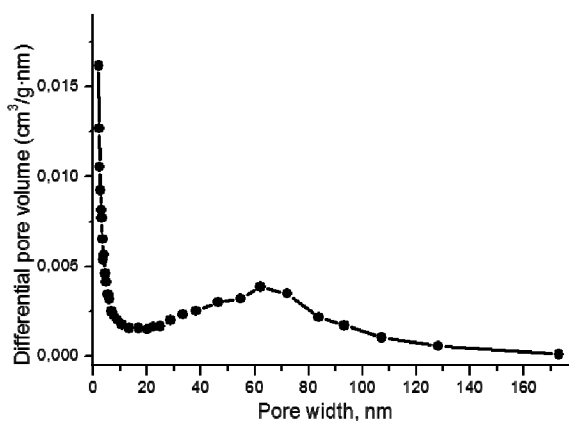


Fig. 1b. Differential pore size distribution of silica gel

Figure 2 a shows diffraction patterns for monometallic palladium (Pd), silver (Ag), and a mixed bimetallic Pd Ag nanoparticles (Pd:Ag (1:1), Pd:Ag (1:3)) catalysts supported on silica. For all diffractograms we detect the characteristic diffraction broad line from the amorphous support SiO₂ at angles 2θ of

15 to 35 with a maximum of ~ 22 – 23 . For monometallic systems containing only nanoparticles of palladium (Pd) diffractogram have two peaks at angles 2θ 40.00° (111) and 46.54° (200), which correspond to the phase of metallic palladium. A system comprising only nanoparticles of silver (Ag) has diffraction peaks at angles 2θ 38.14° (111) and 46.23° (200), which is associated with the presence of metallic silver phase.

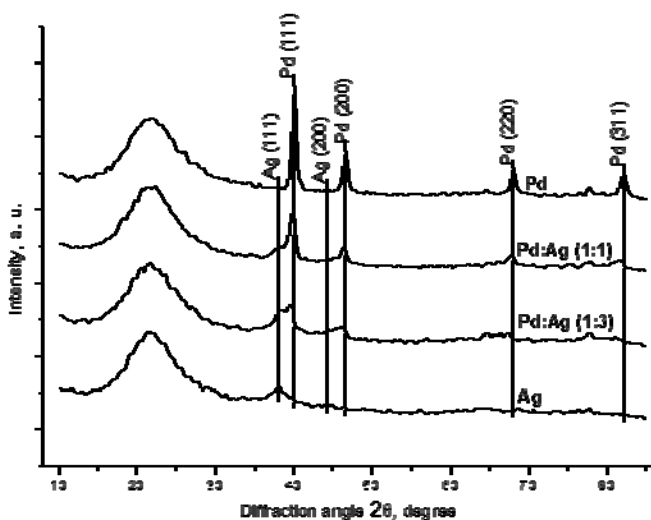


Fig. 2a. Diffractograms supported Pd-Ag nanoparticles reduced in H_2 at $500^\circ C$

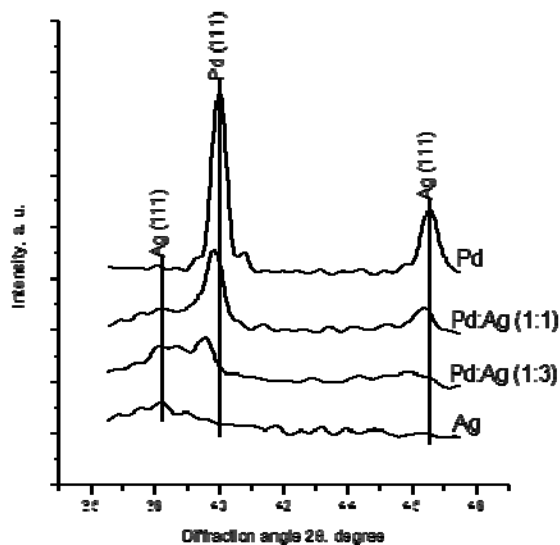


Fig. 2b. Fragments of diffractograms in the 2θ angles from 36° to 48°

In the case of bimetallic systems diffraction peaks, that are characteristic of pure metallic Pd and Ag, shift: those of palladium to smaller angles 2θ and those of silver to large angles 2θ (Fig. 2b). This is due to the distortion of the crystal lattice, which in turn is caused by interfacial interaction between the palladium and silver on the surface of the silica without the formation of solid solution, because in this case the diffraction maxima would have been located between the lines corresponding to pure Pd and Ag. Interaction between palladium and silver on the support surface can be associated with the formation of the interface Pd/Ag with possible partial atomic mixing.

Using the Selyakov-Scherrer equation were calculated average particle sizes of palladium and silver monometallic and bimetallic catalysts (Table 2). The average size of the crystallites of palladium and silver, estimated at 15 to 20 nm and 3 to 5 nm, respectively.

Table 2

Characteristics of the crystal structure

Sample	d_{111} (Pd), Å	a (Pd), Å	D (Pd), nm	d_{111} (Ag), Å	a (Ag), Å	D (Ag), nm
Pd	2.25	3.90	19.6	—	—	—
Pd:Ag (1:1)	2.26	3.91	16.0	2.32	4.02	3.2
Pd:Ag (1:3)	2.28	3.95	18.4	2.34	4.05	4.6
Ag	—	—	—	2.36	4.09	3.5

d_{111} – interplanar spacing; D – coherent scattering region (mean size); a – lattice constant.

Low intensity and broadened reflections of silver are associated with a small size (in the field detection limit of XRD method, see Table 2) and a low degree of crystallinity of the silver particles. While well-defined reflections, even while reducing its contents within the catalyst, for the palladium metal phase indicate the relatively large size of the particles of palladium (see Table 2) and a high degree of crystallinity of the formed particles on the support surface.

For all samples was carried out elemental analysis of the surface. The results are shown in Table 3. In all the samples was observed a contribution of pollution carbon. It is important to note, that in all samples the content of palladium at the surface is always considerably lower, than in the bulk, which can be explained by the predominant localization of silver on the surface [21], while palladium may be localized below silver on the support.

For silver, the chemical shift of the Ag3d-line for silver nanoparticles of 2 nm is reported to be about 0.6 eV [12], however, this value is highly dependent on the nature of the support. Peaks for silver nanoparticles having dimensions from 2 to 6 nm in diameter exhibit some degree of asymmetry, in contrast to the pure metal surfaces, the peaks of which are almost symmetrical. For the Pd-Ag nanoparticles significant negative shift in the binding energy (–0.7 eV) Ag3d-line core level in Pd-Ag samples, compared to metallic silver, which can be associated with the formation of Pd-Ag alloy and consequent charge transfer [20].

Table 3

Content of elements on the surface according to XPS

Sample	The elemental composition (wt.%)	
	Pd	Ag
Pd	0.5	—
Pd:Ag (1:1)	0.2	1.2
Pd:Ag (1:3)	0.2	3.0
Ag	—	5.0

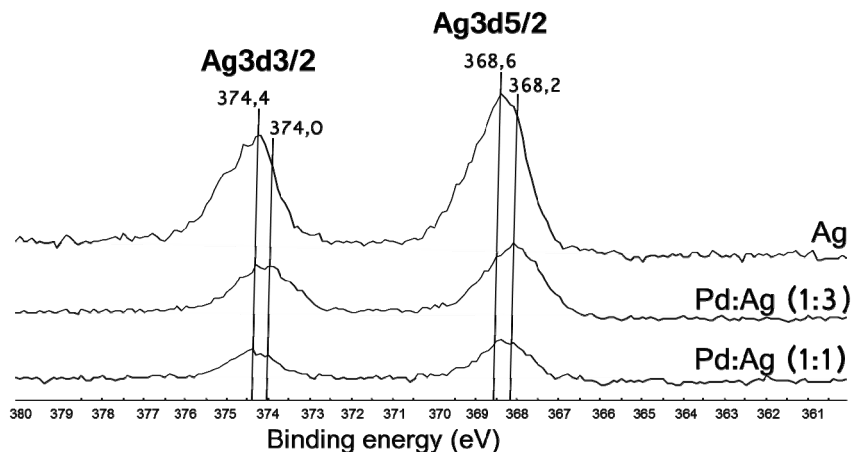


Fig. 3a. XPS spectra of the binding energy of the levels Ag3d3/2 and Ag3d5/2

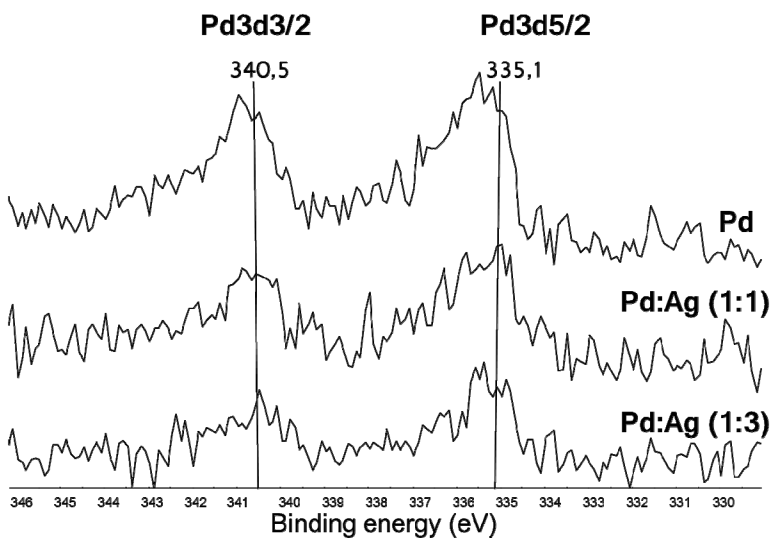


Fig. 3b. XPS spectra of the binding energy of the levels Pd3d3/2 and Pd3d5/2

For nanoparticles of palladium and palladium metal surfaces the photoelectron peaks are asymmetric [15–19]; in the case of small nanoparticles, depending on the support and the method use for preparation, the asymmetry of the peaks, according to some authors, is associated with the oxidation of the surface of the palladium nanoparticles that forms a non-stoichiometric oxide PdO_x . The chemical shift of PdO_x nanoparticle surface compared to the metal palladium reportedly amounts to 1.4 to 2.0 eV [15, 16, 19].

XPS spectra of silver samples of different composition are shown in Figure 3 a. For silver metal the binding energy levels of $\text{Ag}3d_{5/2}$ and $\text{Ag}3d_{3/2}$ are 368.3 eV and 374.3 eV, respectively. It is interesting to note that the position of the $\text{Ag}3d$ -lines binding energy in the Pd-Ag samples are approximately 0.3–0.4 eV lower than for metallic silver, which is consistent with literature data [20]. We can conclude that in the synthesized samples are not observed the formation of solid solutions. The shift of 0.4 eV may be caused primarily to lower dispersion of silver nanoparticles and the formation of an interfacial interface Pd/Ag. The silver/ palladium ratio measured by XPS was larger than the one measured by global analysis (ICP) indicating that silver occupies the surface since it may form on top of the pre-formed palladium nanoparticles [21].

Figure 3b shows the XPS spectra of palladium samples of different composition. The noisy obtained spectra Pd3d is associated with low surface palladium content in the synthesized samples. As shown in Figure 3 b, with changes in the palladium content, the chemical shift was not detected in the spectra Pd3d. This may be due to the large amount of palladium nanoparticles in the synthesized samples, and with a low concentration of nanoparticles on the surface of the silica gel.

Conclusions

In this paper we synthesized and investigated silver, palladium and Pd-Ag bimetallic nanoparticles supported on silica which can be used as catalysts for deep oxidation. It is found that in the bimetallic systems are not formed particles representing a bimetallic alloy. There is aggregation of silver particles and palladium, to form a wide interfacial interface between the two metal atoms. Silver particles are formed in a highly dispersed state. Bimetallic particles with a wide interface may be active in catalysis due to the division and reactions of parallel processes on each particle.

References

1. Savitskij E.M., Polyakova V.P., Tylkina M.A. Splavy palladiya. M. : Nauka, 1967. 215 p.
2. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kol'chugina N.B., Roshan N.R. // Rossijskij khimicheskij zhurnal (Zhurnal Rossijskogo khimicheskogo obshhestva im. D.I. Mendeleeva. 2006. Vol. 50, No. 4. P. 36–40.
3. Kornilov I.I., Matveeva N.M., Pryakhina L.I., Polyakova R.S. Metallokhimicheskie svoystva elementov periodicheskoy sistemy. M. : Nauka, 1966. 352 p.

4. *Lyakishev N.P. (ed.).* Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem. M. : Mashinostroenie, 1996, 2000. Vol. 1–3.
5. *Morozov M.M., Potekaev A.I., Klopotov A.A., Markova T.N., Klopotov V.D.* // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Chernaya metallurgiya.* 2014. Vol. 57, No. 12. P. 42–48.
6. *Matveeva N.M., Kozlov E.V.* Uporyadochennye fazy v metallicheskih sistemakh. M. : Nauka, 1989. 247 p.
7. *Ehllert O.G., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Novotortsev V.M.* // *Uspekhi khimii.* 2014. Vol. 83, No. 8. P. 718–732.
8. *Kontapakdee K., Panpranot J., Praserttham P.* // *Catalysis Communications.* 2007. Vol. 8. P. 2166–2170.
9. *Venezia A.M., Liotta L.F., Deganello G., Schay Z., Horvath D., Guczi L.* // *Applied Catalysis A: General.* 2001. Vol. 211. P. 167–174.
10. *Cuenya B.R.* // *Thin Solid Films.* 2010. Vol. 518. P. 3127–3150.
11. *Cuenya B.R., Behafarid F.* // *Surface Science Reports.* 2015. Vol. 70. P. 135–187.
12. *Lopez-Salido I., Lim D.C., Kim Y.D.* // *Surface Science.* 2005. Vol. 588. P. 6–18.
13. *Shin H.S., Choi H.C., Jung Y., Kim S.B., Song H.J., Shin H.J.* // *Chemical Physics Letters.* 2004. Vol. 383. P. 418–422.
14. *Busby Y., Pireaux J.J.* // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 2014. Vol. 192. P. 13–18.
15. *Evangelisti C., Panziera N., Pertici P., Vitulli G., Salvadori P., Battocchio Ch., Polzonetti G.* // *Journal of Catalysis.* 2009. Vol. 262. P. 287–293.
16. *Chen L., Yelon A., Sacher E.* // *Journal of Physical Chemistry C.* 2011. Vol. 115. P. 7896–7905.
17. *Aruna I., Mehta B.R., Malhotra L.K., Shivaprasad S.M.* // *Journal of Applied Physics.* 2008. Vol. 104. P. 64–308.
18. *Zhou W.P., Lewera A., Larsen R., Masel R.I., Bagus P.S., Wieckowski A.* // *The Journal of Physical Chemistry B.* 2006. Vol. 110. P. 13393–13398.
19. *Zhou W., Li M., Ding O.L., Chan S.H., Zhang L., Xue Y.* // *International Journal of Hydrogen Energy.* 2014. Vol. 39. P. 6433–6442.
20. *Khan N.A., Uhl A., Shaikhutdinov S., Freund H.-J.* // *Surface Science.* 2006. Vol. 600. P. 1849–1853.
21. *D'Souza L., Bera P., Sampath S.* // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2002. Vol. 246. P. 92–99.
22. *Dutov V.V., Mamontov G.V., Vodyankina O.V.* // *Russian Physics Journal.* 2011. Vol. 12/2. P. 21–26.
23. *Zhuravlev L.T.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2000. Vol. 173. P. 1–38.
24. *Zhang Q., Li J., Liu X., Zhu Q.* // *Applied Catalysis A: General.* 2000. Vol. 197. P. 221–228.
25. *Shih Y.L., Yu Z.L.* // *Thin Solid Films.* 2000. Vol. 376. P. 67–72.

Bondarchuk Ivan S., Assistant researcher, Laboratory of catalytic research, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: ivanich_91@mail.ru

Kurzina Irina A., Doctor of Physical Mathematical Sciences, Head of the Laboratory of catalytic research, Associate Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kurzina99@mail.ru

Neudachina Vera S., Candidate of Chemical Sciences, Head of section "Analysis of surfaces and nanostructures", Moscow office Intertech Corporation (USA) (Moscow, Russian Federation). E-mail: vsn@intertech-corp.ru

Cadete Santos Aires F.J., PhD, Chief Researcher, Laboratory of catalytic research, Professor of the Department of Physical and Colloid Chemistry, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University; Head of the Laboratory «Surface and Interface», Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon. E-mail: francisco.aires@ircelyon.univ-lyon1.fr

**И.С. Бондарчук¹, И.А. Курзина¹,
В.С. Неудачина², Ф.Х. Кадет Сантос Айрес³**

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск, Россия)*

² *Руководитель направления «Анализ поверхности и наноструктур»,*

Московское представительство Intertech Corporation (США) (Москва, Россия)

³ *ИЦНИ, Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды,
г. Лион (UMR 5256)*

Особенности структурно-фазового состояния Pd-Ag наночастиц, нанесенных на силикагель

Сплавы на основе палладия обладают уникальными физико-химическими свойствами. Это способствует широкому использованию этих сплавов в различных отраслях химической промышленности. Катализаторы на основе палладиевых сплавов широко используются в катализе. Практическое применение находят сплавы в системах Pd-Cu, Pd-Ni, Pd-Ag, Pd-Au, Pd-Rh, Pd-Ru и др.

С большинством элементов палладий образует сложные системы с большим числом химических соединений. С другой стороны, палладий хорошо растворяет легирующие металлы, образуя значительные области твердых растворов. Бинарные сплавы на основе палладия очень хорошо соответствуют условиям образования непрерывных рядов твердых растворов для металлических соединений.

Используемые современной промышленностью катализаторы, как правило, являются сложными многокомпонентными системами, причем число компонентов в промышленных катализаторах часто весьма значительно. Уже при двух образующих систему компонентах структурно-фазовые состояния компонентов катализатора могут быть довольно сложными и разнообразными. Все чаще используют системы на основе наночастиц би- и полиметаллических сплавов.

Большой интерес уделяется Pd-Ag наночастицам, нанесенным на различные носители. Так, катализаторы на их основе являются одними из перспективных среди биметаллических систем в реакциях селективного гидрирования и глубокого окисления СО. Каталитические и адсорбционные свойства каталитических систем будут напрямую связаны со структурно-фазовым и валентным состоянием биметаллических Pd-Ag наночастиц. Исходя из вышесказанного, исследование особенностей структурно-фазового состояния и валентного состояния нанесенных биметаллических частиц является актуальным.

Целью настоящей работы являлось изучение структурно-фазового состояния моно- и биметаллических наночастиц палладия и серебра, нанесенных на силикагель, являющихся активными компонентами катализаторов Pd-Ag/SiO₂. Характер взаимодействия между палладием и серебром на поверхности носителя, был изучен методами рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Выполнено исследование структурного и валентного состояния биметаллических Pd-Ag наночастиц в нанесенных на силикагель катализаторах. Проведено сравнение с монометаллическими палладиевыми и серебряными катализаторами.

В настоящей работе синтезированы и исследованы серебряные, палладиевые и биметаллические Pd-Ag наночастицы, нанесенные на силикагель, которые могут быть использованы в качестве катализаторов глубокого окисления. Установлено, что в биметаллической системе не образуются частицы, представляющие собой биметаллический сплав. Наблюдается агрегация серебряных и палладиевых частиц с образованием широкого межфазного интерфейса

между атомами двух металлов. Частицы серебра формируются в высокодисперсном состоянии. Биметаллические частицы с широким межфазным интерфейсом могут быть активными в катализе, что связано с разделением реакций и параллельными процессами на каждой частице.

Ключевые слова: сплавы палладия; биметаллические сплавы; Pd–Ag наночастицы; рентгенофазовый анализ; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Авторский коллектив:

Бондарчук Иван Сергеевич, лаборант-исследователь лаборатории каталитических исследований Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: ivanich_91@mail.ru

Курзина Ирина Александровна, д-р физ.-мат. наук, заведующий лабораторией каталитических исследований, доцент по кафедре физической и коллоидной химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

Неудачина Вера Сергеевна, канд. хим. наук, снс ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности» (ОАО «Гиредмет» ГНЦ РФ) (г. Москва, Россия). E-mail: vera_neudachina@mail.ru

Кадет Сантос Айрес Франциско Хосе, д-р наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии ТГУ. E-mail: francisco.aires@ircelyon.univ-lyon1.fr

БИОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

UDC 616-006:616.13:616.16
DOI: 10.17223/24135542/1/8

Ju. Kzhyshkowska

*Heidelberg University Theodor-Kutzer-Ufer (Mannheim, Germany);
Laboratory for translational cellular and molecular biomedicine, Tomsk State University
(Tomsk, Russian Federation)*

Innovative functionally-active synthetic implant coatings are needed to program immune reactions

This Research is supported by Tomsk State University
Competitiveness Improvement Program.

The common and life-threatening like cancer and cardiovascular disorders, as well as consequences of severe trauma require treatment based on implants, transplants and implantable biomedical devices. The perspective way is to optimise therapeutic implantation program for each individual patient in advance, using minimal non-invasive and low-cost approaches. A complex view about achieving an interdisciplinary approach and required bringing together most advanced expertise and technology of biomedicine, chemistry, physical and mathematic is presented in a paper.

Keywords: *implant coatings; immune reaction; like cancer and cardiovascular disorders.*

Number of human pathologies, including most common and life-threatening like cancer and cardiovascular disorders, as well as consequences of severe trauma require treatment based on implants, transplants and implantable biomedical devices.

Thus, for example, mechanical circulatory support device, most often used to assist the left ventricle (LVAD, left ventricular assist device), is a key therapeutic solution for the patients with advanced heart failure – affecting 2–3% of the adult population and 6–10% of people above 65 years old. Heart failure (HF) is a major health economic factor, it is the reason for 5% of all hospitalizations in Europe and other developed countries world-wide. The prognosis of HF is discouraging with less than 50% of patients surviving 5 year after the first symptoms of the disease are identified. The terminal state of advanced HF is characterised by shortness of breath, lung edema, dizziness, tiredness (fatigue) and weakness, weight gain due to swelling, rapid or irregular heartbeat and chest pain.

Before recent advance in implantation, the only promising solution for the patient suffering from terminal state of advanced HF was organ transplantation. However, due to obvious reason – limited access to organ that can be used for transplantation – for most of patients the chance to obtain new heart in time was extremely low. Initially, LVAD was designed as a bridge for transplantation that significantly –

for several years – increased the ability of the patient to wait for the new heart [1]. Further successes in the construction of implantable LVAD allowed to use it not only as bridge for transplantation, but also as therapeutic solution resulting in heart recovery in up to 50% of patients, that can be removed after couple of years allowing the patient to live with own heart.

Implants are most frequently constructed from non-degradable metallic and polymeric materials. Despite our recent progress in the construction of implants, number of patient still suffer from implant intolerance, failure, chronic inflammation, pain and recurrent infections. One of major problem in implantation is foreign body response caused by local and tissue-specific macrophages. Macrophages are designed by nature and trained by long-term evolution to recognise all foreign bodies and to make all the efforts in order to eliminate them [2]. First, macrophages try to engulf foreign particles and degrade them by special intracellular organelles: phagolysosomes [3]. However, the size of implant, that is much larger than the size of a single cell-macrophages does not allow to complete this process, macrophages continuously repeat these attempt and finally stay in a so-called activation state of “frustrated phagocytosis”, characterised by the release of tissue-destroying and pro-inflammatory molecules [4].

In case of LVAD, despite recent progress in the surgical procedure and implant construction, implantation is still associated with significant morbidity and mortality during follow-up, with inflammation-induced thromboembolic events being one of the main causes [5]. There is an urgent need to develop innovative solutions in the constructions of implantable LVAD, made out of the best tolerated by our body metal-titanium to suppress inflammation around the cannula and to reduce the risk for thromboembolic events.

Not only titanium implants, but all implanted materials are able to induce a foreign body response (FBR) which is primarily mediated by macrophages. The severity of reaction on the nature of the implanted material, its structure, surface topography and localization in the specific tissue organ is very important. Moreover, for each type of implant each patient ill develop individual reactions, which will depend not only on the genetic predisposition, but also on the age, presence of chronic inflammatory disorders, in distant organs, diet, life style and even the level or stress.

Several biomaterials based on non-biofouling surfaces, natural polymers for improved interaction with the host tissue or surfaces actively releasing anti-inflammatory drugs / bioactive agents have been developed to reduce implant-induced inflammation [6]. However, no definitive and long-term solution to avoid adverse immune responses to the implanted materials is available to date.

Preventing of implant-associated infections or chronic inflammation via manipulating macrophage phenotype is the most promising strategy to improve implant acceptance by the patient. This control over macrophage activation can be achieved by innovative technological solution: construction of functional, biologically active implant coatings. Such coatings have to be designed to control immune reactions not only on the initial acute inflammation caused by trauma induced implantation but also on the long-term basis. Up to date, analysing compatibility and usefulness of implant coating materials 3 major parameter have been evaluated: mechanical prop-

erties, toxicity for somatic cells and; in some cases, direct anti-bacterial properties. And, despite number of indications about detrimental reactions of innate immune system to the implants, examination of the effect of coating material on the macrophages reactions and programming was neglected.

First necessary step in this direction is prediction of personalised responses to coated implant surface by ex vivo identification of adverse immune reactions, prediction of potential inflammatory complications and selection of the best coating type for each individual patient. Pioneering study for the design of ex vivo test-system based on human primary monocytes-derived macrophages has been performed by collaborative team from Tomsk State University, Tomsk Polytechnic University and University of Heidelberg, Germany [7]. We were able to identify critical parameters indicating profile of individual inflammatory response to the surface modification of biomaterials based on high-molecular polylactic acid, and to predict which out of brilliant green dye-modified materials, that showed improved thermal stability and good mechanical properties, will interact with innate immune system of specific individuals with minimal inflammatory consequences. However we were surprised to find out that all these modifications can induce some inflammatory reactions in macrophages.

Therefore, the most challenging task in future is design and synthesis of functional implant coatings that have to provide stability, tissue-specific compatibility, long-term control over local immune reactions and, ideally, also support tissue-specific regenerative processes.

Such a complex goal can be achieved only as an interdisciplinary approach and required bringing together most advanced expertise and technology of biomedicine, chemistry, physical and mathematic. Our ultimate aim is to be able to develop mathematic approach for the simulations of individual responses to implant coating and the application of such simulation programs to optimise therapeutic implantation program for each individual patient in advance, using minimal non-invasive and low-cost approaches.

References

1. Holley C.T., Harvey L., John R. // *J. Thorac Dis.* 2014. No. 6 (8). P. 1110–1119.
2. Martinez F.O., Gordon S.X. // *Expert. Rev. Clin. Immunol.* 2015. No. 11 (1). P. 5–13.
3. Canton J.D. // *J. Leukoc Biol.* 2014. No. 96 (5). P. 729–738.
4. Kzhyshkowska J., Gudima A., Riabov V., Dollinger C., Lavalle P., Vrana N.E. // *J. Leukoc Biol.* 2015. Jul 13.
5. Schweiger M., Vierecke J., Potapov E., Krabatsch T. // *Int J Artif Organs.* 2013. Jun 25. No. 36 (6). P. 444–446.
6. Browne S., Pandit A. // *Front Bioeng Biotechnol.* 2015. No. 3. P. 67.
7. Stankevich K.S., Gudima A., Filimonov V.D., Klüter H., Mamontova E.M., Tverdokhlebov S.I., Kzhyshkowska J. // *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* 2015. No. 51. P. 117–126.

Kzhyshkowska Julia, Prof. Head of Dept. of Innate Immunity and Tolerance, Institute of Transfusion Medicine and Immunology, Medical Faculty Mannheim, Heidelberg University Theodor-Kutzer-Ufer (Mannheim, Germany); Laboratory for translational cellular and molecular biomedicine, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: julia.kzhyshkowska@googlegmail.com

UDC 543.429.23

DOI: 10.17223/24135542/1/9

O.A. Mayboroda¹, E. Nevedomskaya²

¹ Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)

² The Netherlands Cancer Institute (Amsterdam, The Netherlands)

On nuclear magnetic resonance, metabolomics and “metabolic individuality”

Metabolomics is an attractive methodology for clinical research as it is the most accurate reflection of the actual physiological and biochemical state of the organism. The dynamic and highly “individualized” nature of the metabolome is a strong indication that it could provide the means to make personalized medicine go all the way from an “elusive dream”¹¹, via “proof-of-principle”, to real application.

Key words: NMR; metabolomics; personalized medicine.

In December 1945 an extraordinary event has occurred in the Radiation Laboratory of MIT (Cambridge, Massachusetts). Edward Purcell, Henry Torrey and Robert Pound have detected weak radiofrequency signal generated by the nuclei of atoms in ordinary material, namely 1 kg of paraffin wax. Almost at the same time, Felix Bloch reported a different experiment in which radio signals from the atomic nuclei in water were observed. These two experiments are commonly considered as the birth of the Nuclear Magnetic Resonance (NMR) [1]. Today, NMR is powerful analytical technology that has found a variety of applications in chemistry, but one could wonder whether any of the “founding fathers” of the method could have foreseen a role NMR took in the modern biology and medicine. Here, we take no notice of the most known “incarnation” of NMR – MRI imaging but concentrate on the role this technique played in development the concept of “metabolic individuality”. The successes story of NMR is closely related to the field of metabolomics, a post-genomic discipline aiming to the study of metabolites: the end points and the intermediate products of the metabolism. Metabolomics has its roots in the technological revolutions of the sixties, the impressive breakthrough of the computer industry of the seventies and the re-birth of the holistic views in biology triggered by such major undertakings such as the human genome project. Historically, the understanding of intracellular metabolic pathways and fluxes in model (mostly unicellular) organisms has been a dominant trend in the field. However, the clinical metabolomics, which has emerged as a spin-off of the “mainstream”, focuses of the research on the metabolic regulation of the entire organism and aiming to the development of novel diagnostic / prognostic tools, prediction of the patients responses to the treatment, exploration human metabolic individuality *et cetera*. The “experimental” and clinical metabolomics use similar analytical strategies but they are cordially different in their approaches to experimental design and data treat-

ment/interpretation. NMR was a key element in the emerging clinical metabolomics as an independent discipline.

The idea of the connection of metabolism and human individuality is not new. It was first proposed and documented in the classical work of Sir Archibald E. Garrod "The incidence of alkaptonuria: a study in chemical individuality", the title of which speaks for itself. "...No two individuals of a species are absolutely identical in bodily structure," Garrod wrote as long ago as in 1902, "neither are their chemical processes carried out on exactly the same lines" [2]. The next progress in the field was made almost 50 years later by Roger J. Williams who demonstrated "evidence indicating that each individual possesses what may be called a "metabolic personality" – that is, a distinctive pattern of metabolic traits" and that these traits are maintained over a period of several months [3].

As many other fundamental ideas, the idea of "metabolic personality" or "metabolic individuality", although not enough appreciated at the time it appeared, came back in the 21st century. In the publications of *Assfalg et al.* and *Bernini et al.* the two collaborating groups elaborated and experimentally supported exactly the same basic thoughts – that "metabolic phenotypes" (the name changed slightly 60 years after R.J. Williams) do indeed exist and that they are stable over time [4, 5]. As the analytical technologies have advanced enormously in the last decades, the analytical basis of the latest research is different from that of R.J. Williams, who had to use a combination of the test available in the contemporary clinical chemistry laboratory. The use of NMR makes it possible to measure a large number of molecules in one run and to obtain precise quantitative information on these molecules. However, as shown by *Assfalg et al.*, the full variety of metabolites assessed by NMR is not necessary to define the individual metabolic patterns – equally good results can be obtained using only a limited set of twelve compounds. The latter are even to a certain extent overlapping with those measured by Williams. The importance of metabolic phenotypes in relation to disease, nutrition and response to various stimuli has been outlined in both studies. All the environment and nutrition influences in, for instance, urine are superimposed on the invariant profiles represented by metabolic phenotypes. The existence and stability of such distinct profiles are related to homeostasis. Homeostasis is defined as "a state of dynamic balance with the variables fluctuating between tolerance limits". The moment when "tolerance limit" is crossed and homeostasis lost can be considered as the moment of the onset of disease [6]. Detecting this occasion might enable early diagnosis, prognosis and possibilities for more successful intervention.

There is an increasing awareness that metabolomics is of great importance for the medicine of the future due to its "personalized" and dynamic nature. However, to make this possible, the present strategies in metabolomics experiment design and data treatment should be changed. Currently metabolomics literature is dominated by "case-control" studies, which both average the effects between individuals and neglect the beneficial dynamic essence of metabolic profiles. Clinical metabolomics is not an exception, though the concept of "dynamic disease" has been around for a considerable time [7]. The advantages and

the gain in information recovery obtained by dynamic profiling are starting to be recognized, but are not universally applied. In order to generalize its use it is important to change study design, sample collection and data analysis strategies. Metabolomics data generated by NMR and is multivariate by its nature due to the large number of molecular species measured in one run. With the addition of the time dimension the data becomes also multilevel as different levels of variation, for instance, between- and within-individual, can be assessed. A collection of powerful methods for dealing with such data and for separating the levels of variability is thus called multilevel [8–10]. Exploring the between-individual variation allows neglecting the intra-individual changes, which may be non-systematic day-to-day differences that do not relate to the question of interest. On the other hand, the within-individual block comprises the time-related information and using this is a more personalized approach for data analysis as each person acts as its own control. Taking into account the extremely personalized nature of metabolic profiles and the abundance of very subtle, “silent” perturbations of metabolism, that do not bring the organism out of homeostasis and are not easily noticed, it is a question if healthy profile can be generalized and found for a whole population, or it is a subjective entity, that can be referred only to one individual. If the latter case is true, than the disease is also relative to the individual himself and typical “case-control” study design is of little help. The design of the study aiming to understanding whether “health” is a population or an individual characteristic should contain on the one hand a large number of subjects in order to eliminate the individual-specific variation, and on the other follow them in time to investigate the borders of normality for each person. This, in turn, brings us back to a question whether there is technology ready for the large, epidemiological scale studies. The answer appears to be a simple one: despite an explosive development of mass spectrometry only NMR provides the data of such degree of consistency which enables the acquisition stability over long period of time and cross-laboratory comparison.

To sum up, metabolomics is an attractive methodology for clinical research as it is the most accurate reflection of the actual physiological and biochemical state of the organism. The dynamic and highly “individualized” nature of the metabolome is a strong indication that it could provide the means to make personalized medicine go all the way from an “elusive dream” [11], via “proof-of-principle”, to real application.

References

1. *Malcolm H. Levitt*. Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance. Wiley Press, 2007.
2. *Garrod A.E.* // The Lancet. 1902. No. 160. P. 1616–1620.
3. *Williams R.J., Berry L.J., Beerstecher E.* // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 1949. No. 35. P. 265–271.
4. *Assfalg M., Bertini I., Colangiuli D., Luchinat C., Schafer H., Schutz B., Spraul M.* // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2008. No. 105. P. 1420–1424.

5. Bernini P., Bertini I., Luchinat C., Nepi S., Saccenti E., Schafer H., Schutz B., Spraul M., Tenori L. // *J. Proteome Res.* 2009.
6. van der Greef J., Smilde A. // *J. of Chemometrics.* 2005. No. 19. P. 376–386.
7. Glass L., Mackey M.C. *From clocks to chaos : the rhythms of life.* Princeton, NJ : Princeton University Press, 1988.
8. Jansen J.J., Hoefsloot H.C.J., van der Greef J., Timmerman M.E., Smilde A.K. // *Analytica Chimica Acta.* 2005. No. 530. P. 173–183.
9. Westerhuis J.A., van Velzen E.J.J., Hoefsloot H.C.J., Smilde A.K. // *Metabolomics.* 2010. No. 6. P. 119–128.
10. Nevedomskaya E., Mayboroda O.A., Deelder A.M. // *Mol. BioSyst.* 2011. No. 7. P. 3214–3222.
11. Lesko L.J. // *Clinical Pharmacology & Therapeutics.* 2007. No. 81. P. 807–816.

Mayboroda Oleg A., Center for Proteomics and Metabolomics, Leiden University Medical Center (Leiden, The Netherlands); Department of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: O.A.Mayboroda@lumc.nl

Nevedomskaya Ekaterina, Department of Molecular Pathology, The Netherlands Cancer Institute (Amsterdam, The Netherlands). E-mail: O.A.Mayboroda@lumc.nl

DOI: 10.17223/24135542/1/9

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ

УДК 54.126 + 54.32

DOI: 10.17223/24135542/1/10

А.В. Яркова, А.А. Шкарин, А.Л. Зиновьев, В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет (Томск, Россия)

Синтез лактида в инертной среде

Исследован синтез лактида из олигомера молочной кислоты, который в дальнейшем полимеризуют с раскрытием цикла в полилактид, используемый для изготовления различных биосовместимых резорбируемых медицинских изделий. Исследовано влияние газовой среды (аргон, азот, воздух) и способа подачи газа на выход лактида, получаемого из олигомера молочной кислоты в присутствии катализатора (ZnO). Установлено, что в присутствии инертной среды выход лактида увеличивается. Еще больший выход и чистота лактида-сырца достигается при барботаже газа через расплав олигомера.

Ключевые слова: биорезорбируемые полимеры; молочная кислота; олигомер молочной кислоты; лактид; синтез лактида; инертная среда.

В последние десятилетия активно ведутся работы по созданию производств различных биоразлагаемых полимеров, которые нашли широкое применение в двух сферах жизнедеятельности человека – это охрана окружающей среды (производство упаковочных материалов, тары, одноразовой посуды и других изделий) и медицина [1–3]. Полимерные материалы с заданными свойствами на основе молочной, а также других оксикислот широко используются для изготовления медицинских изделий, применяемых в общей и реконструктивно-пластической хирургии, травматологии, ортопедии с целью восстановления жизнедеятельности органов и тканей человека. Медицинские изделия на основе биополимеров способны излечивать патологии опорно-двигательного аппарата, раны различной этиологии, болезни сердечно-сосудистой системы, способствовать скорейшему заживлению всех видов тканей после оперативного лечения, предотвращать образование послеоперационных спаек. По истечении заданного времени функционирования биоразлагаемые полимерные изделия выводятся из организма, распадаясь с образованием продуктов естественного метаболизма [4].

Самым распространенным биорезорбируемым (биоразлагаемым) полимером является полилактид, который в промышленности получают из лактида с раскрытием цикла под действием различных катализаторов [5, 6]. Лактид – циклический эфир молочной кислоты (МК), и от его качества во многом зависят физико-химические параметры получаемого полимера [7]. Лактид для производства полимеров и сополимеров можно получить следующими способами: из молочной кислоты через её олигомер; из эфиров

молочной кислоты; одностадийным газофазным каталитическим процессом дегидратации водных растворов МК [1, 2, 4, 5].

В современных условиях также важно, что большая часть молочной кислоты, из которой и получают полилактид, производится из возобновляемого сырья растительного происхождения.

Синтез лактида из водного раствора молочной кислоты в присутствии катализаторов (металлы (олово, цинк), оксиды цинка, сурьмы, алюминия, олова, соли и комплексы металлов и многие другие [4]) обычно включает следующие стадии: концентрирование водного раствора и поликонденсация МК; синтез лактида-сырца; очистка лактида; регенерация отходов.

Процесс получения лактида многостадийный и энергозатратный, что предопределяет достаточно низкий выход продукта, большие потери при очистке лактида, образование большого количества отходов. Известно, что выходы лактида нужной чистоты могут меняться только при очистке от 28 до 78% [8]. При достаточно чистом лактиде-сырце выход при перекристаллизации может достигать 70% и выше [9]. Процесс обычно осложняется протеканием процесса рацемации изомеров молочной кислоты и лактида. Поэтому для увеличения выхода лактида реакцию деполимеризации олигомера МК обычно проводят в атмосфере инертного газа [10–13].

Цель исследования – оценить влияние инертной атмосферы и способа введения газа на выход и чистоту лактида.

Экспериментальная часть

Молекулярную массу олигомеров молочной кислоты (ОМК) определяли на гель-проникающем хроматографе Agilent Technologies 1260 Infinity с рефрактометрическим детектором (колонка GPC/SEC – стирогель, длина 300 мм, внутренний диаметр 7,5 мм, скорость элюента – 1 мл/с, калибровка по стандартам полистирола известной молекулярной массы). Содержание молочной кислоты и лактида в отобранных фракциях определяли на высокоэффективном жидкостном хроматографе Young Lin ClarityYL9100, оснащённом колонкой Tracer 120 ODS-A C18 (250×4,6) мм с размером частиц 5 мкм и УФ-детектором (условия анализа: рабочая длина волны 200 нм, объём вводимой пробы 20 мкл, температура термостата колонки 25°C). Температуру плавления определяли на приборе MeltingPointM-560.

В работе использовалась 80%-ная L-молочная кислота производства PURAC (Испания). Концентрирование и получение ОМК (30 мл) проводилось на роторно-вакуумном испарителе Heidolph Hei-VAP при температуре 150°C, скорости вращения колбы 60 об./мин и разрежении 30–50 мбар. Через 1,5 ч в реакционную массу добавлялся катализатор (ZnO) в количестве 1,5% от массы олигомера МК. Общее время процесса составило 240 мин. После окончания процесса олигомеризации молочной кислоты отбиралась проба олигомера для определения его молекулярной массы.

Синтез лактида-сырца осуществляли на лабораторной установке для вакуумной перегонки с воздушным холодильником. Процесс проводился с

использованием электромагнитной мешалки IKAC-MAGHS 7, для создания и поддержания нужного значения вакуума в установке использовалась вакуумная станция Vacuubrand PC 3001 VARIO. Отбирались фракции, кипящие при температуре паров 120–180°C и при выбранном значении разрежения в интервале 5–10 мбар. Процесс деполимеризации длится 1–2,5 ч. Полученный лактид-сырец был очищен методом перекристаллизации из этилацетата [7].

Азот получали с помощью генератора азота ГА-200, который обеспечивает объемную долю азота не менее 99,6% об., а примеси содержат кислород (до 0,4%), аргон, неон, гелий. Аргон использовали из стандартных баллонов (ТУ 6-21-12-94).

Результаты и их обсуждение

Стадии концентрирования МК и получения олигомера МК обычно протекают достаточно гладко и с хорошим выходом [6].

Синтез лактида из ОМК осложняется высокой температурой, использованием вакуума и совмещением химической реакции с дистилляцией. Наличие кислорода над реакционной массой обычно приводит к уменьшению выхода лактида и получению более грязного продукта.

Поэтому для решения поставленной задачи синтез олигомера молочной кислоты и лактида-сырца проводили без инертной среды (воздух) и в инертной среде азота и аргона.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные синтеза лактида-сырца из олигомера молочной кислоты в присутствии азота, аргона и его очистки.

Т а б л и ц а 1

Результаты синтеза лактида-сырца и его очистки

Газовая среда	Лактид-сырец		Лактид-сырец после перекристаллизации	
	w, %	T _{пл} , °C	w ₁ , %	T _{пл.1} , °C
Атмосфера	62–65	88	28	90
Аргон	67–70	91	35	93
Азот	72–74	86	41	91

Примечание. w – выход лактида-сырца, %; T_{пл} – температура плавления лактида-сырца, °C; w₁ – выход лактида после первой перекристаллизации, %; T_{пл.1} – температура плавления лактида после первой перекристаллизации, °C.

Из табл. 1 видно, что использование в качестве инертной атмосферы азота и аргона приводит к увеличению выхода и чистоты лактида-сырца. Чистоту лактида сырца в данном случае оценивали по температуре плавления.

Термическая деполимеризация ОМК в лактид протекает при высокой температуре и в достаточно вязкой среде, что существенно осложняет условия тепломассопереноса в реакционной массе и приводит к уменьше-

нию выхода лактида. Для решения этой проблемы ранее было предложено барботировать инертный газ или пары парафинов через расплав ОМК в присутствии соединений олова как при нормальном, так и при пониженном давлении [10–13]. В качестве такого газообразного вещества обычно используют азот из-за его инертности и легкой доступности. Хотя, кроме этих газов, рекомендовано использовать также оксиды углерода, ацетон, толуол и парафины [10, 12].

Для оценки эффективности барботажа инертного газа был получен ОМК, который далее был разделен на три равные части, использованные для синтеза лактида-сырца (без инертной среды, в инертной среде азота и при барботаже азотом реакционной массы) при пониженном давлении с оценкой доли фракций, получаемых при синтезе и отгонке лактида-сырца по ранее описанной методике [7] (табл. 2). Молекулярная масса олигомера МК, приведённого в табл. 2, была определена на гель-проникающем хроматографе и равна 448 г/моль.

Таблица 2
Данные по синтезу лактида-сырца в различных газовых средах

Параметр	Без инертной среды			Инертная среда – азот			Барботажа азотом		
Температура паров фракции, °С	До 120	120–150	150–170	До 120	120–150	150–170	До 120	120–150	150–170
Вес фракции, г	8,0	11,8	4,4	12,9	11,6	–	11,4	15,2	2,6
Выходы фракций, %	33	49	18	53	47		39	52	9
Т _{пл} сырца, °С	Олигомер	87–92	85–100	79–85	87–88	–	79–81	90–93	81–90
Содержание МК в лактиде-сырце, % масс.	26,0	4,4	14,8	67,1	13,2	–	88,0	10,7	13,5
Вес фракции после очистки, г		2,7			7,1			11,1	

Надо отметить, что во всех этих случаях дистилляции продуктов каталитической деполимеризации ОМК отсутствует последовательность отгонки веществ по температурам кипения при данном значении вакуума.

Например, L – молочная кислота имеет температуру кипения 82°C at 0,1 мм рт. ст. и 122°C at 14 мм рт. ст. [14]. У мезолактида в вакууме от 6 до 80 мбар температуры кипения на 10–20°C меньше, чем у D, L-лактида и других изомеров МК [15]. А низшие линейные олигомеры МК имеют более высокую температуру кипения по сравнению с лактидом. Тем не менее молочная кислота присутствует в значительных количествах во всех отбираемых фракциях. Это связано, вероятно, с тем, что при получении лактида параллельно протекают два процесса: химическая реакция каталитиче-

ской деполимеризации ОМК и физический процесс дистилляции продуктов реакции, причем оба процесса протекают при высокой температуре. Высокая температура реакционной массы существенно осложняет процесс дистилляции. Полученные данные свидетельствуют, что лимитирующей стадией общего процесса является химическая реакция. Реакция деполимеризации ОМК, вероятно, протекает также по последовательно- параллельным маршрутам, так как при последовательном маршруте обычно наблюдаются максимумы выхода промежуточных веществ и продуктов во времени. По этой причине, вероятно, молочная кислота присутствует во всех фракциях дистилляции в ощутимых количествах. Таким образом, одновременное совмещение реакции получения лактида и дистилляции продуктов реакции не является эффективным процессом с точки зрения процессов разделения веществ.

Барботирование азота через вязкую реакционную массу расплава ОМК позволяет частично решить проблему перемешивания и своевременного удаления образующегося лактида и побочных продуктов из зоны реакции, что ощутимо увеличивает выход и чистоту получаемого продукта, как видно из данных, приведенных в табл. 2.

Заключение

Показано, что использование инертной среды (азот, аргон) увеличивает выход и чистоту лактида-сырца. Барботаж инертного газа через расплав олигомера молочной кислоты приводит к существенному увеличению выхода лактида и его чистоты.

Литература

1. Фомин В.А., Гузеев В.В. // Пластические массы. 2001. № 2. С. 42.
2. Bastioli C. Handbook of Biodegradable Polymers. Rapra Technology Limited, 2005. P. 549.
3. Полимеры в биологии и медицине / под ред. М. Дженкинса ; пер. О.И. Киселёва. М. : Научный мир, 2011. P. 256.
4. Dumitriu Ed.S. M. Dekker Polymeric biomaterials. Inc. 2002. P. 1183.
5. Auras R. et. al. Poly (lactic acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. John Wiley & Sons, 2010. P. 499.
6. Garlotta I D.A. // Journal of Polymers and the Environment. 2001. Vol. 9, No. 2. P. 63–84.
7. Яркова А.В., Новиков В.Т., Шкарин А.А., Похарукова Ю.Е. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, вып. 11. С. 66–68.
8. Zhang H., Ruan J., Zhou Z. // J. Cent. South. Univ. Technol. 2005. Vol. 12, No. 3. P. 246–250.
9. Patent EP0657447B1. Method for purification of lactide / Yamaguchi Yoshiaki, Arimura Tomohiro. 27.08.1997.
10. Patent 5023349 AUS. Continuous process for rapid conversion of oligomers to cyclic esters / Kamlesh K. Bhatia. Заявлено 8.05.1990; опубл. 11.06.1991.
11. Patent 5091544 A US. Process for rapid conversion of oligomers to cyclic esters / Kamlesh K. Bhatia. Заявлено 21.09.1990; опубл. 25.02.1992.

12. Способ получения лактида : пат. 2301230 Рос. Федерация / В.Ф. Швец, Р.А. Козловский, С.В. Счастливая, Е.С. Варламова, М.Г. Макаров, Д.В. Староверов, Ю.П. Сучков. Заявлено 10.09.2006; опубл. 20.06.2007.
13. Patent 0531458 B1 EP. Process for the rapid production of cyclic esters / Kamlesh Kumar Bhatia. Заявлено 30.04.1991; опубл. 13.08.1997.
14. Narayanan N., Roychoudhury P.K., Srivastava A. // Electronic Journal of Biotechnology. 2004. Vol. 7, No. 2. P. 167–179.
15. Patent US 4983745. Meso-lactide, Processes for preparing it and polymers and copolymers produced there from / Muller M., Hess J., Schnell W-G. 08.01.1991.

Авторский коллектив:

Яркова Анна Викторовна, аспирант кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Томского политехнического университета (Томск, Россия).

E-mail: yarkovanna@yandex.ru

Шкарин Александр Александрович, студент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Томского политехнического университета (Томск, Россия).

E-mail: sanya.sh.nu@yandex.ru

Зиновьев Алексей Леонидович, магистрант кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Томского политехнического университета (Томск, Россия).

E-mail: AlexZin1243@gmail.com

Новиков Виктор Тимофеевич, канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Томского политехнического университета (Томск, Россия).

E-mail: vikt46@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 1, 65-71. DOI: 10.17223/24135542/1/10

***A.V. Yarkova, A.A. Shkarin, A.L. Zinoviev, V.T. Novikov**

Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)

*E-mail: yarkovanna@yandex.ru

THE LACTID SYNTHESIS IN THE INERT ATMOSPHERE

The process of L-lactide production was investigated. L-Lactide through the ring-opening polymerization gives polylactide used for processing of various biocompatible absorbable medical products and environmental packaging.

Lactide synthesis includes the following stages: concentrating the lactic acid (LA); LA polycondensation in the presence of ZnO catalyst; raw-lactide synthesis; lactide purification, waste disposal.

To increase the lactide yield the reaction of lactide obtaining is usually carried out in an inert gas atmosphere. Therefore, it was interesting to assess the impact of the inert medium and gas injection method on the lactide yield and purity.

The stages of 30 ml LA PURAC concentration and LA oligomer obtain were combined and carried out on the rotary vacuum evaporator Heidolph Hei-VAP. The process was conducted at a temperature of 150°C, flask rotational speed on the rotary vacuum evaporator 60 rpm, and vacuum of 30–50 mbar. The process time was 240 minutes.

The molecular weight of the LA oligomer was determined in a chloroform solution using gel – permeation chromatography (Agilent Technologies 1260 Infinity, calibrated by polystyrene standards).

Raw-lactide synthesis was performed on a laboratory set for vacuum distillation under vacuum of 5–10 mbar. The process was carried out using an air condenser, electromagnetic stirrer IKAC-MAGHS 7 and vacuum station Vacuubrand PC 3001 VARIO. The fractions boiling at a vapor temperature of 100–180°C were sampled. Depolymerization process lasted 1–2,5 hours. LA oligomer and raw-lactide obtaining

was conducted under the following conditions: with no inert medium (air), in an inert atmosphere of nitrogen or argon, and also under reaction mixture bubbling with an inert gas.

Raw-lactide obtained from the LA was purified by recrystallization from dried ethyl acetate.

Nitrogen was prepared by the nitrogen generator NG-200, which provides a volume fraction of nitrogen not less than 99.6% of volume. Impurities contain oxygen (0.4%), argon, neon and helium. Argon was used from cylinders (TU 6-21-12-94).

Analysis of the feedstock and product identification was carried out by differential thermal analysis (2n/DSC/DTA), high performance liquid chromatography (Young Lin Clarity YL9100 chromatography), melting temperature (Melting Point M-560) and infrared-spectroscopy (IR-Fourier spectrometer Nicolet 5700).

To solve the objected problem it LA oligomer was obtained by described method in a nitrogen atmosphere. Oligomer was divided into three equal parts, used for the raw-lactide synthesis (without an inert medium, in an inert atmosphere of nitrogen and while bubbling the reaction mass with nitrogen) under reduced pressure with the qualitative and quantitative evaluation of the obtained fractions.

It was shown that the use of an inert environment (nitrogen, argon) increases the raw-lactide purity and raw-lactide yield on 5–8%. Bubbling the inert gas through the LA oligomer melt leads to a substantial increase in the raw-lactide yield and purity.

Keywords: *biodegradable polymer; lactic acid; lactic acid oligomer; lactide; synthesis of lactide; inert medium.*

ПОЛЕЗНАЯ ИНФОРМАЦИЯ И МЕРОПРИЯТИЯ

DOI: 10.17223/24135542/1/11

Центр превосходства – Центр исследований в области материалов и технологий

В 2015 г. в Томском государственном университете открыт Центр превосходства – Центр исследований в области материалов и технологий. Председателем Совета Центра является академик В.Н. Пармон. Директором Центра является доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии ТГУ И.А. Курзина.

Целью создания Центра является обеспечение мирового уровня образовательной и научной деятельности Томского государственного университета в области технологий получения новых функциональных и конструкционных материалов, их изучения совместно с ведущими научными организациями и сетевыми научными объединениями с привлечением к руководству ключевых иностранных и российских ученых.

В основные задачи Центра входят подготовка кадров на базе химического, физического и физико-технических факультетов ТГУ для функционирования и развития инновационной инфраструктуры университета; организация и сопровождение международных сетевых исследовательских проектов совместно с ведущими зарубежными и российскими университетами и научными организациями, в том числе под руководством приглашенных ученых, а также координация издания научного журнала ТГУ «Вестник ТГУ. Химия» и освещение ключевых результатов научной и образовательной деятельности центра.

В рамках Центра предполагается проведение научных исследований по тематике Центра с учетом приоритетных международных и российских направлений фундаментальных и прикладных исследований, результатов отраслевых прогнозов научно-технологического развития.

**Centre of excellence – Centre of research in the field
of materials and technologies**

In 2015 a new Centre – «Centre of research in the field of materials and technologies» was opened in Tomsk State University. The Chairman of the Council is academician V.N. Parmon.

The aim of creation and activity of the Centre is provision of the world level of the educational and research activity of Tomsk State University in the field of technologies of new functional and constructive materials obtainment, its research jointly with the leading research organizations and network research consortiums involving into the leadership the key foreign and Russian scientists.

The main tasks of the Centre are training of specialists on the base of Chemical, Physics and Physics-Technical faculties of TSU for functioning and development of the university innovation infrastructure; organization and support of international network research projects jointly with the leading Russian and foreign universities and research organizations, including projects, supervised by invited scientists.

The Centre is supposed to conduct researches in its subject areas including the priority international and Russian areas of fundamental and applied researches, taking into account results of industry sector forecasts of scientific-technological development.



**Томский региональный центр
коллективного пользования
Томского государственного университета**

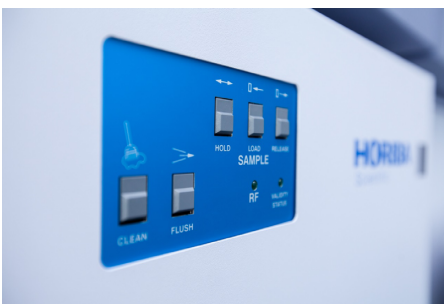
Томский региональный центр коллективного пользования (ТРЦКП) создан в 2006 г. как ведущая экспертная площадка России. Он обладает уникальной материально-технической базой и привлекает к работе высококлассных специалистов для оказания высококачественных исследовательских услуг по следующим направлениям:

- **материаловедение;**
- **высокопроизводительные вычисления на кластере;**
- **геология;**
- **исследование ионосферы;**
- **микробиология;**
- **нанобезопасность;**
- **радиоизмерения;**
- **физико-химический анализ.**

Специалисты ТРЦКП имеют высокую квалификацию по проведению нестандартных видов исследования и анализа различных веществ и материалов, занимаются разработкой и стандартизацией методик (методов) измерений, имеют большой опыт по оценке биобезопасности материалов и т.д.

Компании и научные коллективы могут провести испытания образцов веществ и материалов в ТРЦКП. Подробную информацию об услугах можно узнать на сайте: <http://ckp.tsu.ru>

Помимо научно-исследовательской работы в ТРЦКП организована образовательная деятельность с использованием современных исследовательских комплексов, отвечающих мировым стандартам по техническим и эксплуатационным характеристикам приборного парка. Организованы курсы повышения квалификации операторов оборудования по заявкам предприятий. По итогам обучения выдаются удостоверения государственного образца или сертификат оператора оборудования.





Tomsk common use center National Research Tomsk State University

Tomsk common use center was established in 2006.

Tomsk common use center (TCUC) is the leading expert platform in Russia, has a unique material and technical base and enlists the services of highly skilled professionals.

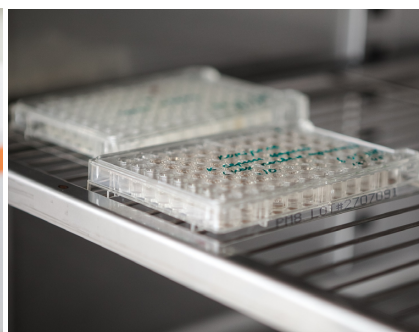
On the basis of the TCUC the research is carried out and services are provided in the following directions:

- materials science;
- high-performance cluster computations;
- geology;
- ionosphere studies;
- microbiology;
- nano-safety;
- radio metering;
- physical-chemical analysis.

Specialists at the TCUC have outstanding professional skills in substandard methods to investigate and analyze various materials, practice in development and standardizing measurement procedure.

Anyone can do the order <http://ckp.tsu.ru>

In parallel the research activity, Tomsk common use center realize educative action and professional courses. You can upgrade you specialist skills in Tomsk common use center.



DOI: 10.17223/24135542/1/13

**5-я Международная научная конференция
«Новые оперативные технологии»,
посвященная памяти великого ученого
и хирурга И.Д. Кирпатовского**

www.newot.org



29–30 сентября 2015 г. Национальный исследовательский Томский государственный университет совместно с Российским университетом дружбы народов, Департаментом здравоохранения Администрации Томской области, Автономной некоммерческой организацией «Научно-исследовательский институт микрохирургии» (АНО «НИИ микрохирургии») и некоммерческим партнерством «Технологическая платформа «Медицина будущего» проводят 5-ю Международную совместную научную конференцию «Новые оперативные технологии», посвященную памяти великого ученого и хирурга И.Д. Кирпатовского.

Впервые научная конференция «Новые оперативные технологии» была проведена в Москве в 2002 г. по инициативе члена-корреспондента РАМН, профессора РУДН И.Д. Кирпатовского. Все последующие конференции при поддержке профессора И.Д. Кирпатовского проходили в г. Томске.

В рамках конференции планируется обсудить результаты междисциплинарных научных исследований, создание новых технологий и их применение по следующим направлениям: будущее медицины, роботхирургия и интеллектуальные медицинские системы, пластическая и реконструктивная хирургия, регенерационная медицина и восстановительная хирургия, эндоскопическая хирургия; трансплантационная хирургия, хирургическая андрология. Все эти направления во многом зависят от развития фундаментальных основ новых передовых технологий в области создания новых материалов и медицинских изделий, медицинской визуализации, прикладной робототехники, тканевой инженерии. Конференция планируется как дискуссионная площадка для представителей практической медицины и ученых, специализирующихся в области фундаментальных и прикладных биомедицинских исследований.

**5-th International Scientific Conference
«New Operational Technologies» dedicated to the memory
of the great Russian scientist and surgeon Igor D. Kirpatovskii**

www.newot.org

September 29–30, 2015. Tomsk (Russia). In 2015, the 5th International Scientific Conference «New Operational Technologies» dedicated to the memory of the great Russian scientist and surgeon Igor D. Kirpatovskii will be organized by National Research Tomsk State University (Tomsk), People's Friendship University of Russia (Moscow), Department of Health of the Administration of Tomsk Region, Non-profit organization «Scientific Research Institute of Microsurgery» (Tomsk), Non-profit partnership «Technology Platform «Medicine of the Future» (Tomsk). In 2002 in Moscow, professor Igor D. Kirpatovskii *initiated* the tradition of organizing annual *scientific conferences* «New operational technologies». The following ones were supported by the professor and held in Tomsk. *The conference will provide a focused discussion* on the results of interdisciplinary research, the creation of new technologies and their application in the following areas:

- The Future of Medicine; Robotic Surgery and Intelligent Medical Systems;
- Plastic and Reconstructive Surgery; Regenerative Medicine and Reconstructive Surgery;
- Endoscopic surgery; Transplant Surgery; Surgical Andrology.

Научное и аналитическое оборудование для лабораторий



Элементный анализ

- Атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно связанной плазмой
- Масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой
- Атомно-абсорбционные спектрометры
- Оборудование для пробоподготовки



Термический анализ и реология

- Дифференциальные сканирующие калориметры
- Термогравиметрические анализаторы
- Термомеханические и динамические анализаторы
- Микрокалориметры
- Анализаторы теплофизических параметров
- Реометры

Молекулярный анализ



- ИК-Фурье спектрометры и ИК микроскопы
- КР спектрометры и микроскопы
- Фурье-БИК анализаторы
- УФ./ Вид спектрофотометры
- Настольные ЯМР спектрометры
- БИК анализаторы



Исследование поверхности и наноструктур

- Рентгеновские фотоэлектронные спектрометры
- Атомно-силовые микроскопы
- Оптические и стилусные профилометры
- Нано-ИК и нанотермоанализаторы

• ПОСТАВКА ОБОРУДОВАНИЯ • МЕТОДИЧЕСКАЯ ПОДДЕРЖКА • СЕРВИСНОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ

Россия:
г. Москва (495) 232-4225
г. Екатеринбург (343) 217-9739
г. Новосибирск (383) 335-9635
г. Красноярск (391) 258-0923
г. Хабаровск (4212) 50-1885

Украина: г. Киев (044) 230-2373
г. Донецк (050) 347-8910
Беларусь: г. Минск (29) 650-5657
Центральная Азия: г. Астана (7172) 53-9235, 53-9296
г. Алматы (727) 255-8626, 255-8649
Азербайджан: г. Баку (994 12) 489-5079

info@intertech-corp.ru

www.intertech-corp.ru

Оборудование для термического анализа



Дифференциальные сканирующие калориметры

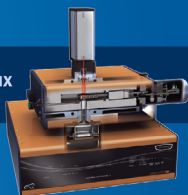
Регистрация тепловых эффектов: температуры стеклования, кристаллизации, плавления, полиморфных превращений, определение термостабильности и т.д.

Приборы для механического анализа (ТМА и ДМА)

Различные режимы деформации: сжатие, растяжение, изгиб по двум и трем точкам, пенетрация, сдвиг, сжатие в жидкости, растяжение в жидкости и т.д.



Анализаторы теплофизических параметров



Анализаторы для определения тепло- и температуропроводности жидких и твердых материалов, определения ТКЛР, исследования свойств, контроля технологических процессов и качества материалов

Термогравиметрические и синхронные термоанализаторы



Современные анализаторы, отличающиеся высокой степенью автоматизации, гибкостью настройки эксперимента и простотой обращения

TA Instruments - мировой лидер в производстве оборудования для термического анализа



• ПОСТАВКА ОБОРУДОВАНИЯ • МЕТОДИЧЕСКАЯ ПОДДЕРЖКА • СЕРВИСНОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ

Россия:
г. Москва (495) 232-4225
г. Екатеринбург (343) 217-9739
г. Новосибирск (383) 335-9635
г. Красноярск (391) 258-0823
г. Хабаровск (4212) 50-1885

Украина: г. Киев (044) 230-2373
г. Донецк (050) 347-8910
Беларусь: г. Минск (29) 650-5657
Центральная Азия: г. Астана (7172) 53-9235, 53-9206
г. Алматы (727) 255-8626, 255-8649
Азербайджан: г. Баку (994 12) 489-5079

info@intertech-corp.ru

www.intertech-corp.ru