

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2016

№ 4 (6)

Томский государственный университет
2016

Учредитель – Томский государственный университет

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа СО РАН, Новосибирск).

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

К.В. Алексеев – 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); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Сибирский физико-технический институт, Томск); **Л.Н. Мишенина** (Томский государственный университет, Томск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Л.К. Алтунина (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, 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** (Кольский научный центр 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** (МГУ им. М.В. Ломоносова); **И.А. Курзина** (Томский государственный университет, Томск); **У. Барди** (Флорентийский университет, Италия); **Д.Ю. Мурзин** (Академия Або, г. Турку, Финляндия); **Ю. Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадете Сантос-Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды в Лионе, Франция); **Лотар Найрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия).

Адрес издателя и редакции: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Томский государственный университет, химический факультет.

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор К.В. Полькина; корректор Н.А. Афанасьева; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет К.В. Полькиной; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 09.12.2016. Формат 70х108^{1/16}. Усл. печ. л. 6,3. Тираж 250 экз. Заказ № 2269.

Цена свободная. Дата выхода в свет 28.02.2017.

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, Novosibirsk).

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. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, 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); **Y.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk).

EDITORIAL BOARD

L.K. Altunina (Institute of petroleum chemistry, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, 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** (Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Moscow); **I.A. Kurzina** (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **D.Yu. Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany)

PUBLISHER:

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

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

Passed for printing 09.12.2016. Format 70x108¹/₁₆. Conventional printed sheets 6,3. Circulation – 250 copies. Order N 2269.

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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

Абрамова П.В., Коршунов А.В., Лотков А.И., Кашин О.А. Влияние объемной структуры никелида титана и состава его поверхностного слоя на особенности окисления при нагревании в воздухе	7
Лямина Г.В., Зыкова Ю.А., Князева Е.П. Применение полимерного геля как модельной среды для оценки коррозионной устойчивости металлов	22

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Сорокин И.А., Слепченко Г.Б., Нехорошев С.В. Контроль компонентов продуктов огнестрельного выстрела методом инверсионной вольтамперометрии	31
--	----

БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сафронюк С.Л., Крамарь Т.Н., Назаренко М.В. Оценка влияния заместителей в гетерофункциональных производных 1,2,4-триазинохиназолинтоиуксусной кислоты на биолюминесценцию бактерий	39
--	----

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Утяганова В.Р., Фуфаева М.С., Манжай В.Н. Изучение реологических свойств трехкомпонентных криогелей	50
Бакибаев А.А., Мальков В.С., Ляпунова М.В. Технологический способ получения и выделения фенойтиазина	60
Белянинова Т.В., Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н. Золь-гель синтез алюмината кальция с использованием различных полимеризующих агентов	65

CONTENTS

PHYSICO-CHEMICAL REGULARITIES OF PROCESSES, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOUNDS

Abramova P.V., Korshunov A.V., Lotkov A.I., Kashin O.A. Influence of nitinol bulk structure and its surface layer composition on the regularities of oxidation during heating in air	7
Lyamina G.V., Zykova Yu.A., Knyazeva E.P. Polymer gel as a model to evaluate the corrosion protection of metals' stability	22

THEORETICAL AND APPLIED PROBLEMS ANALYTICAL CHEMISTRY

Sorokin I.A., Slepchenko G.B., Nekhoroshev S.V. Component control gunshot wound products by stripping voltammetry	31
--	----

BIOCHEMICAL ASPECTS OF SOLID-PHASE COMBINATIONS

Safronyu S.L., Kramar T.N., Nazarenko M.V. The influence of substituents in the heterofunctional derivatives of 1,2,4-triazinohinazolin thioacetic acid on bioluminescent bacteria	39
---	----

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Fufaeva M. S., Manzhay V.N., Utyaganova V.R. The rheological properties of ternary cryogels	50
Lyapunova M.V., Malkov V.S., Bakibaev Abdigali A. The technological process for the preparation and isolation of phenothiazine	60
Belyaninova T.V., Selyunina L.A., Mishenina L.N. The sol-gel synthesis of calcium aluminate using various polymerizing agents	65

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.ru

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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.82:546.74:54-19:546.28:66.088

DOI: 10.17223/24135542/6/1

П.В. Абрамова¹, А.В. Коршунов¹, А.И. Лотков², О.А. Кашин²

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(г. Томск, Россия)*

² *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск, Россия)*

Влияние объемной структуры никелида титана и состава его поверхностного слоя на особенности окисления при нагревании в воздухе

Исследовано влияние состава и структуры поверхностного слоя никелида титана на процесс окисления при нагревании в воздухе. Показано, что переход никелида титана от крупнозернистой ($d_{ср} = 20\text{--}40$ мкм) к субмикроструктурной ($d_{ср} = 0,6$ мкм) структуре приводит к повышению термической стойкости к окислению вследствие формирования более плотного оксидного слоя, усиливающего диффузионные ограничения процесса. Установлено, что модифицирование поверхности никелида титана кремнием приводит к повышению жаростойкости образца в области температур ниже 500°C . При более высоких температурах происходят отслаивание и растрескивание кремнийсодержащего слоя, сопровождающееся значительным увеличением доли никеля в поверхностном слое.

Ключевые слова: никелид титана; крупнозернистая и субмикроструктурная структура; модифицирование кремнием; окисление.

Введение

Наноструктурирование металлических материалов приводит к существенному улучшению их физико-механических характеристик (микротвердости, пределов прочности и текучести) по сравнению с крупнозернистыми материалами [1–3].

Изделия из сплавов на основе никелида титана TiNi находят широкое применение в машиностроении, медицине за счет таких свойств, как память формы, циклическая долговечность, высокая коррозионная стойкость и биохимическая стабильность [4, 5]. Наноструктурирование TiNi с использованием интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяет повысить пределы прочности и текучести с сохранением пластичности по сравнению с крупнозернистой (КЗ) структурой. Сплав с субмикроструктурной (СМК) структурой используется для производства медицинских изделий (клипсы, муфты). Температурный интервал сохранения СМК структуры, полученной при ИПД, составляет $350\text{--}450^\circ\text{C}$ [6].

При эксплуатации изделий из TiNi при повышенных температурах происходит окисление сплава, в результате которого состав и структура поверхностных слоев могут существенно изменяться. В работе [7] показано, что процесс окисления КЗ TiNi в условиях изотермического нагрева в кислороде при температуре 450°C протекает в соответствии с логарифмическим законом, толщина слоя окислы, сформировавшейся в течение 4 ч и состоящей из TiO₂, составляет порядка 185 нм. При повышении температуры окисления до 550–750°C кинетическое уравнение процесса меняется на параболическую зависимость [8]. По различным оценкам, энергия активации процесса окисления составляет 133 [7], 226 [8] или 250 кДж/моль [9]. При этих условиях лимитирующей стадией процесса является диффузия катионов титана в формирующийся поверхностный оксидный слой.

Сведения о составе оксидного слоя в различных источниках не согласуются между собой. Продуктом окисления TiNi в широком интервале температур является преимущественно TiO₂ [10]. В работе [11] показано, что при температуре 450°C поверхностный и средний слои окислы состоят из TiO₂. Под слоем рутила находится слой, содержащий большую долю никеля. В интервале температур 500–600°C на поверхности TiNi формируется никельсодержащий слой [12]. В работах [7, 8, 13] установлено, что при окислении в интервале температур 550–750°C на поверхности сплава формируется многослойная окисла, наружный слой которой состоит из рутила TiO₂, промежуточный слой представляет собой смесь TiO₂ и твердого раствора Ni(Ti), внутренний – тонкий слой интерметаллида TiNi₃. Согласно данным авторов [8, 9, 14–16] средний слой окислы состоит из смеси TiO₂ и NiTiO₃. Повышение температуры от 400 до 800°C приводит к существенному снижению доли никеля в приповерхностных слоях [15, 16].

Из анализа литературных данных следует, что влияние объемной структуры пластически деформированного TiNi на параметры процесса окисления не изучено. Влияние защитных жаростойких покрытий на устойчивость поверхности сплава к окислению систематически не исследовано. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление влияния СМК структуры и присутствия защитного поверхностного кремнийсодержащего слоя на особенности окисления TiNi при нагревании в воздухе.

Экспериментальная часть

Материалы и методы исследования. В работе использовали никелид титана Ti_{49,2}Ni_{50,8} (далее TiNi) и низколегированный сплав Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7} (далее TiNi–Fe) технической чистоты с крупнозернистой структурой. Примесь Fe вводится в сплав для повышения стабильности объемной мелкозернистой структуры, которая формируется в условиях пластической деформации. Заготовки исследуемых сплавов TiNi и TiNi–Fe получали методом ротационнойковки при 950°C в виде стержней диаметром 25 мм и длиной 140 мм. Из стержней при температуре 800°C проковывали квадратные прутки 16×16 мм², далее производили отжиг при 500°C в течение

3 ч. Для получения субмикроструктурной (СМК) структуры прутки TiNi и TiNi-Fe подвергали равноканальному угловому прессованию (РКУП) с углом 90° и числом проходов 1–3.

В качестве материала для создания защитных поверхностных слоев на TiNi выбран кремний, на основе которого можно получать как сплошные Si-покрытия, так и слои твердых растворов и соединений с компонентами сплава. Модифицирование поверхности КЗ образцов TiNi кремнием осуществляли двумя способами: ионно-лучевой и плазменно-иммерсионной ионной имплантацией (ПИИМ) [17]. Перед обработкой пучками ионов кремния поверхность образцов пластинчатой формы ($1 \times 10 \times 50$ мм) подвергали дополнительной обработке: механическому шлифованию (МШ) с использованием наждачной бумаги с убывающим размером зерна, затем химическому травлению в смеси 65%-ной азотной и 50%-ной фтороводородной кислот (3:1 объёмных частей) и электролитическому полированию (ЭП) в смеси 97%-ной уксусной и 70%-ной хлорной кислот (3:1 объёмных частей) при $U = 30$ В. Удаление остатков электролита с поверхности образца проводили путем промывания в воде с использованием ультразвуковой ванны ИЛ 100-4.

Обработку поверхности TiNi в пучках ионов кремния проводили с использованием установки «ДИАНА-3» при следующих параметрах: $P \approx 10^{-4}$ Па, $U = 60$ кВ, $f = 50$ Гц, флюенс $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² [18]. Обработку поверхности в объемной кремнийсодержащей плазме проводили на установке «СПРУТ» (разработана и изготовлена в Томском государственном университете) при следующих параметрах: $P \approx 0,3\text{--}0,4$ Па, $U = 50\text{--}1000$ В; $f = 50$ кГц [19].

Определение параметров процесса окисления при нагревании в атмосфере сухого воздуха проводили методами термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА) с использованием термоанализатора SDT Q 600 в динамическом и изотермическом режимах. Навески образцов ($m_0 = 10$ мг) в порошкообразном и компактном состоянии нагревали до 1200°C , точность измерения массы образцов составляла 10 мкг. Объемная скорость потока воздуха в рабочей зоне печи $v_{\text{возд}} = 100$ мл/мин.

Состав, структуру и морфологию поверхностного слоя образцов исследовали с использованием профилометрии (New-View 5000), оптической микроскопии (Axiovert 200 MAT), Оже-спектроскопии (Шхуна-2), растровой электронной микроскопии (РЭМ, LEO EVO 50 с EDS-анализатором). Для изучения фазового состава образцов применяли метод рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD 6000).

Результаты и их обсуждение

В соответствии с данными микроскопии размеры зерен в крупнозернистом исходном состоянии сплава составляли от 20 до 40 мкм ($d_{\text{ср}} = 30$ мкм). При температурах выше 2°C крупнозернистый сплав имеет монофазную B2 структуру (упорядоченная кубическая фаза). При периодическом охла-

ждении и нагреве в интервале температур от 2 до -196°C (жидкий азот) в сплаве протекают мартенситные превращения в последовательности $\text{B2} \leftrightarrow \text{R} \leftrightarrow \text{R} + \text{B19}'$ (R и $\text{B19}'$ – мартенситные фазы с ромбоэдрической и моноклинной структурой соответственно).

В результате одного прохода РКУП в сплаве TiNi-Fe формируется неоднородная по размерам фрагментов (от 100 нм до 1–1,5 мкм) зеренно-субзеренная структура. Средний размер зёрен/субзёрен составляет 600 нм (TiNi-Fe – СМК-1, $d_{\text{ср}} = 0,6$ мкм). Микроструктура сплава после 3 проходов РКУ прессования качественно подобна микроструктуре образцов после одного прохода РКУ прессования, но отличается значительно более тонким зеренно-субзеренным строением. Максимальный размер фрагментов зеренно-субзеренной структуры не превышает 500 нм. При этом в структуре сплава появляется заметная доля фрагментов наноструктурного масштаба (размеры от 50 до 100 нм). Средний размер зёрен/субзёрен составляет 250 нм (TiNi-Fe – СМК-2, $d_{\text{ср}} = 0,25$ мкм).

Модифицирование КЗ ЭП образцов TiNi ($d_{\text{ср}} = 100$ мкм) пучками ионов кремния в условиях ионной имплантации приводит к уменьшению среднего размера зерен образца до 100 нм в поверхностном слое. В условиях обработки поверхности в объемной плазме (ПИИМ) при различных режимах получены серии образцов TiNi с покрытием из кремния толщиной до 300 нм (рис. 1, а) и без сплошного покрытия (рис. 1, б).

Обработка поверхности КЗ образца TiNi с использованием физических и физико-химических методов приводит к изменению элементного состава поверхности. Согласно данным Оже-спектроскопии для исходных образцов TiNi со свежее обрабо́танной поверхностью среднее содержание кислорода в поверхностном слое глубиной 8–10 нм уменьшается от 50 до 10 ат. %. Для ЭП образца TiNi поверхностная оксидная пленка толщиной ~20 нм представляет собой оксид титана, который близок по структуре к рутилу (TiO_2). Вследствие химического травления и ЭП происходит увеличение соотношения концентраций Ti:Ni в направлении от поверхности на глубину 80–100 нм. В поверхностном слое образца TiNi , модифицированного кремнием, происходит формирование кремнийсодержащего слоя, в котором максимальная концентрация Si достигает 30 ат. % на глубине ~30–35 нм. При этом происходит существенное уменьшение содержания Ni во внешнем слое глубиной до 20 нм. Для образца TiNi с кремниевым покрытием между покрытием и основным объёмом материала имеется переходный слой толщиной около 50 нм, в котором уменьшается концентрация кремния и возрастают концентрации никеля и титана.

Анализ ТГ-зависимостей, полученных в условиях линейного нагревания образцов в воздухе, показал, что интенсивное окисление образцов происходит в относительно узком температурном интервале $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$, стадийность прироста массы не зафиксирована (рис. 2, табл. 1).

Уменьшение размеров структурных фрагментов сплава при переходе от КЗ к СМК структуре приводит к понижению температуры начала окисления $t_{\text{но}}$ и температуры достижения максимальной скорости t_{max} , что свидетель-

ствует о понижении термической устойчивости к окислению мелкозернистых образцов. Возрастание скорости окисления сплава может быть связано со снижением диффузионных ограничений процесса как за счет влияния объемной структуры сплава, так и за счет структуры оксидного слоя.

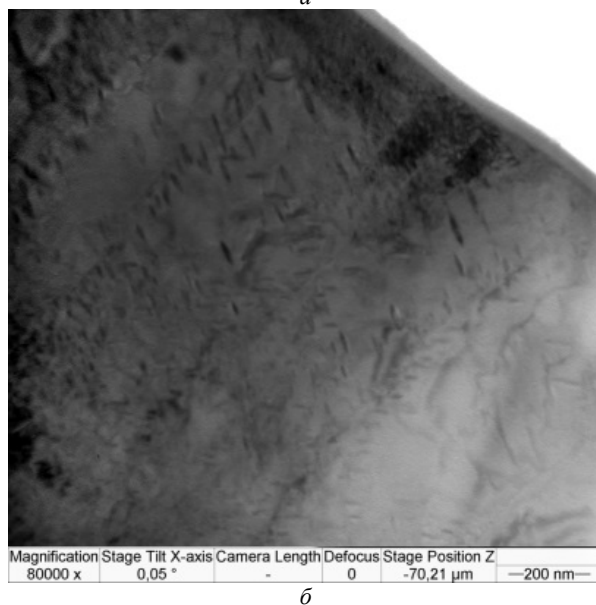
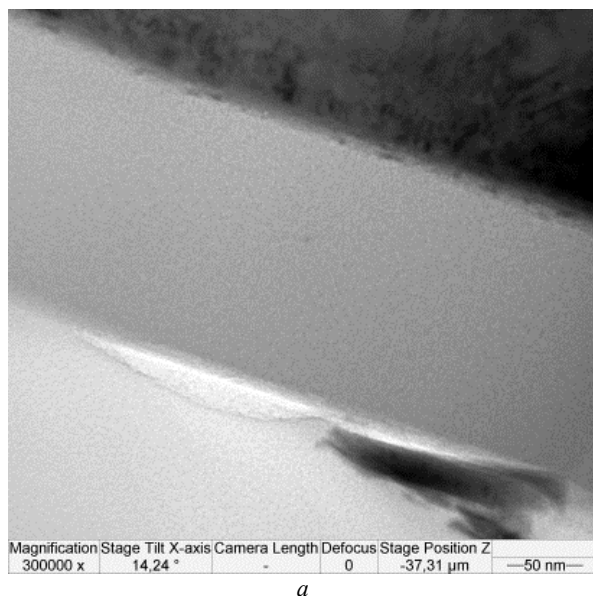


Рис. 1. Микрофотография поперечных сечений поверхностных слоев TiNi после ПИИМ: *a* – TiNi с Si-покрытием;
б – TiNi с поверхностным кремнийсодержащим слоем

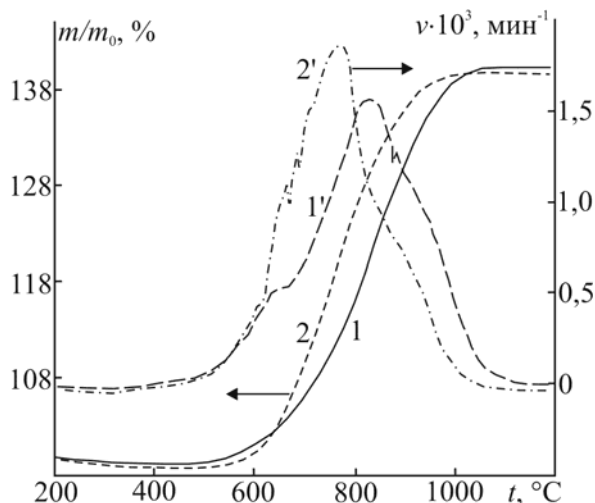


Рис. 2. ТГ- (1, 2) и ДТГ-кривые (1', 2') при линейном нагревании порошкообразных образцов TiNi (1, 1') с КЗ ($d_{\text{ср}} = 30$ мкм) и TiNi-Fe (2, 2') с СМК-1 ($d_{\text{ср}} = 0,6$ мкм) структурой в воздухе ($m_0 = 5$ мг, $\nu_t = 10$ К/мин, $\nu_{\text{возд}} = 100$ мл/мин)

Т а б л и ц а 1

Параметры процесса окисления порошкообразных образцов TiNi-Fe с различной объемной структурой при линейном нагревании в воздухе ($m_0 = 5$ мг, $\nu_t = 10$ К/мин, $\nu_{\text{возд}} = 100$ мл/мин)

Образец	Структура	$t_{\text{но}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$\nu_{\text{макс}}, \text{мин}^{-1}$	$m_{\text{макс}}/m_0, \%$
TiNiFe	КЗ	635	830	0,016	140
	СМК-2	610	765	0,018	139

Определение кинетических параметров процесса окисления образцов TiNi-Fe с КЗ и СМК структурой проводили в условиях изотермического нагревания в интервале температур 500–650°C (рис. 3, табл. 2). Анализ полученных кинетических зависимостей показал, что в интервале температур 500–550°C с уменьшением размеров зеренной структуры наблюдается увеличение скорости прироста массы: при нагревании в течение 60 мин при температуре 500°C прирост массы образцов TiNi-Fe с КЗ структурой составил 4%, а со структурой СМК-1 и СМК-2 – 4,8%.

Необходимо отметить, что в исследованном температурном интервале для образцов с КЗ и СМК-1 структурой максимальное увеличение скорости прироста массы достигается в начальный период времени (~10 мин) (рис. 3). При увеличении продолжительности изотермической выдержки до 60 мин прирост массы замедляется. Для образца с СМК-2 структурой максимальная скорость прироста массы наблюдается при нагревании в течение ~15 мин, при дальнейшей выдержке до 60 мин процесс замедляется незначительно и предел прироста массы не достигается. При температурах выше 600°C наблюдается противоположная зависимость: при 650°C при-

рост массы КЗ образца составил 17,5%, СМК-1 – 16,7%, СМК-2 – 13,8% при одинаковой продолжительности нагревания (табл. 2).

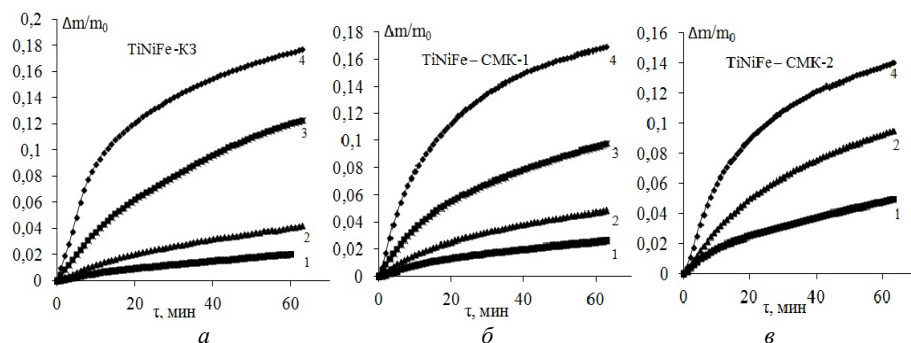


Рис. 3. Зависимости прироста массы порошкообразных образцов TiNi-Fe (а – КЗ; б – СМК-14; в – СМК-2) от времени при температурах: 1 – 500; 2 – 550; 3 – 600; 4 – 650°C ($m_0 = 10$ мг, $v_{\text{возд}} = 100$ мл/мин)

Таблица 2

Прирост массы порошкообразных образцов TiNi и TiNi-Fe с различной структурой при окислении в изотермических условиях (1 ч)

Образец	Температура, °C			
	500	550	600	650
	$\Delta m/m_0, \%$			
TiNi КЗ	2,5	4,5	11,5	12,3
TiNi-Fe КЗ	2,0	4,0	12,0	17,5
TiNi-Fe СМК-1	2,6	4,8	9,6	16,7
TiNi-Fe СМК-2	2,6	4,8	9,3	13,8

Для расчета эффективной энергии активации E_a процесса окисления строили зависимости $\ln k_n = f(1/T)$, используя экспериментальные изотермические данные. В соответствии с линеаризацией кинетических данных в координатах $(\Delta m/m_0)^2 = f(\tau)$ процесс окисления образцов TiNi-Fe независимо от размера структурных единиц в температурном интервале 500–650°C протекает в соответствии с параболическим законом окисления (диффузионный контроль процесса). Значения эффективной константы скорости k_n определяли путем аппроксимации экспериментальных данных с использованием уравнения $(\Delta m/m_0)^2 = k_n \tau$. Кинетические параметры процесса окисления образцов сплава приведены в табл. 3.

Из анализа полученных кинетических данных следует, что уменьшение среднего размера элементов зеренной структуры сплава способствует понижению скорости окисления при $t \geq 600^\circ\text{C}$, при этом эффективная энергия активации E_a процесса возрастает (табл. 3). Анализ результатов электронно-микроскопических исследований позволил установить причину снижения скорости окисления пластически деформированного образца сплава с СМК-2 структурой: уменьшение скорости прироста массы сплава

при $t > 600^\circ\text{C}$ связано с формированием морфологически однородного мелкокристаллического поверхностного оксидного слоя (рис. 4, б, в), тогда как на поверхности КЗ образца (рис. 4, а) наблюдается формирование неоднородного крупнокристаллического оксидного слоя.

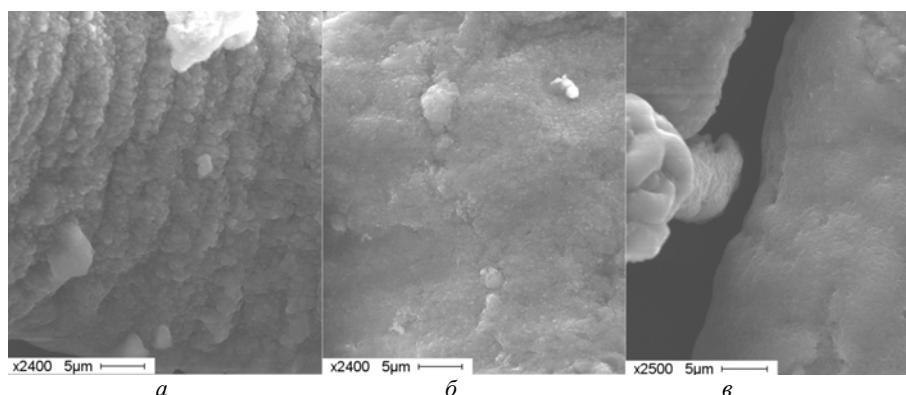


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образцов TiNi–Fe с различной объемной структурой после прокаливания в атмосфере воздуха (1 ч) при температуре 650°C : а – КЗ; б – CMK-1; в – CMK-2

Т а б л и ц а 3

Кинетические параметры процесса окисления порошкообразных образцов TiNi и TiNi–Fe в изотермических условиях ($m_0 = 10$ мг, $v_{\text{возд}} = 100$ мл/мин)

Образец	Средний размер зерен, мкм	$t, ^\circ\text{C}$				$E_a \pm 5$, кДж/моль
		500	550	600	650	
		$k_n \cdot 10^3, \text{мин}^{-1/2}$				
TiNi КЗ	100	0,01	0,04	0,1	0,3	130
TiNi–Fe КЗ	30	0,009	0,03	0,3	0,5	195
TiNi–Fe CMK-1	0,6	0,01	0,04	0,2	0,7	167
TiNi–Fe CMK-2	0.25	–	0.04	0.2	0.5	192

Образование плотного оксидного слоя приводит к увеличению диффузионных ограничений процесса окисления. В соответствии с данными рентгеноспектрального микроанализа и РФА при повышении температуры прокаливания в поверхностном оксидном слое исследуемых сплавов возрастает доля диоксида титана.

Влияние объемной структуры и способа обработки поверхности сплавов TiNi и TiNi–Fe на термическую устойчивость к окислению исследовали при изотермической выдержке образцов в интервале $300\text{--}700^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха. Исследование морфологии и состава поверхностных слоев прокаленных образцов показало, что обработанный пучками ионов кремния образец TiNi (TiNi–ИИ) при прокаливании в интервале температур $t < 500^\circ\text{C}$ более устойчив к окислению, чем электрополированный образец сплава (TiNi–ЭП) (рис. 5). Окисленная поверхность образца TiNi–ИИ морфологически

более однородна, окисленный слой имеет меньшую толщину, его локальное отслаивание при нагревании не наблюдается. Окисление электрополированного образца сопровождается формированием многочисленных участков локального отслаивания поверхностного окисленного слоя, вследствие чего его защитная функция по отношению к окислению сплава снижается.

Прокаливание при 400°C крупнозернистых и пластически деформированных образцов сплава TiNi-Fe с механически обработанной поверхностью (механическая шлифовка) сопровождается изменением морфологии поверхностного слоя сплава, увеличением степени его окисленности и существенным перераспределением элементов в поверхностном слое по сравнению с TiNi-ИИ и TiNi-ЭП (рис. 5, табл. 4).

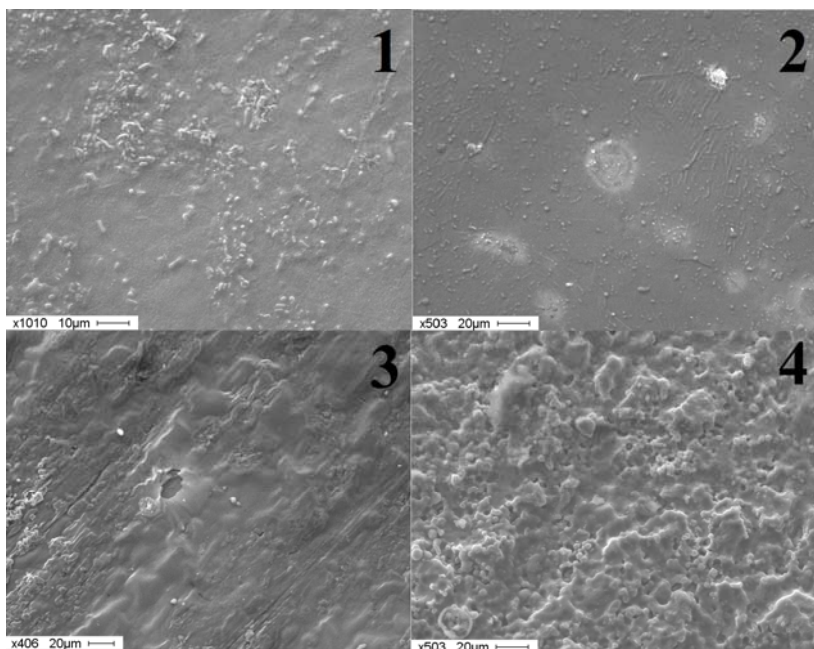


Рис. 5. Микрофотографии поверхности образцов: 1 – TiNi-ЭП; 2 – TiNi-ИИ; 3 – TiNi-Fe КЗ; 4 – TiNi-Fe СМК после прокаливания в воздухе при 400°C (1 ч)

Таблица 4

Результаты рентгеноспектрального микроанализа поверхностного слоя сплавов после прокаливания в воздухе при 400°C (1 ч)

Элемент	Образец			
	TiNi-ЭП	TiNi-ИИ	TiNi-Fe КЗ	TiNi-Fe СМК
Содержание, ат. %				
Ti	22,31	23,38	26,52	30,97
Ni	28,66	30,51	21,22	14,44
Fe	–	–	01,66	01,55
O	31,59	28,76	36,44	40,54
Si	–	00,53	–	–
N	17,44	16,82	14,17	12,80

Окисленный слой на поверхности сплава с КЗ структурой отслаивается от основного материала, подвергается растрескиванию и теряет сплошность (рис. 5, 3). На поверхности происходит относительное увеличение доли оксида и нитрида титана (табл. 4). Пластически деформированный сплав окисляется в аналогичных условиях более интенсивно (рис. 5, 4): поверхностный окисленный слой пористый, доля никеля в нем существенно понижается за счет диффузионного перераспределения элементов при прокаливании и образования на поверхности слоя оксида и нитрида титана.

Повышение температуры прокаливания TiNi до 700°C приводит к существенному повышению толщины окисленного слоя и изменению его состава (рис. 6), при этом способ модифицирования поверхности практически не влияет на термическую устойчивость образцов к окислению. Поверхностный окисленный слой толщиной до ~0,5 мкм представляет собой мелкокристаллический TiO₂ с примесью нитрида титана, никель в этом слое практически отсутствует (табл. 5).

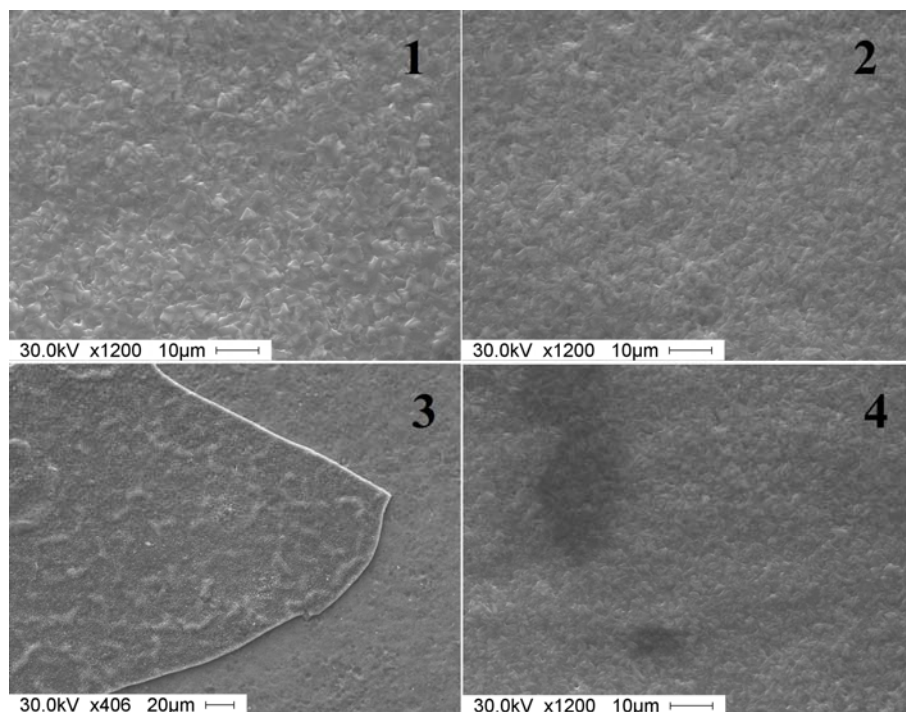


Рис. 6. Микрофотографии поверхности образцов: 1 – TiNi–ЭП; 2 – TiNi–ИИ; 3 – TiNi–ПИИМ (Si-покрытие); 4 – TiNi–ПИИМ (без Si-покрытия) после прокаливания в воздухе при 700°C (1 ч)

Формирование на поверхности сплава сплошного кремниевого покрытия значительной толщины (>300 нм) отрицательно сказывается на термической устойчивости материала к окислению (рис. 6, 3): при прокаливании

покрытие отслаивается от основного материала за счет различия коэффициентов термического расширения Si и TiNi, а также за счет деструкции поверхностного слоя вследствие окисления. В сплаве под кремниевым покрытием содержание титана существенно меньше, чем исходное стехиометрическое соотношение Ti:Ni за счет диффузии титана к поверхности раздела оксид/воздух. Под отслоившимся кремниевым покрытием поверхность сплава покрыта кавернами.

Таблица 5

Результаты рентгеноспектрального микроанализа поверхностного слоя сплавов после прокаливания в воздухе при 700°C (1 ч)

Элемент	Образец			
	TiNi-ЭП	TiNi-ИИ	TiNi-ПИИМ (Si-покрытие)	TiNi-ПИИМ (без Si-покрытия)
Содержание, ат. %				
N	18,62	19,46	27,01	18,32
O	54,37	55,80	32,55	57,12
Ti	25,67	23,79	13,01	23,68
Ni	01,31	00,95	24,35	00,62
Si	—	—	03,08	00,26

Таким образом, модифицирование поверхности TiNi кремнием с использованием методов ионно-лучевой и плазменно-иммерсионной обработки способствует повышению термической устойчивости сплава к окислению в области температур $t < 500^\circ\text{C}$, предотвращает деструкцию поверхностного слоя за счет снижения скорости диффузионного перераспределения Ti:Ni в приповерхностных слоях сплава. Преимущество использования защитных покрытий на основе Si заключается в образовании нелетучего оксида и ковалентном характере связей Si в структуре поверхностного слоя сплава, что значительно замедляет диффузионные процессы в поверхностных слоях, снижает скорость окисления и толщину окисленных слоев.

Выводы

1. Создание субмикроструктурной структуры в сплаве на основе никелида титана TiNi-Fe ($d_{\text{ср}} = 0,25 \text{ мкм}$) в условиях интенсивной пластической деформации приводит к повышению устойчивости сплава к окислению при $t \geq 600^\circ\text{C}$ по сравнению со сплавом с крупнозернистой структурой, что проявляется в уменьшении значений прироста массы образцов за счет окисления и увеличении энергии активации процесса. Замедление процесса окисления мелкозернистого сплава обусловлено формированием более плотного мелкокристаллического поверхностного оксидного слоя, усиливающего диффузионные ограничения процесса. Окисленный поверхностный слой преимущественно состоит из TiO_2 за счет увеличения скорости диффузии катионов титана к поверхности раздела оксид/воздух.

2. Формирование тонких кремнийсодержащих слоев на поверхности TiNi (ионно-лучевая и плазменно-иммерсионная обработка) с концентрацией кремния на глубине 20–80 нм до 30–50 ат. % и с максимальной концентрацией Si в приповерхностном слое глубиной 5–40 нм позволяет существенно повысить жаростойкость сплава в области температур $t < 500^{\circ}\text{C}$. Создание сплошных кремниевых покрытий толщиной до 300 нм снижает устойчивость поверхностных слоев сплава к окислению при высоких температурах за счет отслаивания и растрескивания Si-покрытия и образования неоднородных по морфологии и составу поверхностных слоев.

Литература

1. Мейснер Л.Л. Механические и физико-химические свойства сплавов на основе никелида титана с тонкими поверхностными слоями, модифицированными потоками заряженных частиц // Физическая мезомеханика. Спец. выпуск. 2004. № 7. Ч. 2. С. 169–172.
2. Pushin V.G., Kourov N.I., Kuntsevich T.E. Specific features of martensitic transformations, microstructure, and mechanical properties of nanostructured shape memory Ti-Ni-TiFe alloys // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2009. Vol. 73. P. 1027–1029.
3. Dudarev E.F., Valiev R.Z., Kolobov Yu.R., Lotkov A.I., Pushin V.G., Bakach G.P., Gunderov D.V., Dyupin A.P., Kuranova N.N. On the Nature of Anomalously High Plasticity of High-Strength Titanium Nickelide Alloys with Shape-Memory Effects: II. Mechanisms of Plastic Deformation upon Isothermal Loading // Phys. Met. & Metallography. 2009. Vol. 107. P. 298–311.
4. Тихонов А.С., Герасимов А.П., Прохорова И.И. Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении. М. : Машиностроение, 1981. 80 с.
5. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы. М. : Металлургия, 1990. 224 с.
6. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М. : ИКЦ Академкнига, 2007. 398 с.
7. Xu C.H., Ma X.Q., Shi S.Q., Woo C.H. Oxidation behavior of TiNi shape memory alloy at 450–750°C // Materials Science and Engineering. 2004. A 371. P. 45–50.
8. Chu C.L., Wu S.K., Yen Y.C. Oxidation behavior of equiatomic TiNi alloy in high temperature air environment // Materials Science and Engineering. 1996. A Vol. 216 (1–2). P. 193–200.
9. Smialek J.L., Garg A., Rogers R.B., Ronald D. Oxide Scales Formed on NiTi and NiPtTi Shape Memory Alloys. NASA/TM. 2011. P. 217096.
10. Беляев С.П., Гильмутдинов О.М., Канунникова О.М. Исследование процессов окисления и сегрегации на поверхности никелида титана // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25, вып. 3. С. 89–94.
11. Chan C.-M., Trigwell S., Duerig T. Oxidation of an NiTi Alloy // Surface and interface analysis. 1990. Vol. 5. P. 349–354.
12. Hassel A.W. Surface treatment of NiTi for medical applications // Min Invas Ther and Allied Technol. 2004. Vol. 13, is. 4. P. 240–247.
13. Zhu L., Fino J.M., Pelton A.R. Oxidation of nitinol // Proceedings of the international conference on shape memory and superelastic technologies. 2003. P. 357–366.
14. Ko J.H., Lee D.B. High Temperature Oxidation Behavior of TiNi Alloys // Materials Science Forum. 2005. Vol. 475–479. P. 853–856.
15. Vichev R.G., Yong Liu, J. Van Humbeeck, Blanpain B., Celis J.P. Thermally grown oxide films on NiTi shape memory alloys // Proc. ECASIA 97. 7th European Conference on

- Applications of Surface and Interface Analysis. 16–20 June 1997. Congress Centre, Göteborg, Sweden / ed I. Oleffjord, L. Nyborg, D. Briggs. 1997. P. 679–682.
16. Firstov G.S., Vitchev R.G., Kumar H., Blanpain B., Humbeeck J Van. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy // *Biomaterials*. 2002. Vol. 23. P. 4863–4871.
17. Борисов Д.П., Детистов К.Н., Коротаев А.Д., Кузнецов В.М., Мошков В.Ю., Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н. Вакуумно-плазменный технологический комплекс «СПРУТ» для создания новых нанокompозитных материалов и упрочняющих поверхностных структур изделий // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76, № 12. С. 32–36.
18. Абрамова П.В., Коршунов А.В., Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Мейснер С.Н., Батурын А.А., Копылов В.И., Семин В.О. Влияние структуры никелида титана на особенности процесса окисления при нагревании и на коррозионную стойкость в хлоридсодержащих растворах // *Известия Томского политехнического университета*. 2013. Т. 323, № 3. С. 88–95.
19. Коршунов А.В., Лотков А.И., Кашин О.А., Абрамова П.В., Борисов Д.П. Влияние модифицирования поверхностных слоев никелида титана кремнием в условиях плазменно-иммерсионной обработки на его коррозионную стойкость в хлоридсодержащих средах // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2015. Т. 326, № 9. С. 114–123.

Авторский коллектив:

Абрамова Полина Владимировна, канд. хим. наук, ассистент кафедры общей химии и химической технологии института физики высоких технологий Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: bozhkopv@tpu.ru

Коршунов Андрей Владимирович, д-р хим. наук, профессор кафедры общей химии и химической технологии института физики высоких технологий Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: korschunov@tpu.ru

Лотков Александр Иванович, д-р физ.-мат. наук, профессор, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией материаловедения сплавов с памятью формы Института физики прочности материаловедения СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

Кашин Олег Александрович, д-р техн. наук, главный научный сотрудник лаборатории материаловедения сплавов с памятью формы Института физики прочности материаловедения СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: okashin@ispms.tsc.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 4 (6), 7–21. DOI: 10.17223/24135542/6/1

P.V. Abramova¹, A.V. Korshunov¹, A.I. Lotkov², O.A. Kashin²

¹ *Institute of High Technology Physics, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)*

² *Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia)*

**Influence of nitinol bulk structure and its surface layer composition
on the regularities of oxidation during heating in air**

The use of alloys based on nitinol TiNi in mechanical engineering, medicine, and elsewhere is caused by characteristics of the alloys such as shape memory, fatigue life, high corrosion resistance, and biochemical stability. Nanostructuring TiNi using severe plastic deformation increases the ultimate strength and yield strength while preserving the ductility of the material. But the influence of the fine-grained structure of plastically deformed TiNi on the parameters of oxidation has not been studied. The influence of protective heat-resistant coatings on the resistance of the alloy surface to oxidation is not systematically investigated. In this regard, the aim of the work is to

study the influence of submicrocrystalline structure and the presence of protective silicon-containing surface layer on features of TiNi oxidation when heated in air.

Nitinol $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ and an alloy $Ti_{50.0}Ni_{47.3}Fe_{2.7}$ were used to obtain the submicrocrystalline by means of equal-channel angular pressing. Two samples of the alloy with submicrocrystalline structure with average grain size $d_{ave}=0.6$ and $0.25\ \mu m$ were obtained. Formation of protective surface layers on TiNi was performed by surface modification with silicon using ion-beam and plasma immersion processing. TiNi samples with Si-coating up to 300 nm thick and without the continuous coating were produced. The oxidation process of the samples at heating in air was studied by differential thermal analysis. The composition and structure of starting materials and oxidation products were investigated using a complex of physical and physico-chemical methods.

It was shown that the submicrocrystalline structure of TiNi-Fe ($d_{ave}=0.25\ \mu m$) improved the stability of the alloy to oxidation at $t \geq 600^\circ C$ as compared to the coarse-grained alloy structure, which was revealed by the lessening of the increase in values of the samples due to oxidation and increase in activation energy of the process. Slowing of the process of fine-grained alloy oxidation was explained by formation of a dense crystalline surface oxide layer that enhanced the diffusion limitations of the process.

A thin silicon-containing layer on the TiNi surface with maximum concentration of Si 50 at.% in the surface layer at 5–40 nm depth significantly improved the heat resistance of the alloy in the temperature region $t < 500^\circ C$. Formation of silicon coatings up to 300 nm thick reduced the resistance of the alloy surface layers to oxidation at high temperatures due to exfoliation and cracking of the Si-coating and formation of heterogeneous morphology and composition of the surface layers.

Key words: nitinol; coarse-grained and submicrocrystalline structure; modifying the silicon; oxidation.

References

1. Mejsner L.L. Mekhanicheskie i fiziko-khimicheskie svoystva splavov na osnove nikelida titana s tonkimi poverkhnostnymi sloyami, modifitsirovannymi potokami zaryazhennykh chastits. *Fizicheskaya mezomekhanika*. 2004;7(2):169–172. In Russian
2. Pushin V.G., Kourou N.I., Kuntsevich T.E. Specific features of martensitic transformations, microstructure, and mechanical properties of nanostructured shape memory Ti-Ni-TiFe alloys. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2009;73:1027–1029.
3. Dudarev E.F., Valiev R.Z., Kolobov Yu.R., Lotkov A.I., Pushin V.G., Bakach G.P., Gunderov D.V., Dyupin A.P., Kuranova N.N. On the Nature of Anomalously High Plasticity of High-Strength Titanium Nickelide Alloys with Shape-Memory Effects: II. Mechanisms of Plastic Deformation upon Isothermal Loading. *Phys. Met. & Metallography*. 2009;107:298–311.
4. Tikhonov A.S., Gerasimov A.P., Prokhorova I.I. *Primenenie effekta pamyati formy v sovremennom mashinostroenii*. M.: Mashinostroenie. 1981; 80 P. In Russian
5. Ootsuka K., Simidzu K., Sudzuki Yu. i dr. *Splavy s efektom pamyati formy*. M.: Metalurgiya. 1990; 224 P. In Russian
6. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. *Obemnye nanostrukturnye metallicheskie materialy*. M.: IKTS Akademkniga. 2007;398 P. In Russian
7. Xu C.H., Ma X.Q., Shi S.Q., Woo C.H. Oxidation behavior of TiNi shape memory alloy at 450–750 °C. *Materials Science and Engineering A*. 2004;371:45–50.
8. Chu C.L., Wu S.K., Yen Y.C. Oxidation behavior of equiatomic TiNi alloy in high temperature air environment. *Materials Science and Engineering A*. 1996;216(1–2):193–200.

9. Smialek James L., Garg Anita, Rogers Richard B., Ronald D. *Oxide Scales Formed on NiTi and NiPtTi Shape Memory Alloys*. NASA/TM. 2011;217096 p.
10. Belyaev S.P., Gil'mutdinov O.M., Kanunnikova O.M. Issledovanie protsessov okisleniya i segregatsii na poverkhnosti nikelida titana. *Pisma v ZHTF*. 1999;25(3):89–94. In Russian
11. Chan C.-M., Trigwell S., Duerig T. Oxidation of an NiTi Alloy. *Surface and interface analysis*. 1990;5:349–354.
12. Hassel A.W. Surface treatment of NiTi for medical applications. *Min Invas Ther and Allied Technol*. 2004;13(4):240–247.
13. Zhu L., Fino J.M., Pelton A.R. Oxidation of nitinol. *Proceedings of the international conference on shape memory and superelastic technologies*. 2003; 357–366.
14. Ko J.H., Lee D.B. High Temperature Oxidation Behavior of TiNi Alloys. *Materials Science Forum*. 2005;475–479:853–856.
15. Vichev R.G., Liu Yong, Humbeeck J.Van, Blanpain B., Celis J.P. Thermally grown oxide films on NiTi shape memory alloys. *Proc. ECASIA 97, 7th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis. 16-20 June 1997. Congress Centre, Göteborg, Sweden, ed I. Olefjord, L. Nyborg, D. Briggs*. 1997;679–682.
16. Firstov G.S., Vitchev R.G., Kumar H., Blanpain B., Humbeeck J. Van. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. *Biomaterials*. 2002;23:4863–4871.
17. Borisov D.P., Detistov K.N., Korotaev A.D., Kuznetsov V.M., Moshkov V.YU., Pinzhin YU.P., Tyumentsev A.N. Vakuumno-plazmennyy tekhnologicheskij kompleks «SPRUT» dlya sozdaniya novykh nanokompozitnykh materialov i uprochnyayushchikh poverkhnostnykh struktur izdelij. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2010;76(12):32–36. In Russian
18. Abramova P.V., Korshunov A.V., Lotkov A.I., Mejsner L.L., Mejsner S.N., Baturin A.A., Kopylov V.I., Semin V.O. Vliyanie struktury nikelida titana na osobennosti protsessa okisleniya pri nagrevanii i na korrozionnuyu stojkost' v khloridsoderzhashchikh rastvorakh. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2013;323(3):88–95. In Russian
19. Korshunov A.V., Lotkov A.I., Kashin O.A., Abramova P.V., Borisov D.P. Vliyanie modifitsirovaniya poverkhnostnykh sloev nikelida titana kremniem v usloviyakh plazmenno-immersionnoj obrabotki na ego korrozionnuyu stojkost' v khloridsoderzhashchikh sredakh. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*. 2015;326(9):114–123. In Russian

Information about authors:

Abramova Polina V., Candidate of Chemical Science, Assistant, Department of General Chemistry and Chemical Technology, Institute of High Technology Physics, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: bozhkopv@tpu.ru

Korshunov Andrej V., Doctor of Chemical Science, Professor, Department of General Chemistry and Chemical Technology, Institute of High Technology Physics, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: korshunov@tpu.ru

Lotkov Aleksandr I., Doctor of physical-mathematical science, Professor, Deputy director for research, Head of laboratory of material science of alloys with memory shape, Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). lotkov@ispms.tsc.ru

Kashin Oleg A., Doctor of technical science, Chief researcher of laboratory of material science of alloys with memory shape, Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). okashin@ispms.tsc.ru

УДК 54.066:54-126

DOI: 10.17223/24135542/6/2

Г.В. Лямина^{1,2}, Ю.А. Зыкова², Е.П. Князева³

¹ Томский политехнический университет (г. Томск, Россия)

² Томский государственный университет (г. Томск, Россия)

³ Томский государственный педагогический университет (г. Томск, Россия)

Применение полимерного геля как модельной среды для оценки коррозионной устойчивости металлов

Проведена оценка возможности использования гелей на основе метакриловых сополимеров для оценки коррозионной устойчивости сплавов ВТ1-0 и ВТ6 с покрытиями из SiC, TiB₂, ZrO₂. Коррозионную устойчивость оценивали двумя способами: контроль морфологии поверхности сплавов до и после контакта с гелями и расчёт токов коррозии в ячейках с полимерным электролитом. Показано, что SiC увеличивает устойчивость сплавов к электрохимической коррозии, ZrO₂ и TiB₂ увеличивает устойчивость к химической коррозии ВТ6.

Ключевые слова: титановые сплавы; коррозионная устойчивость; полимерный гель; электрохимия.

В современной медицине широко используются металлы и сплавы для постоянной замены поврежденных участков костной ткани или для ее временной фиксации. Большую часть применяемых имплантатов изготавливают из титана и титановых сплавов. Этот выбор обусловлен высокой биосовместимостью, низким модулем упругости, низкой теплопроводностью, меньшим, по сравнению со сталью, удельным весом, хорошей коррозионной стойкостью в большинстве сред [1–3].

Перед введением в эксплуатацию необходимо протестировать ряд ключевых характеристик материалов, одной из которых является коррозионная устойчивость. Все коррозионные испытания медицинских сплавов проводят в растворах, близких по составу жидкой среде в организме человека, например хлорид натрия [4–7], раствор Рингера [8–9]. Однако условия реальной эксплуатации таких материалов предполагают их контакт как с жидкой средой, так и с мышечной тканью, костной тканью, полимерными молекулами. В простейшем случае такую среду можно представить как гель: жидкость, распределенная в каркасе твердого тела. Реакции в гелях принципиально отличаются от таковых в растворах: затруднение отвода продуктов окисления сплава, возможная каталитическая активность продуктов взаимодействия металла со средой и, как следствие, протекание дополнительных реакций, сильные кооперативные эффекты между функциональными группами полимеров и компонентов среды [10–13]. В связи с этим целесообразно коррозионные испытания медицинских металлов и

сплавов проводить, в том числе в среде гелей, помимо растворов. Мы предлагаем для этих целей использовать гель на основе метакриловых сополимеров, наполненных полиэтиленгликолем [12, 13]. Такой гель хорошо формуется в пленки, удобные для использования в анализе, которые за счет адгезии хорошо крепятся к поверхности исследуемого металла.

Целью данной работы является оценка возможности использования гель-электролитов на основе метакриловых сополимеров для оценки коррозионной устойчивости титана и титановых сплавов (BT1-0, BT6), используемых в медицине.

Экспериментальные методики

В качестве объектов исследования были выбраны: чистый технический титан BT 1-0, титановый сплав BT6, и BT1-0, BT6 с покрытиями из тугоплавких соединений (TiB_2 , SiC, ZrO_2) толщиной 30–35 мкм, полученными с помощью электровзрывного легирования [14, 15].

Для получения гелей использовали: метилметакрилат (ММА), метакриловую кислоту (МАК), полиэтиленгликоль (ПЭГ) и трифторуксусную кислоту в соотношении 25, 12,5, 50 и 12,5 % масс, соответственно. В качестве инициатора использовали перекись бензоила. Полимерные гели синтезировали методом радикальной полимеризации при 70°C в течение 24 часов. Полимерные пленки получали термопрессованием гелей при температуре 60°C по методике, описанной в [8].

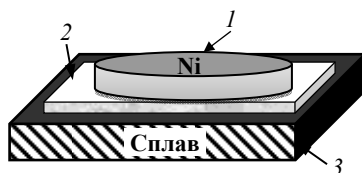


Рис. 1. Двухэлектродная ячейка: вспомогательный электрод (1); рабочий электрод (3); полимерный гель-электролит (2)

Коррозионную устойчивость с использованием гелей проводили двумя способами. Первый способ заключался в контроле морфологии поверхности сплавов до и после адгезионного контакта с полимерными гелями. Для этого полимерные пленки (5×5 мм) помещали на поверхность сплавов на 7 сут и на месяц. Для контроля изменений состояния поверхности сплавов использовали метод оптической металлографической микроскопии (МЕТАМ РВ-21-1).

Второй способ – это расчёт потенциалов и токов коррозии из поляризационных кривых. Для этого использовали ячейку специальной конструкции (рис. 1). В качестве электролита применяли полимерную пленку толщиной около 1 мм и размером 21×11 мм; индикаторного (рабочего) электрода – исследуемый титановый сплав (площадью $S = 165 \text{ мм}^2$); вспомогательного электрода – никелевый диск ($S = 572 \text{ мм}^2$). Кривые регистрировали в режи-

ме циклической вольтамперометрии при помощи полярографа ПУ-1 с интерфейсным блоком «GrafIt». Катодную развертку потенциалов осуществляли в диапазоне от 0,5 до $-1,5$ В, анодную от $-1,5$ до 1,0 В со скоростью развертки потенциалов 10 мВ/с. Вспомогательный электрод перед каждым измерением зачищали мелкозернистой шкуркой с последующей промывкой в растворе аммиака. Потенциалы и токи коррозии рассчитывали по методике, представленной в [16]. Для всех исследуемых сплавов регистрировали четыре последовательные ЦВА кривые.

Результаты и их обсуждение

После удаления полимерных гелей с поверхностей образуется четкая граница, разделяющая на металле области, где находилась пленка и, соответственно свободный участок [17]. Можно использовать изменения этой границы для идентификации изменений, проходящих на границе раздела гель – металл.

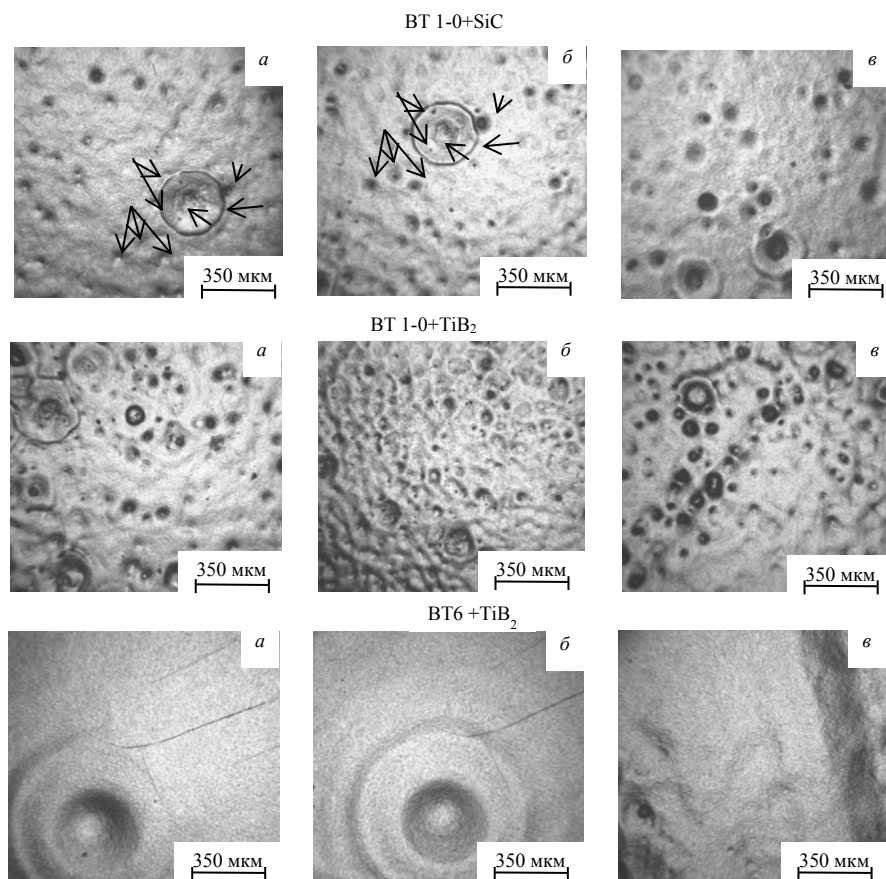


Рис. 2. Оптические изображения титановых образцов до нанесения полимерного геля (а); после нанесения полимерного гелей на 7 суток (б); на месяц (в)

Однако, в случае исследуемых в данной работе образцов, удобнее вести наблюдения по изменению морфологии поверхности, в частности по изменению формы кратеров и микровключений, которые появляются на поверхности металла после легирования. На рис. 2 представлены оптические изображения некоторых образцов в исходном состоянии (см. рис. 2, *а*) после воздействия полимерного геля в течении 7 сут (см. рис. 2, *б*) и месяца (см. рис. 2, *в*).

Т а б л и ц а 1

Значения наклонов Тафеля (*b*) катодных ветвей, токов и потенциалов коррозии титановых сплавов, рассчитанные для четырех последовательных ЦВА кривых

Сплав	№	$I_{корр}$, мкА	$E_{корр}$, мВ	b , В	Сплав	№	$I_{корр}$, мкА	$E_{корр}$, мВ	b , В
BT1-0	1	16,8±0,2	-196±7	0,675	BT6	1	17,8±0,8	-388,6±0,7	0,689
	2	16,7±0,3	-222±4	0,751		2	19±0,8	-442,9±0,9	0,692
	3	18,4±0,6	-222,6±0,9	0,776		3	22,2±0,3	-512,2±0,3	0,690
	4	17,5±0,5	-226±2	0,778		4	24,6±0,3	-573,2±0,4	0,683
BT1-0+SiC	1	12,3±0,4	-108±3	0,419	BT6+ SiC	1	11,8± 0,4	-443,8±0,3	0,475
	2	13,3±0,6	-100±5	0,416		2	21,7± 0,5	-565,8± 0,4	0,465
	3	15,2±0,5	-117±4	0,410		3	28,4± 0,4	-597±1	0,457
	4	14,3±0,5	-141±2	0,417		4	29±1	-613±2	0,454
BT1-0+ ZrO ₂	1	24,1±0,6	-233±2	0,454	BT6+ TiB ₂	1	22,5±0,8	-286±2	0,587
	2	24,3±0,5	-222±2	0,448		2	25,6±0,7	-350±2	0,535
	3	26,2±0,3	-235±1	0,443		3	32,5±0,5	-441,7±0,9	0,520
	4	29,1±0,9	-240,2±0,3	0,456		4	37,1±0,7	-556±1	0,526
BT1-0+ TiB ₂	1	142±2	-771±2	0,476	BT6+ ZrO ₂	1	103,9±0,8	-731,3±0,7	0,513
	2	142,7±0,9	-772±3	0,470		2	117,2±0,4	-755±3	0,505
	3	154,2±0,8	-785±3	0,469		3	126,4±0,4	-758±2	0,498
	4	155±1	-784,3±0,5	0,465		4	128,1±0,8	-767,2±0,5	0,500

По степени воздействия полимерного геля на поверхность, металлы можно разделить на три группы. Первая группа, это металлы, изменение морфологии поверхности которых заметны после 7 сут воздействия геля. На поверхностях этой группы сплавов наблюдается удаление точечных темных микровключений, увеличение и углубление «кратеров», а также увеличение четкости очертаний границ наплавов. В эту группу входят сплавы BT1-0, BT1-0+TiB₂ (см. рис. 2) и BT6+SiC. Вторая группа, это сплавы, для которых изменения становятся более явными спустя месяц после контакта с гелями. В эту группу входят сплавы BT6, BT1-0+SiC (см. рис. 2) и BT1-0+ZrO₂. Поверхность третьей группы сплавов практически не изменилась после эксперимента. В эту группу входят сплавы BT6+ZrO₂, BT6+TiB₂ (см. рис. 2). Очевидно, что эти группы можно использовать для классификации данных материалов по степени коррозионной устойчивости.

На втором этапе исследований были изучены поляризационные кривые сплавов на фоне полимерного геля для оценки их коррозионной устойчивости в режиме циклической вольтамперометрии. Результаты расчетов потенциалов, токов коррозии, наклона Тафеля b для катодных кривых в интервале потенциалов от -0,8 до -1 В приведены в табл. 1. В общем случае, сравнивая токи коррозии сплавов до и после легирования, можно отметить,

что модифицирование поверхности металлов эффективно сказывается только при использовании карбида кремния. Судя по значениям потенциалов коррозии поверхность металлов при модификации меняется значительно. Особенно это заметно при модификации BT1-0 боридом титана и BT6 оксидом циркония, потенциалы в этом случае смещаются в более электроотрицательную область почти на 500 мВ.

Показательным в данном исследовании является также изменение токов коррозии при последовательной регистрации (рис. 3). Руководствуясь данными значениями исследуемые металлы можно разделить на две группы.

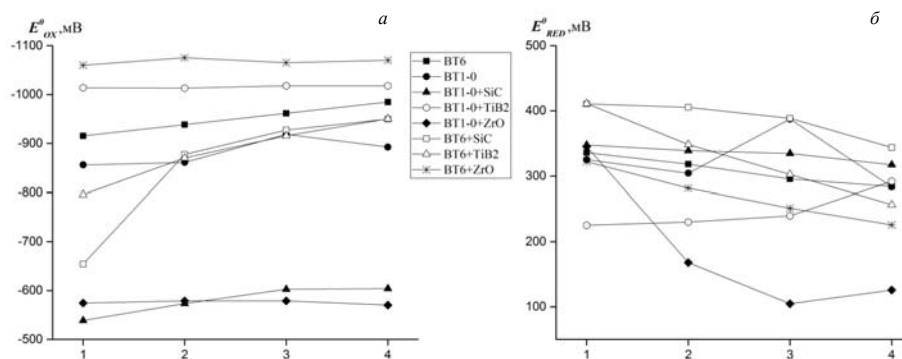


Рис. 3. Изменение значений равновесных потенциалов окислителя (а) и восстановителя (б) для титановых сплавов в ходе 4 последовательных регистрации ЦВА кривых

Первая группа – сплавы более стойкие к электрохимической коррозии. Это образцы, для которых потенциалы и токи коррозии не меняются в процессе последовательной регистрации нескольких кривых. Более того, значения токов, характеризующие скорость коррозии, для этой группы металлов меньше, чем для остальных сплавов. В эту группу попадают сплавы на основе легированного BT1-0, BT1-0+SiC, BT1-0+ZrO₂.

Ко второй группе относятся образцы, для которых значение силы тока коррозии растет, а потенциал коррозии сдвигается в область более электроотрицательных значений. Это сплавы BT1-0+TiB₂, BT6, BT6+SiC, BT6+TiB₂, BT6+ZrO₂. Они являются наиболее электрохимически активными, а, следовательно, наименее стойкими к электрохимической коррозии. При этом, значения $I_{корр}$ для BT1-0+TiB₂ и BT6+ZrO₂ на порядок выше значений для всех остальных сплавов.

Тугоплавкие покрытия (SiC, TiB₂, ZrO₂) являются керамикой, которая в свою очередь имеет высокую коррозионную устойчивость, следовательно, покрытие данными соединениями должно увеличивать стойкость к коррозии титановых сплавов. Однако, при методе электровзрывного легирования в зоне оплавления происходит перераспределение легирующих элементов, образуется ряд фаз более или менее прочных на глубине, в нашем случае, 30–35 мкм [14, 15]. Таким образом, полностью данные тугоплавкие

соединение не покрывают титановую подложку и не препятствует выходу ионов титана из кристаллической решетки на поверхность металла, а затем и в объем полимерного геля.

В процессе поляризации меняется скорость разрядки электролита. Более точный вывод о механизме восстановления окислителя дает наклон Тафеля (см. табл. 1). Возрастание значения коэффициента Тафеля свидетельствует об увеличении доли металлической составляющей на поверхности материала. Здесь модификация поверхности сыграла преимущественно положительную роль, так как скорости разрядки электролита на таких поверхностях ниже. Для сплавов, у которых наклон Тафеля уменьшается, снижается и скорость разрядки электролита в данном интервале изменения потенциалов, например для ВТ6, легированного карбидом кремния.

Сравнивая результаты, полученные при изучении химической и электрохимической коррозии, можно отметить, что устойчивость к химической коррозии не всегда совпадает с таковой в условиях внешней поляризации. Например, модификация сплава ВТ6 оксидом циркония увеличивает стойкость к химической коррозии, но существенно увеличивает значения токов коррозии этого сплава на фоне полимерного геля.

На основании вышеизложенного можно предложить основу для создания методики тестирования на коррозионную устойчивость сплавов, использующихся в медицинских целях, при помощи полимерных гелей. Гель в своем составе имеет функциональные группы, подобные тем, что находятся в организме человека. За счет присутствия жидкой среды в матрице состав геля можно менять, вводя в матрицу компоненты, необходимые для реальных условий эксплуатации. За счет адгезии пленки полимерного геля легко крепятся к поверхности металлического образца, что позволяет локализовать участок для исследования и проводить изучение поверхности любой формы и размера.

Выводы

1. При анализе оптических изображений исследуемых сплавов показано, что легирование поверхности сплава ВТ1-6 боридом титана и оксидом циркония увеличивает стойкость поверхности металла к химической коррозии.

2. Установлено, что использование борида титана для легирования поверхности титана ВТ1-0 и оксида циркония для ВТ6 снижает устойчивость металлов к электрохимической коррозии.

3. На основании анализа последовательных поляризационных кривых выявлено, что карбид кремния и оксид циркония увеличивают стойкость ВТ1-0 к длительной электрохимической коррозии.

Литература

1. Hidetomi Terai, Hiromitsu Toyoda, Akinobu Suzuki. A new corrective technique for adolescent idiopathic scoliosis: convex manipulation using 6.35 mm diameter pure titanium

- rod followed by concave fixation using 6.35 mm diameter titanium alloy // *Scoliosis*. 2015. № 10.
2. David F. Williams Titanium for Medical Applications // *Titanium in Medicine*. 2001. P. 13–24.
 3. Yong Luo, Li Yang, Maocai Tian. Application of biomedical-grade titanium alloys in trabecular bone and artificial joints // *Biomaterials and Medical Tribology*. 2013. P. 181–216.
 4. Mathew T. Mathew, Joshua J. Jacobs, Markus A. Wimmer Wear-Corrosion Synergism in a CoCrMo Hip Bearing Alloy Is Influenced by Proteins // *Clinical Orthopedics Related Research*. 2012. Vol. 470, № 11. P. 3109–3117.
 5. Lars C. Fitjer, Irmtrud E. Jonas, Heinrich F. Kappert Corrosion Susceptibility of Lingual Wire Extensions in Removable Appliances // *Journal of Orofacial Orthopedics*. 2002. Vol. 63, № 3. P. 212–226.
 6. Claire Manaranche, Helga Hornberger. A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion // *Dental Materials*. 2007. Vol. 23, № 11. P. 1428–1437.
 7. Masao Yoshinari, Shinobu Uzawa, Yataro Komiyama. Hybrid framework with cobalt–chromium alloy and gold cylinder for implant superstructure: Bond strength and corrosion resistance // *Journal of Prosthodontic Research*. 2016. Vol. 60, № 4. P. 274–281.
 8. Амирханова Н.А., Хасанов А.Р. Потенциодинамические и коррозионные исследования новых перспективных титановых сплавов с добавлением молибдена // *Вестник УГАТУ*. 2014. Т. 19, № 1. С. 85–91.
 9. Ильин А.А., Гусев Д.Е., Чернышова Ю.В. и др. Исследование коррозионной стойкости биоматериалов на основе титана и никелида титана // *Технология легких сплавов*. 2007. № 3. С. 123–130.
 10. Dubinina O.V., Mokrousov G.M., Lyamina G.V. Application of polymer gel-electrolytes for cleaning and restoration of steel objects // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040. P. 8–12.
 11. Изаак Т.И., Лямина Г.В., Мокроусов Г.М. Структура и свойства гель-электролитов на основе метакрилового сополимера // *Высокомолекулярные соединения*. 2005. Т. 47, № 11. С. 56–61.
 12. Лямина Г.В., Камчатная О.В., Акимов О.Л. и др. Полимерный гель-электролит как среда очистки восстановления и травления поверхности металла // *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т. 24, № 2. С. 51–57.
 13. Камчатная О.В., Лямина Г.В., Тайыбов А.Ф. и др. Применение полимерных гелей для очистки поверхности стали от продуктов коррозии // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2011. Т. 54, № 9. С. 64–68.
 14. Иванов Ю.Ф., Карпий С.В., Морозов М.М., Коваль Н.Н., Будовских Е.А., Громов В.Е. Структура, фазовый состав и свойства титана после электровзрывного легирования и электронно-пучковой обработки. Новокузнецк : НПК, 2010. 173 с.
 15. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Соскова Н.А. и др. Фазовый состав поверхности технически чистого титана ВТ1-0 после электровзрывного карбоборирования // *Обработка металлов*. 2012. № 1. С. 77–80.
 16. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов : учеб. пособие для вузов. 2-е изд., стереотип. М. : Альянс, 2006. 472 с.
 17. Зыкова, Ю.А., Лямина Г.В. Применение полимерного геля для оценки коррозионной устойчивости титановых сплавов // *Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении : сб. трудов Междунар. конф., г. Томск, 9–11 июня 2016 г.* С. 50–54.

Авторский коллектив:

Лямина Галина Владимировна, доцент Томского политехнического университета, с.н.с. Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: lyamina@tpu.ru

Зыкова Юлия Александровна, студентка Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: zykova_j@mail.ru

Князева Елена Петровна, доцент Томского государственного педагогического университета (г. Томск, Россия). E-mail: kena00@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 4 (6), 22-30. DOI: 10.17223/24135542/6/2

G.V. Lyamina^{1,2}, Yu.A. Zyкова², E.P. Knyazeva³

¹*Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

²*Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)*

³*Tomsk State Pedagogical University (Tomsk, Russia)*

Polymer gel as a model to evaluate the corrosion protection of metals' stability

Corrosion testing of some medical alloys is carried out in solutions that have a similar composition to some liquid medium in the human body. However, if these alloys are located in a production environment they come in contact with not only some liquid medium but polymeric molecules, muscle tissue, and bone tissue. We can conceive of the environment as a gel: some liquid is distributed into the solid framework. The gel involves the functional groups that are similar to those in humans. The presence of a liquid phase in the polymer gel allows involving different modifiers in the polymer matrix and varying them over a wide range and changes in properties. The polymer film can be fixed on the surface with any shape and size due to adhesion.

The work investigated the possibility of using gels based on methacrylic copolymers for evaluating the corrosion resistance of commercially pure titanium of the brand VT 1-0 and the alloy of the brand VT6 with some coatings of SiC, TiB₂, and ZrO₂.

There are two techniques for the evaluation of corrosion resistance:

The first method is to test some morphological changes on the alloy surface after contact with the gel over 7 days and months. It can be traced by observing some changes in the craters' shape and microformations that are present on the metal surface after doping.

Based on our results, we divided the metals into three groups according to their chemical corrosion resistance in the gel. The first group is metals that changed in surface morphology after 7 days' exposure to the gel. We could observe the removal of dark micropoint, the increase and deepening of some craters, and a more distinct appearance of the boundaries of built-up layers on the alloys' surfaces. This group included VT1-0, VT1-0 doped with TiB₂, and VT6 doped with SiC. The second group of alloys had the same changes in morphology after a month. This group included the alloys VT6, VT1-0 doped with SiC and VT1-0 doped with ZrO₂. On the surfaces of the alloys of the third group, some changes were absent after the exposure. This group included alloys VT6 doped with ZrO₂ and VT6 doped with TiB₂.

The second technique is to register corrosive charts in a cell where the polymer gel is used instead of a liquid.

The corrosion currents of the metals before and after the doping showed that the modification of metal surfaces was high-performance only for silicon carbide. It was found that the use of titanium boride for doping the VT1-0 surface and zirconium oxide for doping the VT6 both reduced metal resistance to galvanic corrosion. The analysis of consecutive polarization curves revealed that the resistance to prolonged electrochemical corrosion of VT1-0 increased if we use silicon carbide and zirconium oxide as a coating for covering.

Keywords: titanium alloy; corrosion resistance; polymeric gel; corrosion resistance test.

References

1. Hidetomi Terai, Hiromitsu Toyoda, Akinobu Suzuki A new corrective technique for adolescent idiopathic scoliosis: convex manipulation using 6.35 mm diameter pure titanium rod followed by concave fixation using 6.35 mm diameter titanium alloy. *Scoliosis*. 2015;10
2. David F. Williams Titanium for Medical Applications. *Titanium in Medicine*. 2001;13-24
3. Yong Luo, Li Yang, Maocai Tian Application of biomedical-grade titanium alloys in trabecular bone and artificial joints. *Biomaterials and Medical Tribology*. 2013;181-216
4. Mathew T. Mathew, Joshua J. Jacobs, Markus A. Wimmer Wear-Corrosion Synergism in a CoCrMo Hip Bearing Alloy Is Influenced by Proteins. *Clinical Orthopedics Related Research*. 2012;470(11):3109-3117
5. Lars C. Fitjer, Irntrud E. Jonas, Heinrich F. Kappert Corrosion Susceptibility of Lingual Wire Extensions in Removable Appliances. *Journal of Orofacial Orthopedics*. 2002;63(3):212-226
6. Claire Manaranche, Helga Hornberger A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion. *Dental Materials*. 2007;23(11):1428-1437
7. Masao Yoshinari, Shinobu Uzawa, Yataro Komiyama Hybrid framework with cobalt-chromium alloy and gold cylinder for implant superstructure: Bond strength and corrosion resistance. *Journal of Prosthodontic Research*. 2016;60(4):274-281
8. Amirkhanova N.A., Khasanov A.R. Potentsiodinamicheskie I korrozionnye issledovaniya novykh perspektivnykh titanovykh splavov s dobavleniem molibdena. Vestnik UGATU. 2014;19(1):85-91. In Russian
9. Il'in A.A., Gusev D.E., Chernyshova Yu.V. I dr. Issledovanie korrozionnoy stoykosti biomaterialov na osnove titana I nikelida titana. Tekhnologiya legkikh splavov. 2007;3:123-130. In Russian
10. Dubinina O.V., Mokrousov G.M., Lyamina G.V. Application of polymer gel-electrolytes for cleaning and restoration of steel objects. *Advanced Materials Research*. 2014;1040:8-12.
11. Izaak T.I., Lyamina G.V., Mokrousov G.M. Struktura I svoystva gel-elektrolitov na osnove metakrilovogo sopolimera. Vysokomolekulyarnye soedineniya. 2005;47(11):56-61. In Russian
12. Lyamina G.V., Kamchatnaya O.V., Akimova O.L. I dr. Polimernyy gel-elektrolit, kak sreda ochistki vosstanovleniya I travleniya poverkhnosti metalla. Butlerovskie soobshcheniya. 2011;24(2):51-57. In Russian
13. Kamchatnaya O.V., Lyamina G.V., Taiybov A.F. I dr. Primenenie polimernykh geley dlya ochistki poverkhnosti stali ot produktov korrozii. Izvestiya vyschikh uchebnykh zavedenii. Fizika. 2011;54(9):64-68. In Russian
14. Ivanov Yu.F., Karpiy S.V., Morozov M.M., Koval' N.N., Budovskikh E.A., Gromov B.E. Struktura, fazoviy sostav I svoystva titana posle elektrovzryvnogo legirovaniya I elektronno-puchkovoy obrabotki. Novokuznetsk: NPK. 2010;173. In Russian
15. Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Soskova N.A. I dr. Fazoviy sostav poverkhnosti tekhnicheskhi chistogo titana VT1-0 posle elektrovzryvnogo karboborirovaniya. Obrabotka metallov. 2012;1:77-80. In Russian
16. Zhuk N.P. Kurs teorii korozii I zashchity metallov: Uchebnoe posobie dlya vuzov. 2 izd. Moscow.: LTD TID "Al'yans". 2016;472. In Russian
17. Zykova Yu.A., Lyamina G.V. Primenenie polimernogo gelya dlya otsenki korrozionnoy ustoychivosti titanovykh splavov [Elektronnyi resurs]. Materialy I tekhnologii novykh pokoleniy v sovremennoy materialovedenii: sbornik trudov Mezhdunarodnoy konf. Tomsk. 9-11 june 2016; 50-54. In Russian

Information about authors:

Lyamina Galina V., Senior Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russia), Docent, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: lyamina@tpu.ru

Zykova Yuliya A., student, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: mail-to:zykova_j@mail.ru

Knyazeva Elena P., Docent, Tomsk State Pedagogical University (Tomsk, Russia). E-mail: mail-to:kena00@mail.ru

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.55

DOI: 10.17223/24135542/6/3

И.А. Сорокин¹, Г.Б. Слепченко¹, С.В. Нехорошев²

¹ Томский политехнический университет (г. Томск, Россия)

² Югорский государственный университет (г. Ханты-Мансийск, Россия)

Контроль компонентов продуктов огнестрельного выстрела методом инверсионной вольтамперометрии

Показана возможность применения вольтамперометрических методов для контроля продуктов выстрела. Проведена вольтамперометрическая оценка содержания свинца и дифениламина в материале мишени и изучено влияние дистанции выстрела из винтовки ТОЗ-78-01 и пистолета Макарова на их распределение по поверхности. Экспериментальным путем установлена дистанция «близкого выстрела» по содержанию свинца и дифениламина на различных участках мишени.

Ключевые слова: *судебная химия; криминалистика; вольтамперометрия, методика; продукты выстрела.*

Введение

Многочисленность и разнородность объектов в криминалистике, а также разнообразие криминалистических задач, требующих своего решения, не позволяют ограничить аналитический контроль в данной области хроматографическими и спектральными методами [1, 2]. Электрохимические методы аналитического контроля для криминалистики имеют хорошие перспективы применения, а их методология в этой сфере деятельности еще окончательно не сформировалась.

Инверсионная вольтамперометрия сегодня практически не применяется в России при исследовании многочисленных объектов криминалистики, хотя принципиальных ограничений в этом направлении развития аналитической химии не существует. Например, инверсионная вольтамперометрия широко применяется для определения свинца в различных объектах контроля, а количественное содержание этого же элемента в объектах с огнестрельными повреждениями представляет большой интерес при баллистической экспертизе, для чего обычно применяются спектральные методы.

Продукты выстрела – это многокомпонентная смесь, в которой присутствуют органические и неорганические составляющие – компоненты пороха и продукты его горения (дифениламин, Fe, Cu, Zn, Sn, Pb, Ni, W, Al),

продукты взрывчатого разложения инициирующего вещества капсуля-воспламенителя (Hg, Pb, Al, Sb), продукты, образующиеся в результате взаимодействия снаряда и ствола оружия (Fe, Cu, Zn, Sn, Pb, Ni, Al, W) и т.п. [3].

Электрохимические методы, в частности метод инверсионной вольтамперометрии, широко применяется в токсикологии для количественного определения некоторых токсичных элементов (Zn, Cd, Pb, Cu, As, Hg) в биологических объектах [4], а также при исследовании пищевых продуктов и биологически активных добавок [5]. Однако отсутствуют вольтамперометрические методики для исследования многочисленных объектов криминалистики, такие как продукты выстрела. Поэтому цель исследования – показать возможность применения инверсионной вольтамперометрии для контроля продуктов выстрела (свинца и дифениламина).

Экспериментальная часть

В работе использовался вольтамперометрический комплекс для аналитических измерений – комплекс аналитический вольтамперометрический СТА ТУ 4215-001-20694097-98 (Россия, г. Томск, ООО «ИТМ»), который представляет собой компактный прибор, состоящий из электронного блока, измерительного блока с тремя электрохимическими ячейками. Комплекс СТА полностью компьютеризирован. Обработка полученных данных проводилась с помощью установленных программ «СТА». В качестве индикаторных электродов использовали ртутно-пленочные и стеклоуглеродные электроды. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Для изучения возможностей инверсионной вольтамперометрии при решении криминалистических задач были выполнены экспериментальные отстрелы винтовки ТОЗ-78-01 калибр 5,6 мм спортивно-охотничьими патронами и пистолета Макарова с различных дистанций. В связи с тем что в конструкцию патрона входит безоболочечная свинцовая пуля, наиболее информативным представлялся аналитический контроль материала мишеней на содержание свинца и дифениламина.

Определение свинца проводили в растворе 0,04 М муравьиной кислоты на ртутно-пленочном электроде при потенциале накопления $-1,4$ В. Дифениламин определяли в фоновом растворе $0,1\text{M KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на стеклоуглеродном электроде при потенциале накопления $-0,1$ В. В ходе определения концентрации свинца и дифениламина на трех мишенях, полученных при стрельбе с фиксированной дистанции, вычисляли средние значения определяемых величин ($\bar{X}_{\text{ср}}$) и их доверительные интервалы (ΔX).

Для исключения влияния микроэлементного состава материала мишеней на результаты экспериментов определяли содержание свинца и дифениламина в трех образцах чистой бязи. При этом фоновое содержание свинца в материале, который применялся для изготовления мишеней, не превысило $0,035 \pm 0,011$ нг/см², а дифениламина – не более $0,052 \pm 0,014$ нг/см²,

что в несколько раз меньше их концентраций на участках, подвергнутых воздействию газообразных продуктов выстрела.

Результаты серии экспериментов, выполненных с применением метода инверсионной вольтамперометрии, показывают, что вокруг огнестрельных повреждений, образованных свинцовым снарядом, имеются участки с повышенным содержанием свинца, и это обстоятельство можно использовать в судебной баллистике при исследовании объектов с огнестрельными повреждениями при решении диагностических задач. Во всех образцах мишеней, на участках, непосредственно прилегающих к огнестрельному повреждению (на расстоянии до 10 мм от центра), обнаружено наибольшее содержание свинца. Это объясняется образованием «пояска обтирания» вокруг огнестрельного повреждения при прохождении свинцового снаряда через материал преграды (мишени), что подтверждается высокими концентрациями свинца для огнестрельных повреждений, образованных как в результате «близкого выстрела», так и от выстрела с дистанции 300 см, на которой газопороховая струя не способна оказывать заметного влияния на мишень. Для каждой мишени по мере увеличения расстояния от центра огнестрельного повреждения к периферии наблюдается уменьшение содержания свинца, что хорошо согласуется с современными представлениями о процессах, происходящих при воздействии продуктов выстрела на материал преграды.

Для изучения влияния дистанции выстрела на распределение продуктов выстрела по поверхности мишени были построены графические зависимости содержания свинца (рис. 1) и дифениламина (рис. 2) (по логарифмической шкале) от дистанции выстрела.

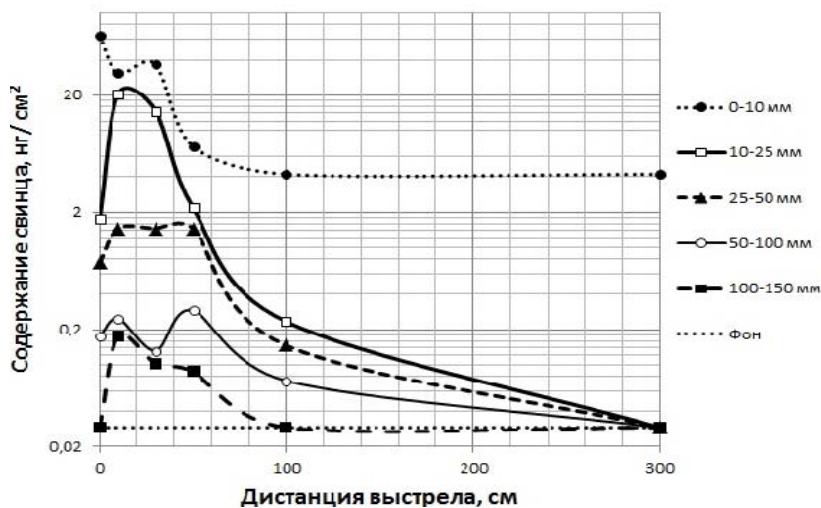


Рис. 1. Графические зависимости содержания свинца (в логарифмическом масштабе) на различных участках материала мишеней от дистанции выстрела спортивно-охотничьим патроном со свинцовой безоболочечной пулей из винтовки ТОЗ-78-01 калибр 5,6 мм

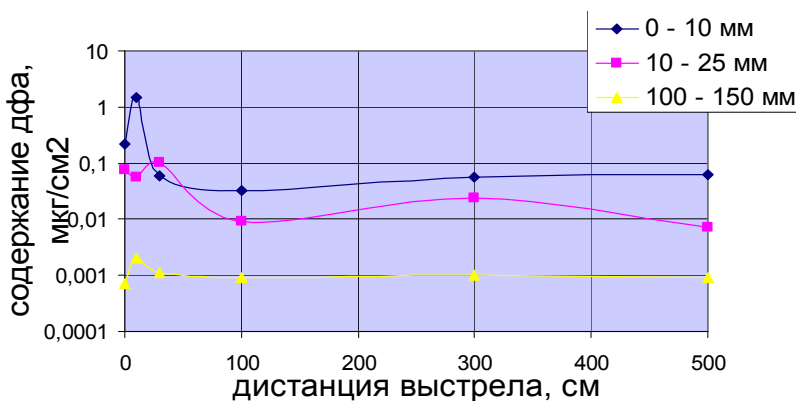


Рис. 2. Графические зависимости содержания дифениламина (в логарифмическом масштабе) на различных участках материала мишеней от дистанции выстрела из пистолета Макарова

Результаты количественного анализа показывают, что для участков мишеней, находящихся на разном удалении от центров повреждения, кривые содержания свинца и дифениламина при выстреле с различных дистанций имеют значительные различия. Эти кривые имеют на начальном этапе явно выраженные экстремумы, что можно объяснить взаимным наложением процессов образования следов на многослойной преграде при прохождении через нее свинцового снаряда и воздействия газопороховой струи.

Проанализировав форму полученных кривых (см. рис. 1), можно прийти к выводу, что для целей определения дистанции «близкого выстрела» по распределению свинца и дифениламина в большей степени подходит участок мишени, находящийся на расстоянии 10–25 мм от центра повреждения. На участке мишени, прилегающем к ее центру, свинец отлагается не только за счет воздействия газообразных продуктов выстрела, но и в ходе образования «пояска обтирания» при непосредственном контакте свинцовой пули с краями огнестрельного повреждения, а на участках мишени, более удаленных от ее центра, газообразные продукты выстрела оказывают значительно меньшее воздействие. В то же время при выстреле «в упор» свинец отлагается иным образом, отличным от выстрела с прочих дистанций, на что кроме этого будут указывать иные признаки выстрела с такой «специфичной» дистанции. Аналогичные закономерности наблюдаются по распределению дифениламина на различных участках материала мишеней от дистанции выстрела из пистолета Макарова.

Таким образом, метод инверсионной вольтамперометрии позволяет экспериментальным путем устанавливать дистанцию «близкого выстрела» по содержанию свинца и дифениламина на участке мишени, расположенном в 10–25 мм от ее центра.

Используя справочную информацию о химическом составе материала оружия и боеприпасов, мы предварительно изучили химический состав

отложений копоти на выстрелянной гильзе или стволе оружия. Качественный состав отложений копоти на стреляной гильзе или на оружии в достаточной степени отражает спектр рентгеновской флуоресценции. Для регистрации спектров флуоресценции применялся рентгеновский аппарат для спектрального анализа «Спектроскан Макс-GV». На рис. 3 приведен спектр отложений копоти, снятых на фильтровальную бумагу с гильзы от патрона калибра 5,6 мм, выстрелянного из винтовки ТОЗ-78-01. Для сравнения на рис. 4 представлен спектр отложений копоти, снятых на фильтровальную бумагу с гильзы от патрона марки «9×18 мм ПМ», выстрелянного из пистолета Макарова.

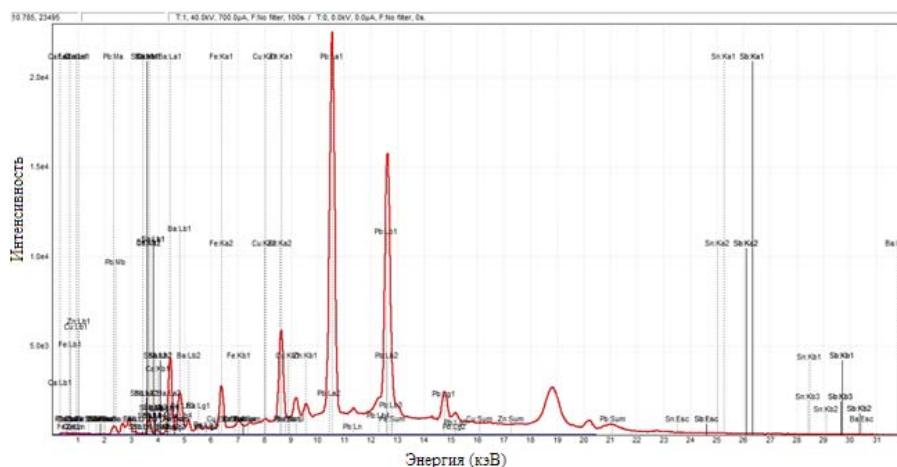


Рис. 3. Спектр рентгеновской флуоресценции копоти с гильзы после выстрела из винтовки ТОЗ-78-01 патроном калибра 5,6 мм

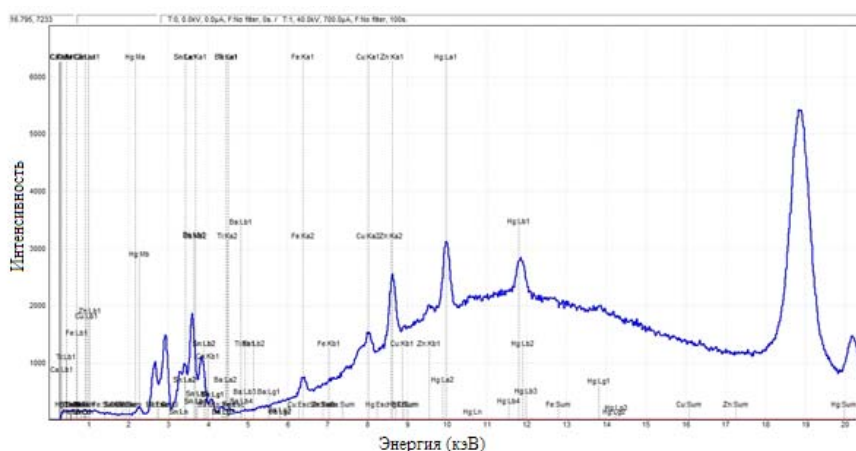


Рис. 4. Спектр рентгеновской флуоресценции копоти с гильзы после выстрела из винтовки ТОЗ-78-01 патроном марки «9×18 мм ПМ»

Как видно из полученных спектров, элементный состав копоти на гильзах отражает особенности химического состава материалов, из которых были изготовлены патрон и оружие. Относительное преобладание в спектре копоти от патрона калибра 5,6 мм полос флуоресценции свинца хорошо согласуется с безоболочечной свинцовой пулей в конструкции этого патрона, а высокая относительная интенсивность полос флуоресценции цинка и меди в спектре копоти от патрона марки «9×18 мм ПМ» – с плакированной томпаком (разновидность латуни) оболочкой пули от пистолета Макарова. Таким образом, кроме свинца и дифениламина методом вольтамперометрии в продуктах выстрела можно определять такие специфические элементы, как медь, цинк, олово, сурьму и ртуть.

Выводы

1. Показана высокая эффективность применения метода вольтамперометрии для контроля специфичных элементов в продуктах огнестрельного выстрела на объектах криминалистики.

2. Инверсионная вольтамперометрия является достаточно универсальным методом количественного микроэлементного анализа, обладающим чувствительностью и точностью, достаточными для решения такой сложной и важно задачи судебной химии, как определение дистанции выстрела по концентрации некоторых элементов в материале мишени.

Полученные экспериментальные результаты расширяют область практического использования данного метода и указывают один из перспективных путей развития отечественного приборостроения, а также его методического обеспечения.

Литература

1. Ануфриев М.В., Бачурин Л.В., Мокроусов А.А. и др. Выявление продуктов выстрела на руках и одежде проверяемых лиц с целью установления факта производства ими стрельбы : методические рекомендации. М. : ЭКЦ МВД России, 1999. 33 с.
2. Павилова Г.В., Бежанишвили Г.С. Аналитическая химия в судебной экспертизе // Российский химический журнал. 2002. Т. 46, № 4. С. 76–80.
3. Казимиров В.И. Обнаружение компонентов продуктов выстрела на объектах-носителях комплексом инструментальных методов : дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород : Нижегород. гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского, 2009. 129 с.
4. Слепченко Г.Б., Пикула Н.П., Захарова Э.А. и др. Применение вольтамперометрических методов для контроля биологических объектов на содержание микроэлементов // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319, № 3. С. 69–73.
5. Слепченко Г.Б., Захарова Э.А., Черемпей Е.Г. и др. Контроль качества и безопасности биологически активных добавок методом вольтамперометрии. Определение Zn, Cd, Pb, Cu, Fe, As, Se // Химико-фармацевтический журнал. 2005. Т. 39, № 11. С. 50–53.

Авторский коллектив:

Сорокин Игорь Александрович, аспирант Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: nikel527@mail.ru

Слепченко Галина Борисовна, доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: slepchenkogb@mail.ru

Нехорошев Сергей Викторович, доктор технических наук, профессор кафедры химии Югорского государственного университета (г. Ханты-Мансийск, Россия). E-mail: serg-nehor@rambler.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 4 (6), 31-38. DOI: 10.17223/24135542/6/3

I.A. Sorokin¹, G.B. Slepchenko¹, S.V. Nekhoroshev²

¹ National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation)

² Yugra State University (Khanty-Mansiysk, Russian Federation)

Component control gunshot wound products by stripping voltammetry

Stripping voltammetry is widely used for the determination of lead in various control objects, and the quantity of lead in objects with gunshot damage is of great interest in ballistic examination, for which spectral methods are commonly used.

The paper shows the possibility of using stripping voltammetry to monitor product shot (lead and diphenylamine) and conduct voltammetric evaluation of the content of lead and diphenylamine at different distances in the material of the target.

To explore the possibility of stripping voltammetry solving forensic tasks, experimental shootings were performed with a TOZ-78-01 5.6-caliber rifle, sports and hunting ammunition, and a Makarov gun at a variety of distances.

Determination of lead was carried out in solution of 0.04 M formic acid on a mercury-film electrode with accumulation potential = -1.4 V. Diphenylamine was determined in the solution 0.1M KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O at the glassy carbon electrode at a potential of accumulation = -0.1 V. For the purposes of determining the distance of the "close shot" on the distribution of lead and diphenylamine a more suitable target site is located 10–25 mm from the center of the damage. On the site of the target adjacent to the center, lead is deposited not only by exposure to the gaseous products shot, but also during the formation of the "belt wiping" by direct contact of a lead bullet with the edges that are burned, and in the area of the target is more remote from its center, the gaseous products shot have a much smaller impact. At the same time, the shot "at close range" deposited the lead differently than the shot from other distances, in addition to other indications of the specific distance of the shot. Similar patterns were observed in the distribution of diphenylamine in different parts of the target materials from a distance shot from a Makarov pistol.

Stripping voltammetry is a method universal enough for quantitative analysis of trace elements having sensitivity and accuracy sufficient to address such complex and important tasks of forensic chemistry as determining shot distance by the concentration of certain elements in the target material.

Keywords: *judicial chemistry; criminalistics; voltammetry; method; shot products.*

References

1. Anufriyev M.V., Bachurin L.V., Mokrousov A.A., etc. Identification of products of a shot on hands and clothes of the checked persons for the purpose of factual determination of pro-

- duction of firing by them. Methodical recommendations. Moscow: EKTs Ministry of Internal Affairs of Russia, 1999. P.33.
2. Pavilova G.V., Bezhanishvili G.S. Analytical chemistry in judicial examination. Russian chemical journal. 2002;46(4):76-80.
 3. Kazimirov V.I. Detection of components of products of a shot on objects carriers a complex of tool methods: yew. ... Cand.of Chem.Sci. Nizhny Novgorod: Nizhegor. state. un-t of N. I. Lobachevsky, 2009. P. 129.
 4. Slepchenko G.B., Pikula N.P., Zakharov E.A., etc. Application of voltammetric methods for control of biological objects on content of minerals. Bulletin of the Tomsk polytechnic university. 2011;319(3):69-73.

Information about authors:

Sorokin Igor A., postgraduate student National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: nikel527@mail.ru

Slepchenko Galina B., Doctor of Chemistry, professor of department of physical and analytical chemistry of Institute of natural resources National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: slepchenkogb@mail.ru

Nekhoroshev Sergey V., Doctor of Engineering, professor of department of chemistry Yugra State University (Khanty-Mansiysk, Russian Federation). E-mail: serg-nehor@rambler.ru

БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.061: 54.066: 57.087.1

DOI: 10.17223/24135542/6/4

С.Л. Сафронюк, Т.В. Крамарь, М.В. Назаренко

*Медицинская академия имени С.И. Георгиевского ФГАОУ ВО
«КФУ имени В.И. Вернадского» (г. Симферополь, Россия)*

Оценка влияния заместителей в гетерофункциональных производных 1,2,4-триазинохиназолинтиоуксусной кислоты на биолюминесценцию бактерий

*Произведена оценка биологической активности производных 1,2,4-триазинохиназолинтиоуксусной кислоты биолюминесцентным методом. Выявлена корреляция между структурой и биологическим эффектом. В результате проведенных исследований определен общий вид структуры с наиболее выраженной токсичностью в отношении люминесцентного штамма бактерии *Photobacterium leiognathi* Sh1.*

Ключевые слова: биолюминесценция; люминесцентные бактерии; гетерофункциональные производные; 1,2,4-триазинохиназолинтиоуксусные кислоты.

Введение

В связи с современными требованиями экологической безопасности перед учёными различных специальностей – химиками, биологами, фармакологами – стоит задача разработки биологически активных препаратов, обладающих, наряду с минимальной опасностью для человека и окружающей среды, эффективным целевым действием [1]. Для этого было организовано много проектов по предсказанию биологической активности, основанные как на статистическом анализе частоты встречаемости функциональных групп (PASS) [2], так и на соответствии определенного набора физико-химических дескрипторов вещества наблюдаемым биологическим эффектам при их действии (MATRIX) [3]. Однако при поиске и создании новых лекарственных средств наряду с развитием скрининговых систем все большее значение приобретают рациональные подходы, основанные на исследовании зависимости биологической активности химических соединений от молекулярной структуры. Взаимосвязь «структура – активность» (Structure – Activity relationship – SAR; Quantitative Structure – Activity Relationship – QSAR) может быть использована для предсказания биологического действия нетестированных соединений с целью отбора более пер-

спективных химических структур для последующих углубленных исследований [4].

Цель исследования – произвести оценку биологической активности производных 1,2,4-триазинохиназолинтиоуксусной кислоты (NKV) биолюминесцентным методом; определить заместители, введение которых в структуру исследуемых соединений изменяет биологический эффект и/или его силу в отношении светящихся бактерий.

Материалы и методы

Тест-объектами в работе выступали различные производные 1,2,4-триазинохиназолинтиоуксусной кислоты, синтезированные на кафедре фармацевтической химии Запорожского государственного медицинского университета. Структурная формула представлена на рис. 1 [5].

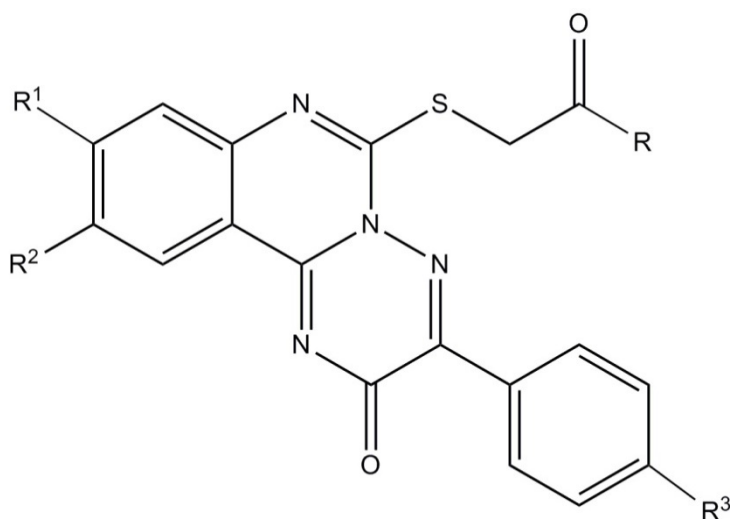


Рис. 1. Общая формула исследуемых производных
 $R - OH, C_nH_mO_xF_yN_zBr_q$; $R^1 - F, Cl, Br, I, H, O-CH_3, C_6H_5$; $R^2, R^3 - F, Cl, Br, I, H$

Оценку растворимости NKV проводили визуально согласно методике оценки прозрачности и степени мутности жидкостей в компараторе [6]. Приготовление растворов осуществляли путем взвешивания 5 мг каждого образца на аналитических весах ВЛР – 200 (Госметр, Россия) или отбором 5–50 мкм³ механическим дозатором переменного объема (Proline, Biohit, Финляндия) в пробирки 1,5 мл типа Эппендорф (с замком Safe-Lock, бесцветные, Eppendorf, Германия) с последующим добавлением растворителя или дисперсионной среды. Растворитель – диметилсульфоксид (ДМСО) (Таурус, Россия), оптимальный органический растворитель для проведения скринингового биотестирования веществ при различных условиях [7]. Дисперсная среда – 2,5–3%-ный (масса/объем) раствор натрия хлорида

(НПФ «Невский химик», Россия). Полученную систему интенсивно перемешивали с помощью вибрационной мешалки (ВМ-2, Россия) в течение 10–15 мин.

Скрининг биологической активности производили с использованием биолюминесцентного метода [8], позволяющего неспецифически, независимо от механизма действия химических веществ определять их концентрацию по биологическому эффекту на морские светящиеся бактерии [9]. При анализе производных NKV использовали люминесцентные бактерии *Photobacterium leiognathi* Sh1 [10, 11], выделенные из Азовского моря, входящие в состав коллекции светящихся бактерий Медицинской академии имени С.И. Георгиевского Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Детальное изучение этого штамма выявило его высокую чувствительность к действию химических веществ различной структуры и биологической активности [11, 12]. Культивирование, пролонгирование жизнедеятельности и получение чистых культур клеток проводили с использованием микробиологических подходов [13] на жидких и плотных питательных средах (HiMedia Laboratories Pvt. Limited, Индия).

Для определения интенсивности биолюминесценции бактерий в методике использовали биохемилюминометр БХЛ-06 (Нижний Новгород, Россия). Биологический эффект исследуемых образцов анализировали с использованием двух подходов в тестировании:

– Острое действие (токсичность) образцов определяли путем внесения в кюветы люминометра, при смешивании 0,8–0,9 мл тестируемого раствора в 2,5–3%-ном (масса/объем) растворе натрия хлорида и 50 мкм³ бактериальной суспензии. Регистрировали изменение интенсивности биолюминесценции в течение 10–15 мин с использованием самописца. Результаты представляли в виде зависимости интенсивности биолюминесценции от концентрации вещества [14]:

$$I = I_i/I_0 \times 100\%,$$

где I_i – интенсивность биолюминесценции в присутствии вещества; I_0 – интенсивность биолюминесценции в контроле.

– Хроническое действие (токсичность) определяли по эффекту тестируемого объекта на рост и биолюминесценцию светящихся бактерий. В кюветы люминометра вносили 0,8–0,9 мл 3%-ного (масса/объем) раствора хлорида натрия, 5–50 мкм³ тестируемого образца, 50 мкм³ суспензии светящихся бактерий и 20–50 мкм³ стерильной среды для светящихся бактерий. Помещали в термостат (ТС-80М, Россия) при температуре 30°C на 16 ч. Измерение биолюминесценции и обработку результатов проводили аналогично методике определения острого действия [Там же].

Результаты и обсуждение

Определение заместителей в ряду производных 1,2,4-триазинохиназол-интиоуксусных кислот проводилось по 2D структурам молекул, описанных

в методиках синтеза [5]. В качестве основной цепи соединений выбрали гетероцикл 6-((2-оксо-3-фенил-2Н-[1,2,4]триазино[2,3-с]хиназолин-6-ил)тио)ацетамид. В результате определили: циклические радикалы (адамантан, азапен, бицикло[2,2,1]гептан (норборан)), ароматические радикалы (анизол, трифлюоробензен), гетероциклические радикалы (1-метилпирроллидон, 3-метилпиперидин, 5-метилизоксазол, триметилморфолин), галоген-радикалы (бром, йод, фтор, хлор) и карбоксильная группа. Выделенные заместители содержали фармакофорные группы или их комбинации с циклическими, ароматическими или гетероциклическими фрагментами. В свою очередь адамантан, азапан, бицикло[2,2,1]гептан, анизол, трифлюоробензен, 1-метилпирроллидон, 3-метилпиперидин, 5-метилизоксазол, триметилморфолин, бром, йод, фтор, хлор сами по себе обладают антибактериальными свойствами, связанными с физико-химическими особенностями молекул и атомов [16–22]. Повышение активности системы флавиновых ферментов с образованием перекиси водорода вместо воды и/или нарушение синтеза воска, входящего в состав клеточной стенки, оказывала карбоксильная группа, что вызывало наиболее сильное снижение люминесценции бактерий.

Для оценки биологической активности производных 1,2,4-триазинохиназолинтиоуксусной кислоты исследовали возможность получения истинных растворов (ИР) гомологов в анализируемой пробе, поскольку измерения интегрального светового потока проводятся в жидкой фазе [15]. Вначале исследовали возможность порошков NKV с ДМСО образовывать ИР. Мониторинг солюбилизации производных при нормальных условиях ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, $101,3 \pm 0,1$ кПа) показал следующее: 12 субстанций растворимы в ДМСО с образованием ИР, 30 соединений сформировали суспензии. Для 30 систем-суспензий производили нагрев до $60 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в течение 60 мин во избежание изменения в физико-химических свойствах синтезированных структур, а растворимость оценивалась через каждые 15 мин согласно указанной ранее методике [6]. По истечении одного часа выдержки бинарных систем (суспензий) при $60 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 6 производных NKV не произвели переход из суспензионного в истинный тип раствора. После охлаждения образцов до комнатной температуры ИР вещества NKV–64 преобразовался в суспензию. Результаты оценки растворимости производных представлены в табл. 1.

Проводили оценку агрегативной устойчивости полученных систем, растворов NKV в ДМСО, после внесения в 2,5–3%-ный (масса/объем) раствор натрия хлорида – оптимальный для жизнедеятельности тест-штамма бактерий, который выступал в качестве дисперсной среды при биолюминесцентном скрининге. Изменения дисперсности регистрировали как в предыдущей серии экспериментов по исследованию растворимости NKV в ДМСО. В итоге при введении в пробу 5 мкм^3 систем исследуемых гомологов 25 соединений давали видимый осадок. При добавлении 25 мкм^3 получили только 3 ИР. При внесении 50 мкм^3 только вещества с кодовыми названиями NKV–35 и NKV–40 не выпали в осадок.

Таблица 1

Результаты оценки растворимости производных NKV

Название вещества Свойства			Номер NKV						
			29, 55, 57, 60, 63, 65	30, 32, 42, 43, 44, 45, 47, 48, 50, 53, 59, 61	31, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 49, 51, 52, 54, 56, 58, 67, 69, 70	34, 40, 68, 71	46, 62	64	66
Окраска раствора			Прозрачный, соломенно-желтый, лимонный, желто-коричневый, оранжевый						
Растворимость	При 25±0,1°C		—	+	—	—	—	—	—
	При нагре- вании до 60±0,1°C в течение	15 мин	—	+	+	—	—	—	—
		30 мин	—	+	+	—	+	—	—
		45 мин	—	+	+	+	+	+	—
		60 мин	—	+	+	+	+	+	+
	При охлаждении до 25±0,1°C после нагревания		—	+	+	+	+	—	+

Примечание. «+» – производное образует ИР с ДМСО при указанных условиях; «–» – производное не образует ИР с ДМСО при указанных условиях.

В результате использованных подходов для получения ИР NKV в ДМСО показали, что из 42 исследуемых субстанций получение ИР семи производных (NKV–29, NKV–55, NKV–57, NKV–60, NKV–63, NKV–64, NKV–65) оказалось невозможным (в искомых условиях) при исходной концентрации 5 мг/мл. По полученным данным 95% порошков NKV при внесении в заданные условия для проведения скрининга биологической активности с использованием биolumинесцентного метода образовывали суспензии. В результате для достижения наиболее сопоставимых условий с методикой тестирования на *P. Leiognathi* Sh1 [15] при исследовании производных NKV вводили дополнительный фактор перемешивания в методику острого и хронического подхода к биотестированию.

Результаты скрининга биологической активности с использованием биolumинесцентного метода представлены на рис. 2. По данным [8–10, 14], как ингибирование биolumинесценции, так и ее активирование более чем на 50% связано с проявлением токсичности. На основании полученных данных все NKV условно можно разделить на 4 группы по уровню токсичности и/или эффективно действующей концентрации, изменяющей (для данной группы веществ – ингибирующей) интенсивность люминесценции на 50% (ЭК₅₀).

В первую группу «нейтральные вещества» ЭК₅₀ свыше 0,25 мг/мл вошли представители NKV № 29, 33, 34, 36, 38, 40, 56, 57, 59, 62, 63, 68, 69. Вторая группа, «слабые ингибиторы» (ЭК₅₀ от 0,175 до 0,25 мг/мл), состоит из NKV № 30, 32, 35, 37, 39, 55, 61. Третья группа, «умеренные ингибиторы» (ЭК₅₀ от 0,05 л до 0,1 мг/мл), состоит из NKV № 31, 58, 60, 64, 65, 66, 70, 71. Четвертая группа, «сильные ингибиторы» (ЭК₅₀ меньше 0,025 мг/мл), состоит из NKV № 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 67.

При оценке данных острой и хронической биологической активности с использованием биолюминесцентного метода анализа выявили корреляционную зависимость к ингибированию люминесценции в обоих подходах к тестированию (рис. 3).

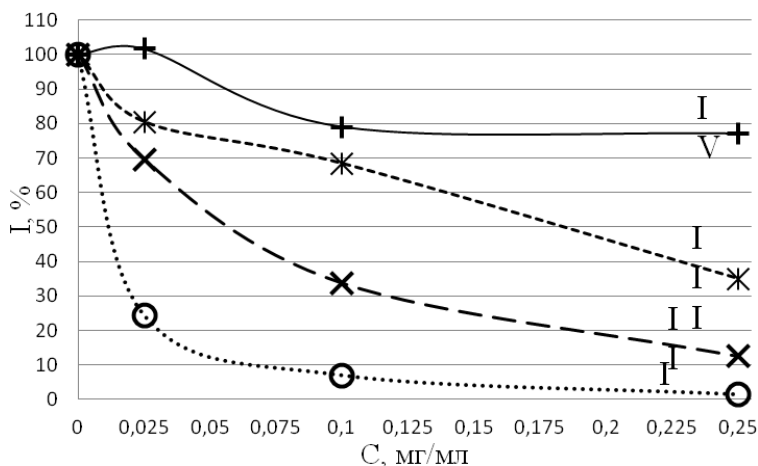


Рис. 2. Интенсивности люминесценции от концентрации производного NKV в пробе.
I – «нейтральные вещества»; II – «слабые ингибиторы»; III – «умеренные ингибиторы»;
IV – «сильные ингибиторы»

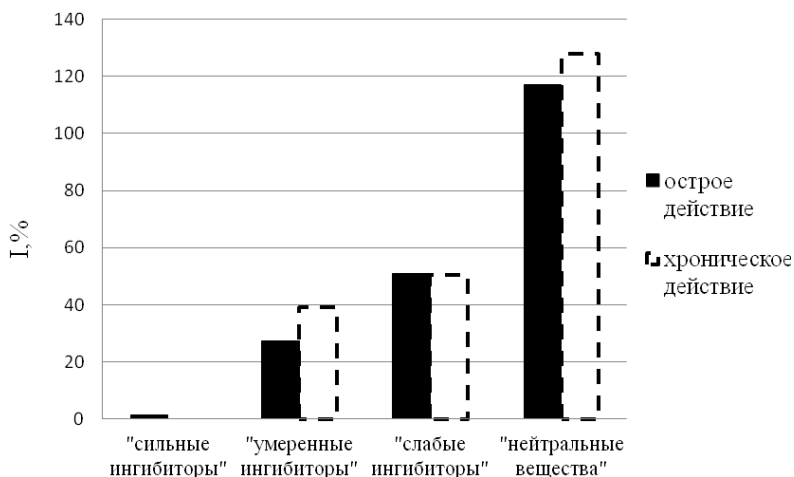


Рис. 3. Корреляция ингибирования свечения по группам

Сравнение структуры и биоактивности тестируемых веществ выявило ряд зависимостей, влияющих на силу ингибирующего эффекта свечения соединения в отношении тест-культур бактерий. Увеличение токсического действия непосредственно связано с изменением числа галогенов от 1 до

6 единиц в структуре соединения с учетом индивидуальных физико-химических свойств атомов в ряду йод, бром, хлор, фтор. К примеру, сила ингибирования свечения производного NKV, содержащего в своей структуре два атома фтора, меньше, чем аналогичный эффект, оказываемый NKV, содержащим один атом хлора. Замещение атома водорода на галоген в 9-м положении, относительно основной гетероциклической цепи 1,2,4-триазинохиназолинтиоуксусной кислоты, характеризует более сильным снижением люминесценции, чем в 10-м. Удлинение углеродной цепи в радикалах на одну метильную или метокси-группу приводит к снижению токсического воздействия NKV. Определили, что производные 1,2,4-триазинохиназолинтиоуксусной кислоты являются более сильными ингибиторами бактериальной люминесценции, чем тиацетамиды 1,2,4-триазинохиназолина. В свою очередь, среди 1,2,4-триазино-[2,3-с]хиназолин-6-илтиоацетамидов сила токсического действия увеличивается, если в ацетамидном участке (R, см. рис. 1) производили замещение водорода на фармакофорные группы или их комбинации с циклическими, ароматическими или гетероциклическими фрагментами. Определен общий вид структуры среди тестируемых NKV с наиболее выраженной способностью к ингибированию люминесценции штамма *P. Leiognathi* Sh1 - 2-((9-R¹-10-R²-3-(4-R³-фенил)-2-оксо-2H-[1,2,4]триазино[2,3-с]хиназолин-6-ил)тио)уксусные кислоты (рис. 4). Вне зависимости от заместителей R¹, R², R³ сила токсического действия составила 80±10% от контрольных значений люминесценции для производных.

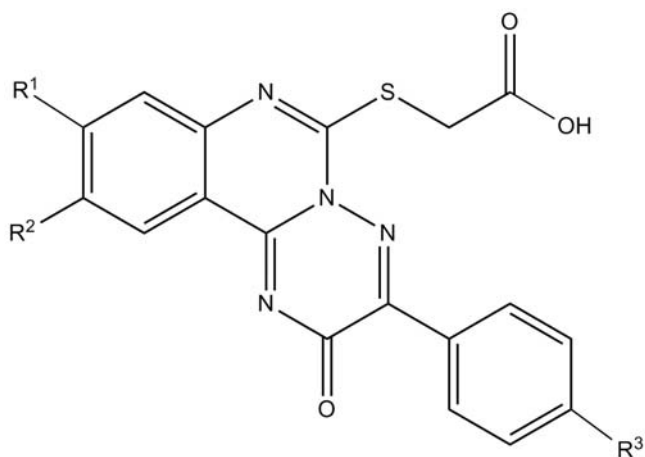


Рис. 4. Схема производных NKV с наибольшим ингибирующим действием
R¹ – F, Cl, Br, I, H, O–CH₃; R², R³ – F, Cl, Br, I, H [7,5 см]

Выводы

В результате проведенных исследований определен общий вид структуры с наиболее выраженной токсичностью 2-((10-R¹-9-R²-3-(4-R³-фенил)-

2-оксо-2Н-[1,2,4]триазино[2,3-с]хиназолин-6-ил)тио)уксусной кислоты, согласно рис. 4. Определены группы, влияющие на силу биоцидного действия производных 1,2,4-триазинохиназолинтиоуксусной кислоты. Полученные результаты дают основу для создания фрагментных дескрипторов, которые вместе с физико-химическими дескрипторами позволят выстроить количественные модели SAR и QSAR в ряду производных 1,2,4-триазинохиназолинтиоуксусной кислоты.

Литература

1. Кирлан С.А. Моделирование и прогноз свойств биологически активных гетероциклических соединений на основе связи «структура–активность–токсичность»: дис. ... д-ра хим. наук. Уфа, 2011. 302 с.
2. Соломонов Б.Н., Седов Н.А. Метод расчета энергий гиббса гидрофобного эффекта и специфического взаимодействия неэлектролитов в водных растворах // Журнал физической химии. 2008. Т. 83, № 7. С. 1259–1263.
3. Смирнов И.В. Новые подходы к оценке взаимосвязи электронного строения и специфической активности лекарственных веществ на примере производных сульфонилбензойной кислоты: дис. ... д-ра мед. наук. Барнаул, 2012. 270 с.
4. Габриелян Л.И. Исследование взаимосвязей между молекулярной структурой и гепатозащитной активностью химических соединений: дис. канд. биол. наук. М., 2005. 117 с.
5. Nosulenko I.S., Voskoboynik O.Yu., Berest G.G., Safronyuk S.L., Kovalenko S.I., Katshev A.V., Sinyak R.S., Palchikov V.O. Synthesis and antiviral activity of [(9-R1-10-R2-3-R2-OXO-2H-[1,2,4]-triazino[2,3-c]QUINAZOLIN-6-YL)thio] acetamides derivatives with the fragments of carcass amines // Журнал органічної та фармацевтичної хімії. 2014. Т. 1, № 12. С. 17–27.
6. Определение прозрачности и степени мутности жидкостей. Государственная фармакопея. 1984. Vol. XII(1). С. 680–681.
7. Кацев А.М., Шандровская А.С., Абдураманова Э.Р. Оптимизация выбора органических растворителей для проведения скринингового биотестирования лекарственных веществ // Запорожский медицинский журнал. 2011. Т. 13. № 1. С. 83–86.
8. Roda A., Guardigli M., Mishelini E. [et al.] Peer reviewed: analytical bioluminescence and chemiluminescence // Anal. Chem. 2003. Vol. 75, No. 25. P. 462–470.
9. Кацев А.М., Сафронюк С.Л., Цокало И.Е., Шереметьева А.В., Стародуб Н.Ф. Оценка применимости билюминесцентного анализа при определении активности лекарственных препаратов // Ветеринарна біотехнологія. 2013. № 22. С. 188–195.
10. Дерябин Д.Г. Бактериальная билюминесценция: фундаментальные и прикладные аспекты. М.: Наука, 2009. 248 с.
11. Кацев А.М., Макемсон Дж. Идентификация светящихся бактерий, выделенных из Черного и Азовского морей // Ученые записки ТНУ им. В.И. Вернадского. Сер. «Биология, химия». 2006. Вып. 19, № 4. С. 111–116.
12. Katsev A.M., Wegrzyn G., Szpilewska H. Effects of hydrogen peroxide on light emission by various strains of marine luminescent bacteria // J. Basic Microbiol. 2004. V. 44, No. 3. P. 178–184.
13. Воробьев А.А., Кривошеин Ю.С., Ширококов В.П. Медицинская и санитарная микробиология: учеб. пособие. М., 2003. 464 с.
14. Кацев А.М., Скамрова Г.Б., Евстигнеев М.П. Изучение биологического действия комбинаций ДНК-интеркаляторов с кофеином на люминесцентные бактерии // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Сер. «Биология, химия». 2014. Вып. 27 (66), № 2. С. 186–195.

15. Методика визначення токсичності води на бактеріях *Photobacterium phosphoreum* (Cohn) Ford // Свидетельство № 224. 01. 13. 194/2002, выданное Уральским НИИ метрологии, а также согласно КНД 211. 1. 4. 060–97.
16. Leonova M.V., Golovin E.V., Shiriaev A.K., Savinova O.V., Klimochkin Yu.V., Skomorohov M.Yu., Kuznetsov S.A. Aminoderivatives of adamantane with antiviral activity against influenza viruses. Pat. of Russian Federation № 2401263.
17. Buagergen R., Burry B., Burry M., Kazella P., Erber J. M., Ler P., Nizato P., Raymon P., Verner J. Benzene derivatives, methods of their preparation and pharmaceutical composition with their content. Pat. of Russian Federation № 2248964. Application Date: 08.06.2000, Publication Date: 10.09.2003.
18. Bernardon J.-M. Bicyclic aromatic compounds and baised on them composition. Pat. of Russian Federation № 2188190.
19. Слепенькин А.В. Метаболизм адамантана и его производных бактериями рода *Pseudomonas*, несущими плазмиду биodeградации : дис. ... канд. биол. наук. Пушино, 2000. 141 с.
20. Исаханян А.У., Геворгян Г.А., Арутюнян Н.С., Токмаджян Г.Г., Пароникян Р.В., Татевосян А.А., Шахатунни А.А. Синтез и некоторые биологические свойства йодметилатов аминокислотных эфиров замещенных уксусных и пропионовых кислот // Химико-фармацевтический журнал. 2013. № 9. С. 29–32.
21. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. М., 1988. Т. 1. 623 с.
22. Калюкова Е.Н. Свойства неметаллов и их соединений : учеб. пособие. Ульяновск, 2002. 112 с.

Авторский коллектив:

Сафронок Сергей Леонидович, ассистент кафедры медицинской и фармацевтической химии Медицинской академии имени С.И. Георгиевского ФГАОУ ВО «КФУ имени В.И. Вернадского» (г. Симферополь, Россия). E-mail: pharmlab01@mail.ru

Крамарь Татьяна Вадимовна, студентка 4-го курса 2-го медицинского факультета специальности «Лечебное дело» Медицинской академии имени С.И. Георгиевского ФГАОУ ВО «КФУ имени В.И. Вернадского» (г. Симферополь, Россия). E-mail: kramarva@gmail.com

Назаренко Мария Викторовна, ассистент кафедры медицинской и фармацевтической химии Медицинской академии имени С.И. Георгиевского ФГАОУ ВО «КФУ имени В.И. Вернадского» (г. Симферополь, Россия). E-mail: maryn1988@gmail.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 4 (6), 39–49. DOI: 10.17223/24135542/6/4

S.L. Safronyuk, T.N. Kramar, M.V. Nazarenko

*Crimean Federal University V.I. Vernadsky, Medical Academy S.I. Georgievsky
(Simferopol, Russian Federation)*

**The influence of substituents in the heterofunctional derivatives
of 1,2,4-triazinohinazolin thioacetic acid on bioluminescent bacteria**

Substituents were identified in the structure of test compounds: cyclic radicals (adamantane, azapen, norborane), aromatic radicals (anisole, trifluorobenzene), heterocyclic radicals (1-methyl pyrrolidone, trimethyl morfolin), halogen radicals (bromine, iodine, fluorine, chlorine), and a carboxyl group. Correlation between the structure and the biological effect was found.

An assessment of the biological activity of 1,2,4-triazinohinazolin thioacetic acid (NKV) was created by a bioluminescent method. Results of screening the biological activity divided conditionally all NKV into 4 groups by level of toxicity: 'neutral substance' with EC_{50} of 0.25 mg/ml; 'weak inhibitor' with EC_{50} of 0.175–0.25 mg/ml;

'moderate inhibitor' with EC_{50} of 0.05–0.1 mg/ml; and 'strong inhibitor' with $EC_{50} < 0.025$ mg/ml.

The study defined the general form of the structure with the most severe toxicity: 2-((10-R1-9-R2-3-(4-R3-phenyl)-2-oxo-2H-[1,2,4]triazino[2,3-c]quinazolin-6-yl)thio)acetic acid.

Keywords: bioluminescence; luminescent bacteria; heterofunctional derivatives; 1,2,4-triazinohinazolin thioacetic acid.

References

1. Kirlan S.A. *Modelirovanie I prognoz svoystv biologicheskii aktivnykh geterociklicheskikh soedineniy na osnove svyazi «struktura-aktivnost'-toksichnost'»* [Thesis for the degree of Doctor of Science]. Ufa; 2011:302. In Russian.
2. Solomonov B.N., Sedov I.A. A method for calculating the Gibbs energies of hydrophobic effects and specific interactions of nonelectrolytes in aqueous solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2008;82(7):1110–1114.
3. Smirnov I.V. *Novye podhodyk ocenke vzaimosvyazi elektronnoy stroeniya I specificheskoy aktivnosti lekarstvennykh veshchestv na primere proizvodnykh sulfonilbenzoinoy kisloty* [Thesis for the degree of Doctor of Science]. Barnaul; 2012:270. In Russian.
4. Gabrielyan L.I. *Issledovanie vzaimosvyazey mezhdu molekulyarnoy strukturoy I gepatozashchitnoy aktivnost' u khimicheskikh soedineniy* [Thesis for the degree of Doctor of Science]. Moscow; 2005:117. In Russian.
5. Nosulenko I.S., Voskoboinik O.Yu., Berest G.G., Safronyuk S.L., Kovalenko S.I., Katsev An.V., Sinyak R.S., Palchikov V.O. Synthesis and antiviral activity of [(9-R1-10-R2-3-R2-OXO-2 H-[1,2,4]-triazino[2,3- C]quinazolin-6-yl)thio] acetamides derivatives with the fragments of carcass amines. *Журнал органічної та фармацевтичної хімії* [Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry]. 2014;12(1):17–27.
6. *Opređenje prozračnosti I stepeni mutnosti gidkostey*. Gosudarstvennaya farmakopeya. 1984;XII(1):680–681
7. Katsev A. M., Shandrovskaia A.S., Abduramanova E.P. Optimizaciya vybora organicheskikh rastvoriteley dlya provedeniya skringovogo biotestirovaniya lekarstvennykh veshchestv. *Zaporozhskiy medicinskiy zhurnal* [Zaporozhye Medical Journal]. 2011;13(1):83–86
8. Roda A., Guardigli M., Michelini E., Mirasoli M., Pasini P. Peer reviewed: analytical bioluminescence and chemiluminescence. *Analytical chemistry*. 2003;75(21):462A–470A.
9. Katsev A. M., Safronuk S.L., Tsokalo I.E., Sheremet'eva A.V., Starodub N.F. Otsenka primenimosti bioluminestsennogo analiza pri opredelenii aktivnosti lekarstvennykh preparatov. *Veterinarnaya biotekhnologiya*. 2013;22:188–195.
10. Deryabin D.G. *Bakterialnaya bioluminestsentsiya: fundamentalnye I prikladnye aspekty*. Moscow: Science, 2009. P. 248. In Russian.
11. Katsev A.M., Makemson J. Identifikatsiya svetyashchikhsya bakteriy, vydelennykh iz Chernogo I Azovskogo morey. *Uchenye zapiski Tavricheskogo natsionalnogo universiteta im. V.I. Vernadskogo. Seriya: Biologiya, khimiya*. 2006;19(58),4:111–116. In Russian.
12. Katsev A.M., Wegrzyn G., Szpilewska H. Effects of hydrogen peroxide on light emission by various strains of marine luminescent bacteria. *J. Basic Microbiol*. 2004;44(3):178–184.
13. Vorob'ev A.A., Krivognein Yu.S., Shirobokov V.P. *Meditinskaya I sanitarnaya mikrobiologiya*. Uchebnoe posobie. Moscow: 2003;464. In Russian.
14. Katsev A.M., Skamrova G.B., Evstigneev M.P. Izuchenie biologicheskogo deystviya kombinatsiy DNK-interkalyatorov s kofeinom na luminestsentnye bakterii. *Uchenye*

- zapiski Tavricheskogo natsional'nogo universiteta im. V.I. Vernadskogo. Seriya: Biologiya, khimiya.* 2014;27(2):186–195. In Russian.
15. Metodika viznachennja toksichnosti vodi na bakterijah *Photobacterium phosphoreum* (Cohn) Ford // *Svidetel'stvo* № 224. 01. 13. 194/2002, vydannoe Ural'skim NII metrologii, a takzhe soglasno KND 211. 1. 4. 060–97. In Russian.
 16. Patent RU 2401263 Aminoderivatives of adamantane with antiviral activity against influenza viruses. Leonova M. V., Golovin E. V., Shiriaev A. K., Savinova O. V., Klimochkin Yu. V., Skomorohov M. Yu. Kuznetsov S. A.
 17. Patent RU 2248964 Benzene derivatives, methods of their preparation and pharmaceutical composition with their content. Buagergen R., Burry B., Burry M., Kazella P., Erber J. M., Ler P., Nizato P., Raymon P., Verner J. Application Date: 08.06.2000, Publication Date: 10.09.2003.
 18. Patent RU2188190 Bicyclic aromatic compounds and based on them composition. Bernardon J.-M.
 19. Slep'en'kin A. V. Metabolizm adamantana i ego proizvodnyh bakterijami roda *Pseudomonas*, nesushhimi plazmidu biodegradacii [Thesis for the degree of Doctor of Science]. Pushhino; 2000:141. In Russian.
 20. Isahanjan A.U., Gevorgjan G.A., Arutjunjan N.S., Tokmadzhjan G.G., Paronikjan R.V., Tatevosjan A.A., Shahatuni A.A. Sintez i nekotorye biologicheskie svojstva jodmetilatov aminoalkilovyh jefirov zameshennyh uksusnyh i propionovyh kislot. *Himiko-farmaceuticheskij zhurnal.* 2013;9:29–32. In Russian.
 21. Knunjanc I.L. *Himicheskaja jenciklopedija.* Moskva. 1988. Part 1. P. 623. In Russian.
 22. Kaljukova E.N. *Svojstva nemetallov i ih soedinenij: uchebnoe posobie*, Ul'janovsk. 2002. 112 s. In Russian.

Information about authors:

Safronyuk Sergey L., Crimean Federal University V.I. Vernadsky, Medical Academy S.I. Georgievsky (Simferopol, Russian Federation). E-mail: pharmalab01@mail.ru

Kramar Tatyana N., Crimean Federal University V.I. Vernadsky, Medical Academy S.I. Georgievsky (Simferopol, Russian Federation). E-mail: kramarva@gmail.com

Nazarenko Maria V., Crimean Federal University V.I. Vernadsky, Medical Academy of S.I. Georgievsky (Simferopol, Russian Federation). E-mail: maryn1988@gmail.com

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64

DOI: 10.17223/24135542/6/5

В.Р. Утяганова¹, М.С. Фуфаева², В.Н. Манжай^{1,2}

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

² *Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
(г. Томск, Россия)*

Изучение реологических свойств трехкомпонентных криогелей

В работе предложен способ формирования криогелей на основе водного раствора поливинилового спирта, наполненных трансформаторным маслом и нефтеполимерной смолой. Исследовано влияние содержания трансформаторного масла и нефтеполимерной смолы на реологические свойства растворов поливинилового спирта и эмульсий, а также упругие и теплофизические свойства трехкомпонентных криогелей.

Ключевые слова: поливиниловый спирт; нефтеполимерная смола; эмульсия, вязкость; криогель; модуль упругости.

Введение

Замораживание концентрированных водных растворов поливинилового спирта (ПВС), их выдерживание в кристаллическом состоянии ($t < 0^\circ\text{C}$) в течение нескольких часов и последующее оттаивание в области положительных температур ($t > 0^\circ\text{C}$) приводит к образованию упругих (каучукоподобных) тел – криогелей. Сформированные в условиях кристаллизации растворителя криогели термообратимы, но плавятся они при температуре на несколько десятков градусов выше температуры их структурирования. Криогели применяют в медицине, биотехнологии, пищевой промышленности, а также при добыче и транспорте нефти. При введении гидрофобного наполнителя, например минерального масла или нефтеполимерных смол в исходный раствор полимера, криогели приобретают гидрофобные свойства. Такие криогели могут использоваться в качестве гидроизолирующего материала и водоотталкивающих экранов для предотвращения нежелательной фильтрации воды через стенки и днища гидротехнических объектов [1, 2].

Экспериментальная часть

В данной работе использовали водный раствор поливинилового спирта (ПВС) с молекулярной массой $M = 75 \cdot 10^3$, содержащий в своей структуре не

более 1% остаточных ацетатных групп после проведенного гидролиза поливинилацетата, плотность которого $1,0\text{--}1,1 \text{ кг/м}^3$ и вязкость $40\text{--}90 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

В качестве жидких гидрофобных наполнителей использовали отработанное трансформаторное масло (ТМ) и нефтеполимерную смолу (НПС). Трансформаторное масло представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую в основном из нафтенных и парафиновых углеводородов, а также из ароматических соединений. Насыщенные углеводороды составляют основную часть масла, их содержание может достигать 95 % мас. [3]. Нефтеполимерная смола (НПС) представляет собой олигомерный продукт, получаемый после проведения полимеризации непредельных углеводородов жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов.

Диспергирование минерального масла или нефтеполимерной смолы в водном растворе ПВС проводили на магнитной мешалке при скорости вращения 1000 об./мин.

Устойчивость полученных эмульсий оценивали по времени нахождения во взвешенном состоянии микроскопических капелек гидрофобного наполнителя (ГН). Поэтому после диспергирования определяли агрегативную устойчивость прямых эмульсий.

Измерения вязкости индивидуальных жидкостей и эмульсии проводили на ротационном вискозиметре «Реотест-2» в широком диапазоне скоростей сдвига ($\dot{\gamma} = 1\text{--}450 \text{ с}^{-1}$).

Для получения двухкомпонентных криогелей (вода – ПВС) водные растворы полимера замораживали и выдерживали в течение суток при температуре $T = -20^\circ\text{C}$, затем оттаивали их при температуре $T = 20^\circ\text{C}$. Маслонаполненные криогели получали после введения в водный раствор ПВС минерального масла или нефтеполимерной смолы, диспергирования и проведения цикла замораживания – размораживания.

Поскольку для охлаждения полимерного раствора до отрицательной температуры и его последующего замораживания требуется определенный интервал времени, то для формирования криогелей, содержащих масло, необходимо получать стабильные исходные водомасляные эмульсии, которые не расслаивались бы в течение нескольких часов. Поэтому в трехкомпонентную систему (полимер – вода – ГН) добавляли поверхностно-активное вещество (ПАВ), в качестве которого использовали водорастворимый образец АФ₉₋₁₂. Этот оксиэтилированный алкилфенол на основе тримера пропилена представляет собой техническую смесь полиэтиленгликолевых эфиров моноалкилфенолов следующего состава: $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, где C_9H_{19} – алкильный радикал, присоединенный к фенолу преимущественно в пара-положении к гидроксильной группе; $n = 12$ – усредненное число молей оксиэтилена, присоединенное к одному молю алкилфенолов.

Задавали деформацию (γ) сформированным образцам композитных криогелей и измеряли упругое напряжение (P), возникающее в материале. Затем по формуле Гука $P = G \cdot \gamma$ рассчитывали модуль упругости, присущий данному образцу (G).

Коэффициент теплопроводности криогелей определяли с помощью установки, состоящей из двух стальных коаксиальных цилиндров, в зазоре между которыми находилась исследуемая среда. Значение коэффициента теплопроводности рассчитывали по формуле

$$\lambda = Q \cdot \ln(R_{\text{бол.}}/R_{\text{мал.}}) / 2\pi \cdot L \cdot t \cdot (T_{\text{терм.}} - T),$$

где $R_{\text{бол.}}$ – внутренний радиус большого цилиндра; $R_{\text{мал.}}$ – наружный радиус малого цилиндра; Q – количество тепла, передаваемое от нагретой воды термостата к воде внутреннего цилиндра; L – высота малого цилиндра; T – текущая температура воды во внутреннем цилиндре в некоторый момент времени (t); $T_{\text{терм.}}$ – температура теплоносителя в термостате [4].

Температуру плавления криогелей определяли методом «падающего шарика» [4]. Для этого образец криогеля помещали в цилиндрический сосуд, на дне которого находился шарик из нержавеющей стали. Стеклообразный сосуд с криогелем запаивали и ставили в сушильный шкаф при начальной температуре 50°C и увеличивали температуру с шагом в 1°C. Образцы выдерживали при каждой температуре не менее 30 мин. За точку плавления ($T_{\text{пл}}$) принимали температуру, при которой шарик, проходя через слой плавящегося геля, падал на дно сосуда.

Гидроизоляционные свойства криогелей, наполненных гидрофобным материалом, оценивали гравиметрическим методом в течение 20 сут по величине степени набухания криогеля при контакте с водой. Степень набухания (α , %) криогеля рассчитывают по формуле

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где m_0 – масса исходного образца криогеля; m – масса набухшего образца криогеля.

Степень гидрофобности поверхности наполненного криогеля определяли методом компьютерного видеосканирования. На поверхность полученных криогелей наносили капли воды, через микроскоп регистрировали видеоклипы поведения капель (изменение размера капель). С помощью программы компьютерной обработки изображения определяли площадь, которую занимает капля воды через определенное время. Степень гидрофобности (β) поверхности криогеля рассчитывали по формуле

$$\beta = \frac{S_0 - S_1}{S_0},$$

где S_0 – начальная площадь капли воды; S_1 – площадь капельки воды через 200 с.

Результаты и их обсуждение

Агрегативно-седиментативная устойчивость систем растворов ПВС – НП смола. С практической точки зрения для получения криогелей

целесообразно использовать полимерный компонент в минимальных количествах, т.е. формировать криоструктураторы из растворов с концентрацией ПВС ~ 5 % мас., ниже которой у растворов полимерного образца с приведенными выше молекулярными характеристиками криоструктурирование не наблюдается. Но при такой малой концентрации полимерного раствора образуются малоустойчивые эмульсии как с трансформаторным маслом, так и с нефтеполимерной смолой, время расслаивания которых составляет менее часа. Поэтому для придания большей устойчивости водомасляным эмульсиям в композиции вводили поверхностно-активные вещества. Получали эмульсии и регистрировали их устойчивость, результаты представлены на рис. 1.

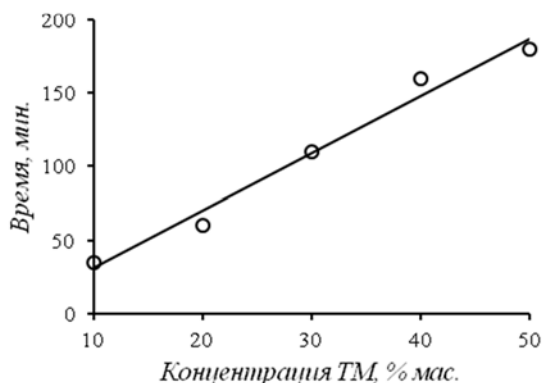


Рис. 1. Зависимость устойчивости эмульсий от содержания трансформаторного масла в водной композиции ПВС (5% мас.) и АФ₉₋₁₂ (1%)

Из рис. 1 следует, что при увеличении концентрации ТМ устойчивость эмульсии возрастает.

После диспергирования также определяли агрегативную устойчивость эмульсий, полученных на основе водного раствора ПВС разной концентрации и с различным содержанием НПС. Результаты устойчивости эмульсий с различным содержанием НПС в дисперсионной среде с разной концентрацией полимера представлены в табл. 1.

Таблица 1

Устойчивость эмульсий

Состав, мас. %	Время устойчивости эмульсии
ПВС (5%), НПС (10%), АФ ₉₋₁₂ (1%)	30 мин
ПВС (7%), НПС (10%), АФ ₉₋₁₂ (1%)	Более 2 сут
ПВС (5%), НПС (30%), АФ ₉₋₁₂ (1%)	Более 2 недель

Из табл. 1 следует, что устойчивость эмульсий возрастает как с увеличением концентрации ПВС, так и с ростом доли нефтяной смолы.

Исследование реологических свойств растворов ПВС и эмульсий. Динамическую вязкость водного раствора ПВС, трансформаторного масла и нефтеполимерной смолы, а также коллоидных систем, дисперсионной средой которых является водный раствор ПВС и дисперсной фазой – масло или НПС, измеряли на ротационном вискозиметре при температуре $T = 30^{\circ}\text{C}$ при различных скоростях сдвига, результаты представлены на рис. 2, 3.

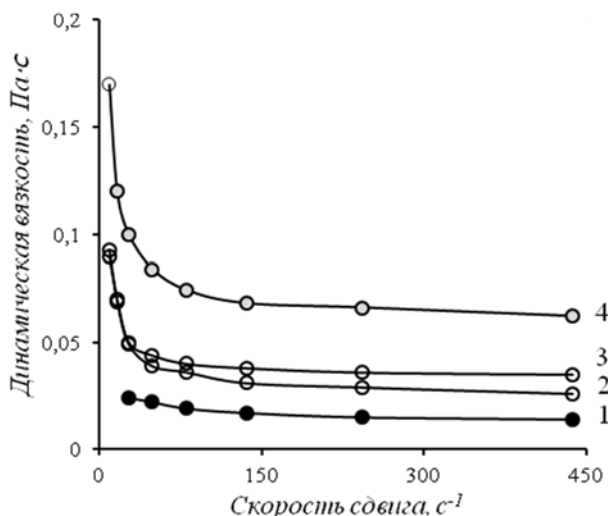


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига при температуре 30°C :
 1 – ТМ; 2 – ПВС (5%); 3 – ПВС (5%), АФ₉₋₁₂(1%) и ТМ(10%);
 4 – ПВС(5%), АФ₉₋₁₂ (1%) и ТМ (40%)

Из рис. 2 видно, что динамическая вязкость ТМ не зависит от скорости сдвига, т.е. трансформаторное масло проявляет свойства типичной ньютоновской жидкости. Вязкости эмульсий ТМ в полимерном растворе, так же как и вязкость дисперсионной среды (водный раствор ПВС), уменьшаются с увеличением скорости сдвига, т.е. для этих систем характерно неньютоновское поведение.

Из рис. 3 следует, что диспергирование даже небольшого количества НПС в полимерном растворе приводит к заметному увеличению динамической вязкости получаемых эмульсий по сравнению с вязкостью прямой эмульсии, состоящей из водного раствора ПВС и трансформаторного масла (см. рис. 2). Такое различие обусловлено тем, что дисперсная фаза (капельки НПС) представлена относительно высокомолекулярными соединениями олигомеризации продуктов пиролиза углеводородов. Повышение вязкости коллоидной системы, содержащей капельки НПС, способствует стабилизации эмульсии, что облегчает формирование из неё криогелей.

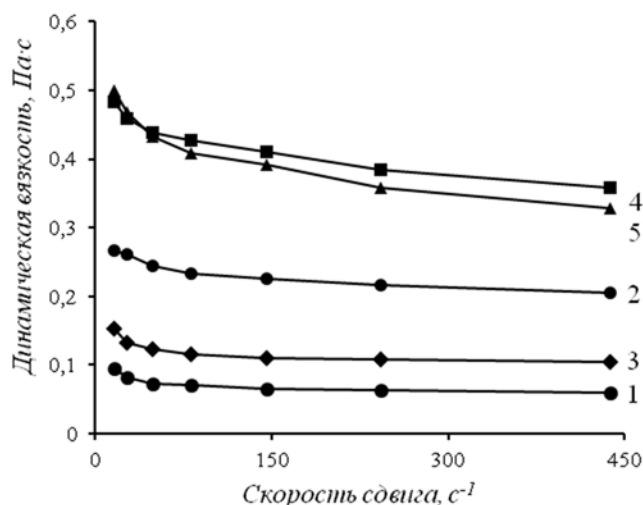


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости водного раствора ПВС, а также эмульсий разных составов от скорости сдвига при температуре 30°C: 1 – ПВС (5%); 2 – ПВС (7%); 3 – ПВС (5%), НПС (10%), АФ₉₋₁₂(1%); 4 – ПВС (7%), НПС (10%), АФ₉₋₁₂ (1%); 5 – ПВС (5%), НС (30%), АФ₉₋₁₂ (1%)

Определение упругих свойств криогелей, наполненных минеральным маслом и нефтяной смолой. После проведения цикла замораживания – размораживания растворов ПВС и эмульсий сформировали упругие криогели. Задавая деформацию образцам, определили значения модулей упругости. На рис. 4 и в табл. 2 представлены результаты.

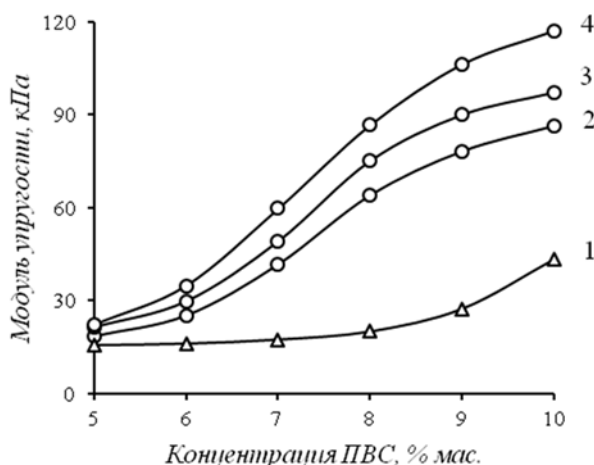


Рис. 4. Зависимость модуля упругости исходного (1) и маслонаполненных (2–4) криогелей от концентрации ПВС: 1 – криогель ПВС без масла; 2 – ТМ (10%); 3 – ТМ (20%); 4 – ТМ (30%)

Из рис. 4 следует, что введение ТМ в полимерную матрицу криогеля способствует увеличению модуля упругости. Рост упругих свойств криогелей наблюдается как при повышении концентрации полимера в образцах, так и при увеличении содержания масел.

Т а б л и ц а 2
Механические, теплофизические и физико-химические свойства криогелей с НПС

№	Состав криогеля, % мас.	Модуль упругости, кПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/К·м	Степень гидрофобности, %
1	ПВС 5%	15	0,38	—
2	ПВС 7%	17	0,33	—
3	ПВС (5%), НПС (10%), АФ ₉₋₁₂ (1%)	45	0,31	42
4	ПВС (7%), НПС (10%), АФ ₉₋₁₂ (1%)	51	0,31	49
5	ПВС (5%), НПС (30%), АФ ₉₋₁₂ (1%)	66	0,29	59

Из табл. 2 видно, что значения модулей упругости криогелей возрастают при увеличении концентрации полимера и НПС. Установлено, что введение нефтеполимерной смолы в матрицу криогеля заметно увеличивает модуль упругости по сравнению с криогелем, наполненным ТМ. Криогели, наполненные нефтеполимерной смолой, при хранении в воде не набухают и обладают гидрофобными свойствами.

Исследование кинетики дегидратации набухания криогелей, наполненных нефтяной смолой. Известно, что двухкомпонентные криогели на основе водных растворов поливинилового спирта при хранении на воздухе вследствие испарения воды теряют эластичность и становятся жесткими. Динамику испарения воды при хранении криогелей на открытом воздухе при комнатной температуре, а также процесс возможного «выпотевания» гидрофобного наполнителя из полимерной матрицы контролировали гравиметрически. Результаты исследований приведены на рис. 5, 6.

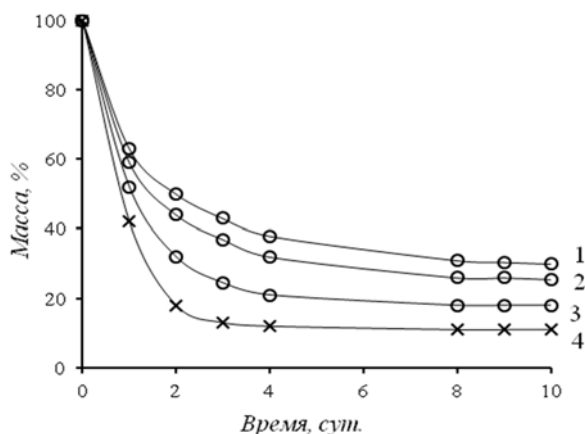


Рис. 5. Изменение массы криогелей, наполненных трансформаторным маслом, при хранении на воздухе: 1 – ПВС 10 % мас., ТМ 30 % мас.; 2 – ПВС 10 % мас., ТМ 20 % мас.; 3 – ПВС 10 % мас., ТМ 10 % мас.; 4 – ПВС 10 % мас. без масла

Из рис. 5 следует, что при хранении на воздухе у криогелей без масла на основе водного раствора ПВС (10 % мас.) и у маслonaполненных криогелей с тем же содержанием ПВС наблюдается уменьшение массы. Проведенный эксперимент показал, что процесс потери веса интенсивно протекает в первые несколько суток и «дефект массы» обусловлен в основном испарением воды, а в «сухом остатке» сохраняются полимер и масло.

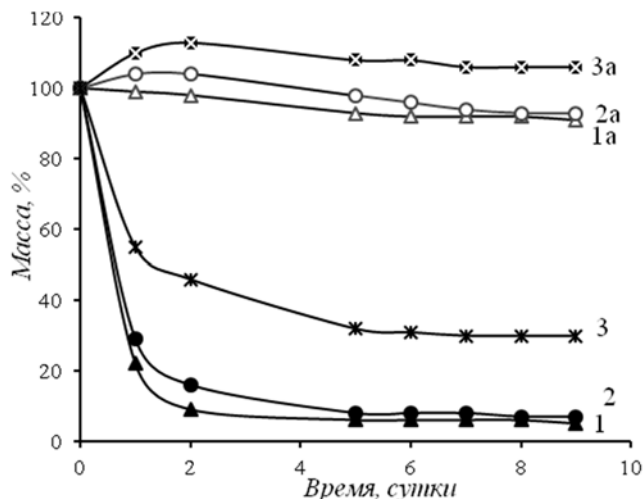


Рис. 6. Изменение массы криогеля при хранении
на воздухе: 1 – ПВС (5%); 2 – ПВС (7%); 3 – ПВС (5%), НПС (30%), АФ₉₋₁₂ (1%);
в воде: 1a – ПВС (5%); 2a – ПВС (7%); 3a – ПВС (5%), НПС (30%), АФ₉₋₁₂ (1%)

Из рис. 6 следует, что при хранении криогелей на воздухе (кривые 1–3) через пять суток основная масса воды, находящейся в матрицах криогелей, испаряется и вес образцов становится постоянным. Следовательно, после высушивания двухкомпонентного криогеля (вода – ПВС) в сухом остатке в виде жесткого и гидрофильного материала находится нелетучий ПВС, а в эластичном образце трехкомпонентного (наполненного) криогеля остаются ПВС и НПС. Присутствие нефтеполимерных смол в третьем образце криогеля придает ему эластичные и гидрофобные свойства. При хранении криогеля в воде его масса практически не меняется, это значит, что криогели не впитывают воду и не набухают.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности формирования криогелей, наполненных минеральным маслом или нефтеполимерной смолой. Присутствие гидрофобных наполнителей, которые достаточно прочно удерживаются в полимерной матрице, способствует

образованию упругих криогелей с ярко выраженными гидрофобными свойствами. Вследствие наличия водоотталкивающих свойств такие материалы найдут практическое применение в технологиях блокирования нежелательной фильтрации воды через трещиноватые или промытые зоны гидротехнических сооружений.

Литература

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 7. С. 641–655.
2. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Долгих С.Н. Криогели для тампонажных работ в районах распространения многолетнемерзлых пород // Гидротехника. 2010. № 3. С. 56–60.
3. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. 320 с.
4. Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Фуфаева М.С. Механические и теплофизические свойства криогелей и пенокриогелей, полученных из растворов ПВС // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, № 10. С. 1689–1691.

Авторский коллектив:

Утяганова Вероника Рифовна, студент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: filaret_2012@mail.ru

Фуфаева Мария Сергеевна, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории коллоидной химии нефти Института химии нефти СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Манжай Владимир Николаевич, доктор хим. наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: mang@ipc.tsc.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 4 (6), 50-59. DOI: 10.17223/24135542/6/5

V.R. Utyaganova¹, M.S. Fufaeva², V.N. Manzhai^{1, 2}

¹ *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

² *Russian academy of sciences Siberian branch Institute of petroleum chemistry (Tomsk, Russia)*

The rheological properties of ternary cryogels

Freezing aquatic solutions of polyvinyl alcohol (PVA), following storage in crystal conditions ($t < 0^{\circ}\text{C}$) for some hours and subsequently melting them in positive temperatures ($t > 0^{\circ}\text{C}$), results in the production of elastic bodies, cryogels. When a hydrophobic filling material (such as a mineral oil or a polymeric petroleum resin) is added to an original polymer solution, the cryogels obtain hydrophobic properties.

An aquatic solution of polyvinyl alcohol (PVA) with molecular mass $M=75\cdot 10^3$, containing in its structure $< 1\%$ of a residue acetate group, was used in this research. Dielectrical oil (DO) and a polymeric petroleum resin (PPR) as a liquid hydrophobic filling material were used.

The persistent quality of the emulsions obtained was evaluated with while being in a fluid state with microscopic hydrophobic filling material. That is why an aggregative stability of oil-in-water emulsions was measured after dispergation. The stability of emulsions had increased with increased PVA concentration and with increased petroleum resin.

Viscosity measurements of individual fluids and their emulsion were carried out on a spindle viscosimeter Reotest-2 with a wide range of shear. It was discovered that the dispergation of even a small amount of the polymeric petroleum resin (PPR) in the polymer solution resulted in the noticeable increase of the dynamic viscosity of obtained emulsions compared to the viscosity of oil-in-water emulsion (consisting of the aquatic solution and dielectrical oil).

Deformation (γ) was defined in samples of the composite cryogels that were formed, then elastic stress (P) emerging in the material was measured. Then, based on Hooke's formula $P = G \times \gamma$, the modulus of elasticity appropriate to a given sample (G) was rated. It was shown that the addition of dielectrical oil (DO) to the polymeric matrix of the cryogel contributed to the modulus of elasticity increase.

Increase in cryogels' elastic properties was observed with the increase in polymer concentration in samples and with the increase in oil content. Waterproof properties of cryogels (those filled with hydrophobic material) were evaluated by a gravimetric method over a period of 20 days for the value (%) of the size of cryogel swelling on contact with water.

The degree of hydrophobicity of the surface of filled cryogel was determined by a video scanning method. It was noted that the cryogels filled with polymeric petroleum resin did not swell during storage in water and retained hydrophobic properties.

The results are evidence of a possibility in the principle of the formation of cryogels filled with mineral oil or polymeric petroleum resin. The presence of hydrophobic filling material (which is held quite tightly in the polymeric matrix) contributed to the formation of the elastic cryogels that demonstrate hydrophobic properties. This waterproof property means that the obtained materials will find practical use in technologies of unintended water filtration blocking through fractured zones or flushed zones of hydraulic architecture.

Keywords: polyvinyl alcohol (PVA); polymeric petroleum resin (PPR); emulsion; viscosity; cryogel; modulus of elasticity.

References

1. Lozinskiy V.I. Kriotropnoe geleobrazovanie rastvorov polivinilovogo spirta. Uspekhi khimii. 1998;67(7):641–655. In Russian
2. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Dolgih S.N. Kriogeli dlya tamponazhnykh rabotv rayonakh rasprostraneniya mnogoletnemerzlykh porod. Gidrotekhnika. 2010;3:56–60.
3. Kazakova L.P., Kreyn S.E. Fiziko-himicheskie osnovy proizvodstva neftyanykh masel. Moscow: Himiya. 1978; 320 s. In Russian
4. Altunina L.K., Manzhay V.N., Fufaeva M.S. () Mekhanicheskie i teplofizicheskie svoystva kriogeley i penokriogeley, poluchennykh iz rastvorov PVS. Zhurnal prikladnoy khimii. 2006;79(10):1689–1691. In Russian

Information about authors:

Utyaganova Veronika R., student, Department of Macromolecular Compounds and Petrochemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: filaret_2012@mail.ru

Fufaeva Maria S., PhD, Researcher of The Laboratory of Colloidal Oil Chemistry, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Manzhay Vladimi N., PhD, Professor, Department of Macromolecular Compounds and Petrochemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: mang@ipc.tsc.ru

УДК 54.057: 54.058

DOI: 10.17223/24135542/6/6

А.А. Бакибаев, В.С. Мальков, М.В. Ляпунова

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Технологический способ получения и выделения фенотиазина

Разработан удобный метод получения и выделения фенотиазина. Определены условия синтеза фенотиазина, при которых достигаются максимальный выход и высокая чистота целевого продукта.

Ключевые слова: фенотиазин; дифениламин; сплавление; сера, кристаллический йод; высокоэффективная жидкостная хроматография.

Конденсированные три- и тетрациклические соединения, содержащие в своей структуре гетероатомы, давно зарекомендовали себя в качестве прежде всего биологически активных соединений [1]. Данные вещества в основном используются в фармакологии, но также нашли применение при получении красителей и инсектицидов [2]. Производные фенотиазина применяются в психиатрии как психотропные препараты (аминазин, пропазин, мепазин), также у них обнаружены противогистаминные, противораковые, седативные, противорвотные и гипотермические свойства. Кроме того, подобные препараты потенцируют действие наркотиков, снотворных, болеутоляющих и местноанестезирующих веществ, оказывают противоаритмическое действие [1, 3–5]. Более интенсивное развитие в области синтеза и изучения новых производных фенотиазина в значительной мере сдерживается отсутствием с позиции технологичности способов получения самого родоначальника этих соединений – фенотиазина. В работе предложен оптимизированный способ получения фенотиазина, позволяющий получить препарат с чистотой не менее 99%.

Экспериментальная часть

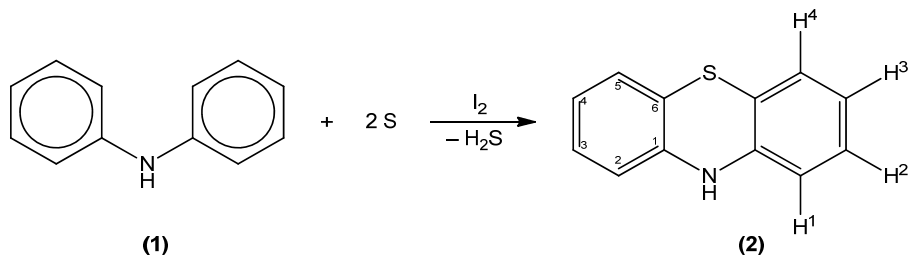
Методика синтеза фенотиазина. В колбу, снабженную термометром и газоотводной трубкой с ловушкой для сероводорода, загружают 58,8 г (0,348 моль) дифениламина (**1**), 22,4 г (0,700 моль) серы и 1,05 г (0,004 моль) кристаллического йода. Реакционную смесь медленно нагревают до 180°C и выдерживают при заданной температуре 30 мин. После этого реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, затем добавляют 200 мл толуола и кипятят с обратным холодильником 50 мин до полного растворения осадка. Полученный горячий раствор охлаждают до 70°C и приливают к нему 200 мл этанола. Реакционную массу кипятят в

течение 50 мин. Далее раствор охлаждают, выпавший осадок фенотиазина (**2**) отфильтровывают, промывают на фильтре 100 мл этанола. Продукт (**2**) сушат в вакуумном шкафу без нагрева до постоянной массы. Выход фенотиазина (**2**) составляет 62,1 г (90%). Регенерация растворителей после синтеза фенотиазина (**2**) составляет 70%. Т. пл. 183–184°C (лит. 184–185°C [6]. ЯМР ^1H (δ , м.д.): 6,68, 6,70 (H^1 , дублет, 2H), 6,75 (H^3 , триплет уш., 2H), 6,90, 6,92 (H^4 , дублет, 2H), 6,97, 6,99, 7,00 (H^2 , триплет, 2H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 114,88 (C^2), 116,78 (C^6), 122,26 (C^4), 126,72 (C^5), 128,16 (C^3), 142,55 (C^1).

Спектры ЯМР синтезированного соединения (**2**) регистрировали на приборе «Ascend-400» (Bruker) в растворах DMSO-d_6 (400 МГц). Температуру плавления определяли на приборе М-560 фирмы Buchi в открытом капилляре. Чистоту фенотиазина (**2**) контролировали методом ВЭЖХ на хроматографе Dionex Ultimate 3000.

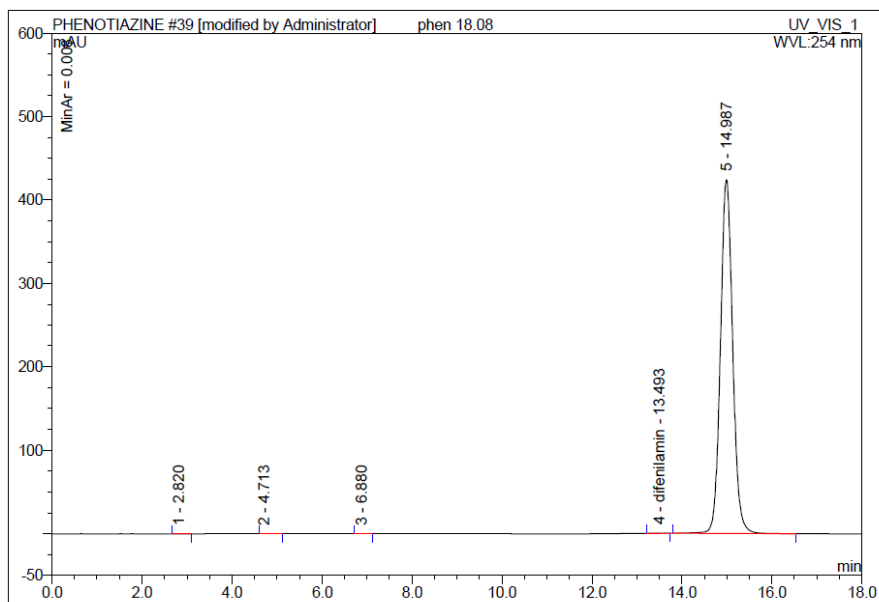
Результаты и их обсуждение

На первом этапе работ нами была выполнена серия экспериментов по получению фенотиазина (**2**) в растворе *o*-ксилола, предложенных в работе [7]. Замена нами *o*-ксилола на хлорбензол существенно не улучшила синтез фенотиазина (**2**), полученные результаты оказались неудовлетворительными с позиции выхода продукта и его качества, что стало побудительным мотивом для поиска других методов его получения. С целью поиска лучших параметров синтеза фенотиазина нами усовершенствован метод его получения в расплаве [6].



Отличительным признаком синтеза продукта (**2**) по вышеописанной методике является то, что сплавление дифениламина (**1**) с серой проводят при температуре 180°C в течение 30 мин. Такого времени и температуры достаточно для практически полной конверсии исходного дифениламина (**1**) и получения целевого продукта (**2**). При этом перекристаллизацию фенотиазина (**2**) проводят без использования дробления застывшего плава с использованием последовательно вводимых в реакционную смесь толуола и этанола. Использование комбинированного растворителя для перекристаллизации позволяет повысить выход фенотиазина (**2**) до 90%, а его чистоту – до 99,9%, при этом перекристаллизация проводится однократно. Для оценки чистоты конечного продукта (**2**) использовался метод ВЭЖХ (рис.

1). Как видно из рисунка, время удерживания целевого продукта фенотиазина (2) составляет 14,99 мин, суммарное содержание минорных примесей составляет 0,06%, что свидетельствует о высокой чистоте продукта (2).



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height mAU	Area mAU*min	Rel.Area %	Amount	Type
1	2.82	n.a.	0.058	0.007	0.01	n.a.	BMB*
2	4.71	n.a.	0.034	0.007	0.01	n.a.	BMB*
3	6.88	n.a.	0.087	0.015	0.01	n.a.	BMB*
4	13.49	difenilamin	0.168	0.041	0.03	0.000	BMB*
5	14.99	n.a.	423.995	133.659	99.95	n.a.	BMB*
Total:			424.342	133.729	100.00	0.000	

Рис. 1. Хроматограмма фенотиазина

Резюмируя проведенные исследования, следует отметить, что последовательное использование растворителей позволяет добиться большего выхода высокого качества фенотиазина (2) в пересчёте на сухой продукт.

Заключение

В статье представлен метод синтеза фенотиазина (2), заключающийся в сплавлении дифениламина (1) с элементарной серой в присутствии каталитических количеств йода с последующим охлаждением и перекристаллизацией, отличающийся тем, что кипячение полученного осадка проводят в толуоле и этаноле, последовательно вводя растворители, что способствует получению конечного продукта (2) с высоким выходом и чистотой.

Литература

1. Яхонтов Л.Н., Глушков Р.Г. Синтетические лекарственные средства. М. : Медицина, 1983. 272 с.
2. Huang Z., Meier H., Cao D. Phenothiazine-based dyes for efficient dye-sensitized solar cells // Journal of Materials Chemistry C. 2016. Vol. 4. P. 2404–2426.
3. Songarj P., Luh C., Stain-Laszczuk I., Engelhard K., Moosmann B., Thal S. The antioxidative, non-psychoactive tricyclic phenothiazine reduces brain damage after experimental traumatic brain injury in mice // Neuroscience Letters. 2015. Vol. 584. P. 253–258.
4. Ghinet A., Moise L.-M., Rigo B., Homerin G., Farce A., Dubois J., Bicu E. Studies on phenothiazines: New microtubule-interacting compounds with phenothiazine A-ring as potent antineoplastic agents // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2016. Vol. 24, is. 10. P. 2307–2317.
5. Pluta K., Morak-Mlodawska B., Jelen M. Recent progress in biological activities of synthesized phenothiazines // European Journal of Medicinal Chemistry. 2011. Vol. 46, is. 8. P. 3179–3189.
6. Пожарский А.Ф., Анисимова В.А., Цупак Е.Б. Практические работы по химии гетероциклов. Ростов н/Д : Изд-во Ростов. ун-та, 1988. 160 с.
7. Синтезы гетероциклических соединений. Ереван : Изд-во АН Армянской ССР, 1960. Вып. 5. 87 с.

Авторский коллектив:

Бакибаев Абдигали Абдиманович, д-р. хим. наук, в.н.с. лаборатории органического синтеза научного управления Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: bakibaev@mail.ru

Мальков Виктор Сергеевич, канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии химического факультета Томского государственного университета, заведующий лабораторией органического синтеза научного управления Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: malkov.vics@gmail.com

Ляпунова Мария Вячеславовна, аспирант, м.н.с. лаборатории органического синтеза научного управления Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: Lyapunova.mari@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 4 (6), 60–64. DOI: 10.17223/24135542/6/6

M.V. Lyapunova, V.S. Malkov, A.A. Bakibaev

Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)

The technological process for the preparation and isolation of phenothiazine

A method of synthesizing phenothiazine is presented that permits obtaining the desired product with a large yield and high quality. It is based on the reaction between diphenylamine and sulfur in the presence of catalytic amounts of iodine crystals in the melt, followed by cooling and recrystallization. For obtaining phenothiazine of the required quality, toluene and ethanol were used as solvents in a specific combination. The recrystallization step proceeded without further crushing of the resulting reaction melt. Introduction of these solvents occurred sequentially, thereby obtaining a final phenothiazine product with high yield and purity.

It has been shown in a series of experiments that synthesis of this heterocycle in a solution using o-xylene did not lead to the formation of phenothiazine with a good yield and sufficient quality. Furthermore, it was found that the replacement this solvent of chlorobenzene did not improve the characteristics of the target product. As a result of further studies, we suggested synthesis of phenothiazine in the melt followed

by a technological method of isolating it. The method of preparing and isolating phenothiazine described in the article differed from known methods in the literature by the high yield of the desired product, 90%, and high purity, > 99%. The content of impurities in the synthesized heterocycle according to data from high performance liquid chromatography was < 1%, confirming the high purity of the obtained compound.

Synthesis conditions described in the article promoted complete reaction and total conversion of the starting material, diphenylamine.

The obtained tricyclic compound phenothiazine was reliably characterized by data from nuclear magnetic resonance on nuclei ^1H and ^{13}C in a solution of deuterated dimethyl sulfoxide. Furthermore, the melting point of the product was determined and fully corresponded to the values shown in the literature. High performance liquid chromatography was used to evaluate the purity of the synthesized sample.

The method developed of preparing and isolating the phenothiazine allowed obtaining the desired compound with a yield of > 90% conversion into the dry substance and with a substance content of > 99%. The proposed method of synthesis of phenothiazine is an excellent basis for obtaining and investigating new biologically active derivatives based on it and also other promising compounds for practical applications.

Keywords: phenothiazine; diphenylamine; alloying; sulfur; iodine crystal; high performance liquid chromatography.

References

1. Yahontov, L.N., Glushkov, N.B. Sinteticheskie lekarstvennye sredstva. Moscow. Medicina. 1983. P.272. In Russian
2. Huang Z., Meier H., Cao D. Phenothiazine-based dyes for efficient dye-sensitized solar cells. Journal of Materials Chemistry C. 2016;4:2404-2426.
3. Songarj P., Luh C., Stain-Laszczik I., Engelhard K., Moosmann B., Thal S. The antioxidative, non-psychoactive tricyclic phenothiazine reduces brain damage after experimental traumatic brain injury in mice. Neuroscience Letters. 2015;584:253-258.
4. Ghinet A., Moise L.-M., Rigo B., Homerin G., Farce A., Dubois J., Bicu E. Studies on phenothiazines: New microtubule-interacting compounds with phenothiazine A-ring as potent antineoplastic agents. Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2016;24(10):2307 – 2317.
5. Pluta K., Morak-Mlodawska B., Jelen M. Recent progress in biological activities of synthesized phenothiazines. European Journal of Medicinal Chemistry. 2011;46(8):3179 – 3189.
6. Pozharskij A.F., Anisimova V.A., Tsupak, E.B. Prakticheskie raboty po khimii geterotsyklov. Rostov na D. Izd-vo Rostovskogo un-ta. 1988. P.160. In Russian
7. Sintezy geterotsiklicheskih soedinenij. Vyp. 5. Erevan: Izd-vo akad. nauk Armyanskoj SSR. 1960. P.87. In Russian

Information about authors:

Lyapunova Maria V., post-graduate student, junior researcher of the laboratory of organic synthesis, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: Lyapunova.mari@mail.ru

Malkov Victor S., Ph.D., associate professor, department of organic chemistry, Tomsk State University, Chief, laboratory of organic synthesis, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: malkov.vics@gmail.com.

Bakibaev Abdigali A., Doctor of Chemical Science, leading researcher of the laboratory of organic synthesis, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: bakibaev@mail.ru

УДК 546.62'41

DOI: 10.17223/24135542/6/7

Т.В. Белянинова, Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Золь-гель синтез алюмината кальция с использованием различных полимеризующих агентов

Алюминат кальция получен золь-гель методом с последующим высушиванием геля в сушильном шкафу при 130°C и термической обработкой полученного ксерогеля при температуре 1000°C. Для определения процессов, протекающих при синтезе алюмината кальция, использован комплекс исследований: методом термического анализа определены основные стадии формирования структуры CaAl_2O_4 ; при помощи рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии идентифицированы кристаллическая структура и фазовый состав образцов; на растровом электронном микроскопе исследована морфология поверхности алюмината кальция.

Ключевые слова: *алюминат кальция; золь-гель метод; винная кислота; лимонная кислота; яблочная кислота; молочная кислота.*

Введение

В настоящее время люминесцентные материалы, основой которых служит алюминат кальция, являются актуальной продукцией, поскольку происходят стремительное развитие и модернизация в областях квантовой электроники и светотехники. Люминесцентные наноструктурные композиционные керамические материалы на основе алюмината кальция, имеющие большую ширину запрещенной зоны, обладают потенциальной возможностью для создания в них оптически активных дефектных центров с различными люминесцентными характеристиками, как в цветовом решении, так интенсивности свечения и продолжительности времени послесвечения. Одним из самых известных способов получения алюмината кальция является твердофазный синтез, заключающийся в спекании карбонатов и гидроксидов металлов [1, 2]. Данный метод является энергетически затратным в промышленном производстве в связи со значительно высокими температурами. Кроме того, полученные соединения характеризуются низкой степенью монофазности, что зачастую приводит к возникновению побочных процессов при эксплуатации.

Известны также такие способы синтеза, как соосаждение из растворов [3], горение в растворе [4]. Наиболее оптимальной, как в лабораторном практикуме, так и в промышленности, является золь-гель технология, достоинства которой заключаются в получении монофазного, строго стехиометричного продукта и способности варьировать условия протекания син-

теза (температурный режим, время термической обработки, состав исходных компонентов) [5–7].

Цель данной работы заключалась в получении ромбического алюмината кальция золь-гель методом с использованием органических многофункциональных кислот (винная, молочная, лимонная и яблочная) в качестве полимеризующих агентов, определении условий синтеза, способствующих получению монофазного продукта.

Экспериментальная часть

Для получения продукта синтеза в качестве исходных компонентов использовали: нонагидрат нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Al^{3+}), тетрагидрат нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ca^{2+}), моногидраты винной (H_4Tart), лимонной (H_4Cit) и яблочной (H_3Mal) кислот, молочная кислота (H_2Lak). Выбор мольного соотношения исходных реагентов $\text{Me}^{2+} : \text{Al}^{3+} : (\text{H}_n\text{L})$ проводили на основании фазовой диаграммы, на которой наблюдаются пять химических соединений: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, плавящиеся incongruently при 1525, 1850 и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, CaAl_4O_7 , CaAl_2O_4 , плавящиеся congruently при 1455, 1595 и 1730°C соответственно, и четыре точки эвтектики при 1395, 1400, 1595 и 1730°C [8]. Моноалюминат кальция образуется при мольном соотношении оксидов $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, равном 1:1.

Таким образом, реагенты брали в мольном соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Tart}$ (H_4Cit ; H_2Lak ; H_3Mal), равном 1:2:3, и перемешивали в течение 1,5 ч для завершения реакций комплексообразования и поликонденсации. Полученные золи оставляли до перехода в гель и высушивали при температуре 130°C в сушильном шкафу в течение 6 ч. Для изучения фазообразования высушенные прекурсоры отжигали в муфельной печи в интервале температур 300–1200°C в течение 3 ч со скоростью нагрева 5°/мин. Схема синтеза представлена на рис. 1.

Фазообразование изучали при помощи ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Agilent Technologies Cary 600 и на основании данных термического анализа полученных образцов (прибор для термического анализа NETZSCH STA 449 C, атмосфера – воздух, скорость нагрева 5°/мин), кристаллические продукты исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 ($\text{CuK}\alpha$ – излучение, диапазон углов 2 θ 3–100°). Идентификацию продуктов синтеза проводили по международному банку данных PDF-2.

Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе HITACHI TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка $5 \cdot 10^{-2}$ Па; камера для образца 30–50 Па).

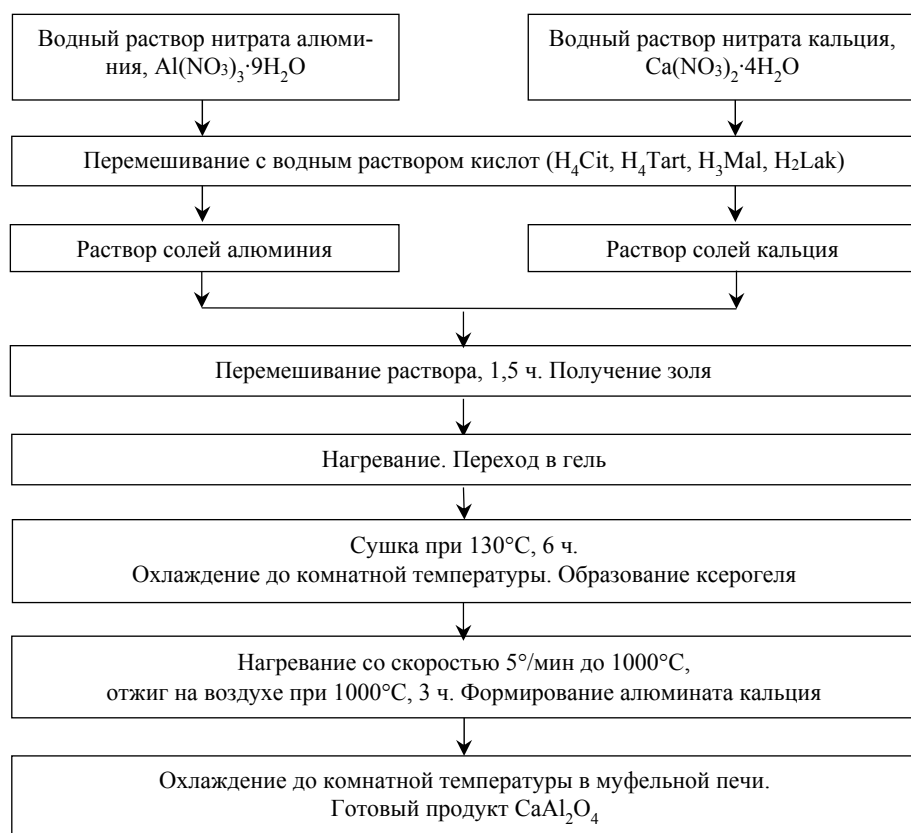


Рис. 1. Схема синтеза CaAl_2O_4

Результаты и их обсуждение

Органические multifunctional карбоновые кислоты используются в качестве полимеризирующих агентов благодаря склонности к образованию хелатных комплексов с катионами металлов. Прочные полимерные каркасы начинают разрушаться при температуре выше 250°C , при этом летучие органические продукты удаляются из системы, не загрязняя ее. Исследование проводилось на кислотах, отличающихся количеством функциональных групп для выявления агента, позволяющего получить однофазный продукт синтеза при наименьшей температуре.

Благодаря рентгенофазовому анализу промежуточных продуктов синтеза была исследована эволюция структурообразования алюмината кальция. Идентификация полученных образцов проведена на основании соответствия общей дифракционной картины синтезированных алюминатов и эталонных соединений и совпадения дифракционных максимумов с величинами межплоскостных расстояний, а также по рассчитанным параметрам

элементарной ячейки (PDF-2, 00-062-0852). На дифрактограммах прослеживается рентгеноаморфность всех образцов до 800°C. Появление интенсивного пика ($d = 2,97 \text{ \AA}$) при 700°C говорит о зарождении основной фазы-алюмината кальция ромбической сингонии. Увеличение температуры приводит к снижению доли аморфной фазы, однако образцы, отожженные при 900°C, содержат незначительное количество примеси карбоната кальция, которая исчезает с ростом температуры прокаливания. Образец, полимеризующим агентом которого выступала молочная кислота, при увеличении температуры отжига до 1000°C претерпевает изменение фазового состава и содержит в качестве основной фазы кубический алюминат кальция состава $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, а целевой продукт – в примесном количестве. В связи с этим дальнейшее исследование продукта, полимеризующим агентом которого выступала молочная кислота, не проводилось.

На основании данных рентгенофазового анализа (табл. 1) были определены параметры элементарной ячейки, полученных продуктов, что соответствует ромбической сингонии.

Т а б л и ц а 1

Данные рентгенофазового анализа

Полимеризующий агент	Параметры элементарной ячейки, $\text{\AA}$
Винная кислота	$a = 8,66$ $b = 8,07$ $c = 15,16$
Лимонная кислота	$a = 8,72$ $b = 8,07$ $c = 15,22$
Яблочная кислота	$a = 8,71$ $b = 8,04$ $c = 15,18$

Для исследования процесса формирования алюмината кальция был проведен термический анализ образцов, полимеризующими агентами которых являлись винная, лимонная и яблочная кислоты. Анализ ТГ и ДСК кривых на термограммах и результаты ИК-спектроскопии четко прослеживают многостадийность процесса формирования алюмината кальция.

На первой стадии при температуре свыше 150°C происходят физическая десорбция растворителя из системы и разрушение прекурсора с выделением диоксида азота и кислорода. Анализ результатов ИК-спектроскопии, а также низкие значения энергии активации (табл. 2) подтверждают результаты термического анализа. В ИК-спектрах для всех трех образцов при $1388,819 \text{ см}^{-1}$ появляются интенсивные полосы, которые соответствуют нитрат иону и исчезают к 250°C, а также уменьшается интенсивность полос при 1362 см^{-1} , принадлежащих кристаллизационной воде. Второй этап сопровождается широким экзотермическим пиком в интервале 300–500°C, обусловленным разрушением полимерных каркасов тарт-

ратного, цитратного и малатного комплексов с последующим окислением органических веществ. В случае с тартратным полимерным комплексом прослеживаются два последующих друг за другом эндо- и экзотермических пика. Это обусловлено тем, что винная кислота использовалась в виде рацемической смеси энантиомеров, которые дают различные по энергетическим характеристикам хелатные комплексы.

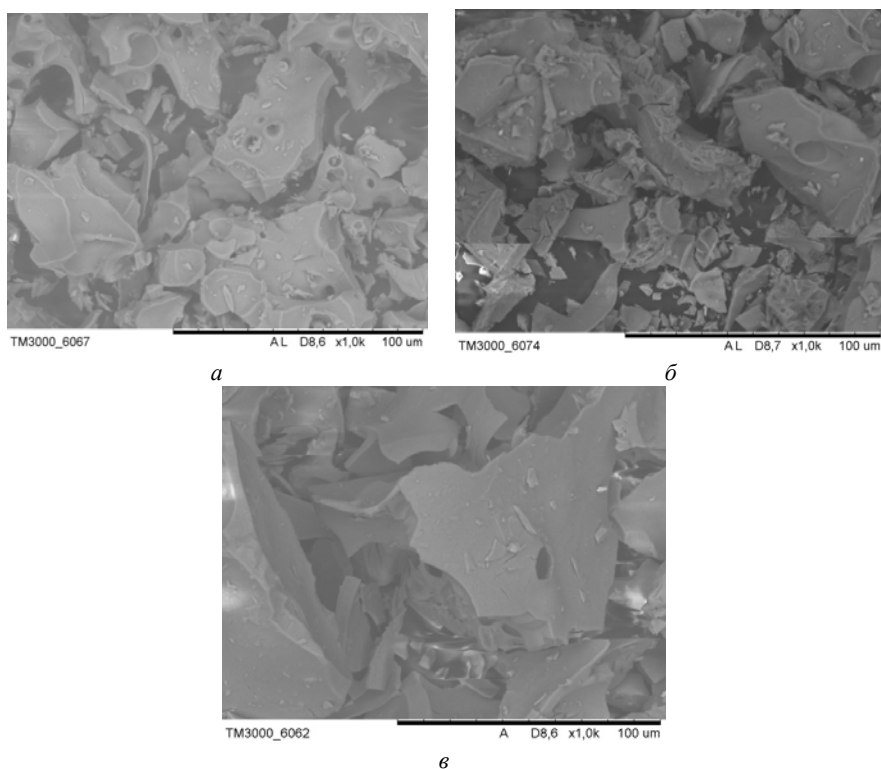


Рис. 2. Микрофотографии образцов с использованием в качестве полимеризующего агента: а) винная кислота; б) лимонная кислота; в) яблочная кислота

На ИК-спектрах в данном интервале температур появляются интенсивные полосы при частотах $1\,058$ и $1\,520\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям CO_3^{2-} , образующиеся из паров воды и углекислого газа, кроме того, при 1560 см^{-1} наблюдается колебание $-\text{COO}^-$ групп. Отсутствие полос поглощения при 707 см^{-1} , соответствующим колебанию связи $\text{Ca}-\text{O}$ в оксиде кальция, свидетельствует о том, что механизм формирования алюмината кальция протекает через CaCO_3 . Последующая стадия наблюдается в интервале температур $800\text{--}950^\circ\text{C}$ и соответствует формированию структуры CaAl_2O_4 . На термограммах в данном интервале температур наблюдается эндотермический пик, указывающий на формирование устойчивой кристаллической структуры алюмината кальция. На ИК-спектрах при 800°C

появляются полосы колебаний тетраэдров $[\text{AlO}_4]$, соответствующих частоте 446 см^{-1} .

Т а б л и ц а 2

Энергия активации процессов, протекающих при формировании алюмината кальция

Исходные реагенты	Температурный интервал, °С	Энергия активации, E_a , кДж/моль
$\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_3\text{Mal}$	150–250	43,5
	300–500	168,5
	800–950	405,7
$\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_4\text{Tart}$	150–300	31,4
	400–500	160,7
	800–950	433,4
$\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_4\text{Cit}$	150–250	67,1
	300–550	155,2
	800–950	448,2

Результаты растровой электронной микроскопии показали, что продукты представляют собой однородный мелкокристаллический порошок, состоящий из крупных агломерированных частиц (рис. 2).

Заключение

В результате проделанной работы был получен ромбический алюминат кальция состава CaAl_2O_4 золь-гель методом с использованием различных органических многофункциональных кислот в качестве полимеризующих агентов. Использование оксокислот позволяет получать продукты с высокой степенью гомогенизации.

На основании данных термического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии сделано заключение о многостадийности процесса формирования структуры ромбического алюмината кальция. Выбор полимеризующего агента оказывает влияние на температуру формирования целевого продукта, а также механизма формирования ромбического алюмината кальция. Так, молочная кислота, содержащая две функциональные группы, не образует хелатного комплекса с кальцием, из-за чего алюминат кальция формируется через оксид кальция. Это приводит к получению ромбической модификации как побочной, а кубической – в качестве основной. При использовании яблочной кислоты в качестве полимеризующего агента целевой продукт формируется при 860°C . Алюминат кальция с использованием винной кислоты получается при 910°C ; лимонной кислоты – при 900°C . Определено, что минимальная энергия активации при формировании алюмината кальция наблюдается в случае использования яблочной кислоты.

Все образцы, полученные при температурах выше 800°C , содержат примесь кубического алюмината кальция $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, доля которого убывает

с ростом температуры и практически исчезает в интервале температур 1100–1200°C. Установлено, что наименьшее количество примеси содержит образец, при синтезе которого полимеризующим агентом являлась винная кислота.

Литература

1. Tian Y., Pan X., Yu H., Tu G. Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 670. P. 96–104.
2. Tian Y., Pan X., Yu H., Gan-feng Tu. Formation mechanism and crystal simulation of Na₂O-doped calcium aluminate compounds // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2016. Vol. 2, is. 3. P. 849–858.
3. Ranjbar A., Rezaei M. Low temperature synthesis of nanocrystalline calcium aluminate compounds with surfactant-assisted precipitation method // *Advanced Powder Technology*. 2014. Vol. 25, is. 1. P. 467–471.
4. Singh V.G., Rao T.K., Zhu J.-J. Preparation, luminescence and defect studies of Eu²⁺-activated strontium hexa-aluminate phosphor prepared via combustion method // *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. Vol. 179, is. 8. P. 2589–2594.
5. Mandić V., Kurajica S. The influence of solvents on sol-gel derived calcium aluminate // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. Vol. 38. P. 306–313.
6. Yin Zh., Jie Chen, Chuanyan Xu, Yadong Li, Hyo Jin Seo. Photoluminescence and abnormal reduction of Eu³⁺ ions in CaAl₂O₄:Eu nanophosphors calcined in air atmosphere // *Physica B*. 2015. Vol. 472. P. 6–10.
7. Misevicius M., Scit O., Grigoraviciute-Puroniene I., Degutis G., Bogdanoviciene I., Kareiva A. Sol-gel synthesis and investigation of un-doped and Ce-doped strontium aluminates // *Ceramics International*. 2012. Vol. 38, is. 7. P. 5915–5924.
8. Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. Vol. 68, № 21. P. 4485–4503.

Авторский коллектив:

Белянинова Татьяна Владимировна, студент 4-го курса химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: belyaninova_tv@mail.ru

Селюнина Лилия Александровна, канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: SelyuninaLA@mail.ru

Мишенина Людмила Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: lnm@chem.tsu.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 4 (6), 65-72. DOI: 10.17223/24135542/6/7

T.V. Belyaninova, L.A. Selyunina, L.N. Mishenina

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)

The sol-gel synthesis of calcium aluminate using various polymerizing agents

Rhombic calcium aluminate composition CaAl₂O₄ was obtained by a sol-gel method using various organic acids as polymerizing agents. Using acids containing an OH group allows obtaining products with a high degree of homogenization.

Based on the thermal data, X-ray diffraction, and infrared spectroscopy, a conclusion was made about the multistep process of forming the structure of rhombic calcium aluminate. The polymerization agent affects the temperature of formation of the

desired product and the mechanism of formation of rhombic calcium aluminate. Thus, the lactic acid containing the two functional groups did not form a chelate complex with calcium, because the calcium aluminate was formed via the formation of calcium oxide. This led to obtaining a cubic structure. When using malic acid as a polymerizing agent, the desired product was formed at 860°C. Calcium aluminate with tartaric acid is obtained at 910°C and citric acid at 900°C. All samples obtained at temperatures above 800°C contained an admixture of cubic calcium aluminate $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, the proportion of which decreased with increasing temperature and almost disappeared in the range 1100–1200°C. We found that the least amount of impurities contains a sample for the synthesis by a polymerizing agent using tartaric acid. All final products of the synthesis are presented by orthorhombic modification of calcium aluminate with unit cell parameters: the sample that was used in the synthesis of tartaric acid, $a = 0.866 \text{ nm}$, $b = 0.807 \text{ nm}$, $c = 1.516 \text{ nm}$; citric acid, $a = 8.72 \text{ \AA}$, $b = 8.07 \text{ \AA}$, $c = 15.23 \text{ \AA}$; and malic acid, $a = 8.72 \text{ \AA}$, $b = 8.04 \text{ \AA}$, $c = 15.02 \text{ \AA}$.

Keywords: calcium aluminate; sol-gel method; tartaric acid; citric acid; malic acid; lactic acid.

References

1. Tian Y., Pan X., Yu H., Tu G. Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;670:96–104.
2. Tian Y., Pan X., Yu H., Tu G. Formation mechanism and crystal simulation of Na_2O -doped calcium aluminate compounds. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2016;2(3):849–858.
3. Ranjbar A., Rezaei M. Low temperature synthesis of nanocrystalline calcium aluminate compounds with surfactant-assisted precipitation method. *Advanced Powder Technology*. 2014;25(1):467–471.
4. Singh V., Rao T.K.G., Zhu J.-J. Preparation, luminescence and defect studies of Eu^{2+} -activated strontium hexa-aluminate phosphor prepared via combustion method. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006;179(8):2589–2594.
5. Mandić V., Kurajica S. The influence of solvents on sol-gel derived calcium aluminate. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015;38:306–313.
6. Yin Zhang, Jie Chen, Chuanyan Xu, Yadong Li, Hyo Jin Seo Photoluminescence and abnormal reduction of Eu^{3+} ions in $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ nanophosphors calcined in air atmosphere. *Physica B*. 2015;472:6–10.
7. Misevicius M., Scit, O. Grigoraviciute-Puroniene I., Degutis G., Bogdanoviciene I., Kareiva A. Sol-gel synthesis and investigation of un-doped and Ce-doped strontium aluminates. *Ceramics International*. 2012;38(7):5915–5924.
8. Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J. Spectroscopy and structure of hibonite, grossite, and CaAl_2O_4 : Implications for astronomical environments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 2004;68(21):4485–4503.

Information about authors:

Belyaninova Tat'yana V., 4th year student, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: belyaninova_tv@mail.ru.

Selyunina Liliya A., PhD in Chemistry, Lecturer, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: SelyuninaLA@mail.ru.

Mishenina Liudmila N., PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: lnm@chem.tsu.ru.