

риала металлических изделий, снизить их металлоемкость за уменьшения толщины. Внедрение на основе выявленных закономерностей оптимальных технологических обработок конкретных конструкционных материалов на ряде авиационных и автомобильных предприятий позволило получить значительный экономический эффект.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНОГО ОКСИДА ТЕРМОЛИЗОМ СУЛЬФОКАТИОНИТА КУ-2Х8

Пимнева Л.А.

Тюменский государственный
архитектурно-строительный университет,
Тюмень

Получение сложного оксида $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ ($0,02 \leq d \leq 0,2$) в виде порошка, минуя стадию брикетирования, обладающего T_c не менее 88 К и $\Delta T \leq 2K$, с содержанием сверхпроводящей фазы не менее 90% представляет важную технологическую задачу.

В данной работе описан новый способ получения неорганических материалов с использованием пиролиза ионитов с первоначально сорбированными в заданном соотношении ионами. В условиях пиролиза синтез необходимого соединения осуществляется не по реакциям химического взаимодействия между веществами (оксидами, солями), а между ионами, расположенными друг от друга на атомных расстояниях. Кроме этого, сама композиция "ионит-сорбированные ионы" характеризуется очень высокой концентрацией последних, достигающей до 5 моль/л. Отмеченное облегчает и ускоряет процесс образования синтезируемого соединения.

Конечным продуктом является повторяющий форму зерна ионита гранулят, представляющий по своей микроструктуре плотную упаковку из очень мелких кристаллитов. При формировании из таких гранулятов объемного изделия, последние сохраняют первичную структуру, что обеспечивает высокие механические, физико-химические и технологические свойства готового продукта.

Технология получения купрата иттрия и бария в виде порошка правильной сферической формы основана на процессе термолиза ионита с сорбированными ионами металлов. Полученный композиционный материал «ионит-сорбированные ионы» в заданном мольном соотношении $Y : Ba : Cu$ был подвергнут термообработке. Режим термообработки был выбран с учетом данных по термическому анализу катионита в индивидуальных ионных формах и возможных сложных химических процессов, происходящих при нагревании полимерного материала, сульфированного катионита КУ-2х8 на основе стирола и дивинилбензола.

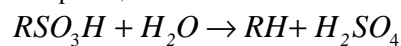
Термолиз сульфокатионита КУ-2х8 исследовали с помощью термограмм и ИК спектров с сорбированными ионами иттрия, бария и меди. На всех трех термограммах обнаруживается три эндотермических эффекта. Так, для катионита в иттриевой форме эндоэф-

фекты проявляются при температурах соответственно 160⁰С, 440⁰С и 540⁰С. Для ионита в бариевой форме четко выраженный эндоэффект и плечо наблюдается при температурах 170⁰С, 450⁰С (плечо) и 500⁰С. Для медной формы катионита температуры проявления эндоэффектов следующие: 90⁰С, 160⁰С и 330⁰С. На этой же термограмме четко просматриваются эндоэффекты при 410⁰С и 520⁰С. Характерно резкое уменьшение (скачком) массы при температуре третьего эндоэффекта (330⁰С). Следует отметить, что для медной и бариевой форм на кривой TG имеется четыре участка потери массы образца при нагревании. В этом, не считая отмеченной выше особенности, их сходство. Для иттриевой формы катионита четыре участка остаются, на переходе от третьего к четвертому, проявляются более плавно, без четкого наличия перегиба.

Таким образом, для всех трех форм катионита в соответствии с обобщающими данными при нагревании характерно наличие трех эндоэффектов при одних и тех же температурах, указывающих на одинаковый механизм термической деструкции ионита, независимо от природы сорбируемого элемента.

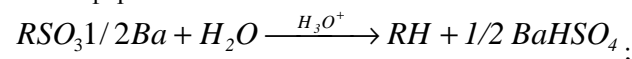
При анализе термограмм с учетом известных литературных данных можно сделать следующие выводы о процессах, протекающих в катионите при нагревании:

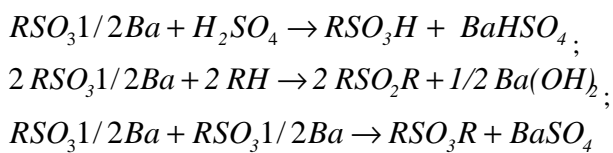
- удаление остаточного количества воды (после высушивания ионита на воздухе) из ионита и десульфирование по реакции:



(в катионите протон сульфогруппы не полностью заменен на катион металла). Равномерное нагревание образцов катионита приводит к нарушению гидратной структуры воды, при этом происходит уплотнение катионита. Температура эндоэффекта удаления воды и десульфирования для солевых форм катионитов обычно выше таковой для H^+ - формы примерно на 100⁰С. Термоокислительная деструкция катионита зависит от ионной формы. Так удаление последней молекулы воды из фазы катионита в медной форме происходит при 270-280⁰ С. Сорбированные ионы меди в катионите находятся в виде гидратированных ионов. Разрушение кристаллогидратов происходит при нагревании в несколько стадий, которым соответствуют определенные температуры эндоэффектов. Действительно на термограмме катионита отмечается несколько эндоэффектов при 90, 160, 330⁰ С, которые характеризуют последовательное удаление молекул воды из катионита. Отщепление последней молекулы воды из катионита в Ba^{2+} и Y^{3+} - формах происходит в интервале температур 370-400⁰ С. Удаление воды и десульфирования обычно сопровождается уменьшением массы ионита, хотя и очень медленным по причине того, что образующаяся серная кислота остается в фазе ионита.

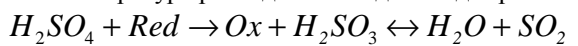
- протекание реакций с участием катализирующего действия протонов для негидролизующихся солевых форм катионита:





Установлено также, что нагревание солевых форм катионитов на воздухе сопровождается выделением в газовую фазу дисульфида серы.

- окислительно-восстановительные процессы с образованием сернистой кислоты, которая при высокой температуре распадается на диоксид серы и воду:



где *Red* и *Ox* - соответственно восстановленные группы матрицы и их окисленная форма.

Возможно, что окислительно-восстановительные процессы с выделением SO_2 катализируются ионами меди или элементарной медью, и этим объясняется резкое изменение массы для $RSO_3 1/2Cu$ - формы катионита. В соответствии с этим второй эндоэффект можно отнести к отщеплению сульфогруппы.

- термическая деструкция полимерной матрицы катионита. Этому процессу соответствует третий эндоэффект. Изменения массы отражается в области температур 350-450°C (для RSO_3H - формы катионита) и в интервале температур 500-540°C для солевых форм.

Начало необратимой деструкции катионита совпадает с окончанием процесса полной дегидратации смолы, которая сопровождается выделением летучих продуктов, что подтверждается ИК -спектрами на которых появляются небольшие полосы в области 1710, 1660 cm^{-1} и перераспределение интенсивности максимумов поглощения метильно-метиленовых групп в области 1470-1400 cm^{-1} . Дальнейшее повышение температуры приводит к значительному изменению всех физико-химических показателей. В ИК спектрах появляется максимум 1180 cm^{-1} , характеризующий перестройку сульфогруппы катионита сначала до ангидрида полистиролсульфокислоты, затем до сульфонов. Наибольшие изменения в катионите протекают при 370°C, происходит разрушение алифатической части катионита и наблюдается полная перестройка сульфогруппы в сульфатную. Выше температуры 490°C катионит сгорает без остатка. На ИК спектрах образцов изменения, связанные с деструкцией углеводородного каркаса, также отмечаются при 300°C. Повышение температуры до 350°C приводит к образованию сопряженных ароматических колец и солей карбоновых кислот за счет воздействия кислорода воздуха, а также перестройке группы $-SO_3^-$. Уменьшение интенсивности всех полос поглощения в спектре при 400°C служит доказательством, что при высоких температурах углерод разрушенного каркаса восстанавливает сульфат меди до металлического состояния с последующим окислением кислорода воздуха до окиси меди. При 450°C на ИК спектре отсутствуют характерные полосы поглощения.

Термическая диссоциация образующихся в процессе пиролиза сернокислых солей иттрия и бария с

образованием соответствующих оксидов. Медь в процессе пиролиза за счет восстановительной атмосферы находится в виде металла, а на заключительных стадиях термообработки в виде оксида. Выделение в самостоятельную фазу и кристаллизация кислых сульфатов иттрия и бария сопровождается экзотермическим эффектом при соответствующих температурах. На термограммах имеются неяркие выраженные экзотермические эффекты при температурах 580°C и 680°C (плечо) - для $SO_3 1/2Ba$ и для $RSO_3 1/3Y$ форм 480°C, 520°C, 650°C и 770°C. При этих температурах наблюдается дальнейшее уменьшение массы ионита.

Таким образом, анализ термограмм и ИК спектров указывает на наличие сложных и последовательно протекающих процессов при термолитизе катионита КУ-2х8 с сорбированными ионами иттрия, бария и меди. Конечными продуктами для катионита в иттриевой, бариевой и медной форме являются оксиды Y_2O_3 , BaO и CuO .

При термообработке композиции «ионит-сорбированные ионы иттрия, бария и меди» с целью получения конечного продукта $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ в виде гранулята со сферической формой частиц была разработана технологическая карта. Согласно этой карты композиционный материал нагревали при температурах: 110°, 250°, 415° и 810° в течении 16 часов.

Полученные в настоящей работе результаты показывают перспективность использования данной технологии для синтеза сложного оксида купрата иттрия и бария. Пиролизом композиции "ионит-сорбированные ионы" получен металлооксидный порошок с дисперсной поликристаллической структурой. Проведена оптимизация условий получения композиции "ионит-сорбированные ионы". Отработан режим отжига композиции.

ДИНАМИКА ЦИТОПЛАЗМАТИЧЕСКОГО pH В КУЛЬТИВИРУЕМЫХ КЛЕТКАХ ПРИ ФОТОДИНАМИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ

Хуршилова З.А., Каримов М.Г.

Повреждение светом биологических структур в присутствии кислорода, сенсibilизированное введенным в организм красителем (фотодинамическое действие), нашло применение в методе фотодинамической терапии опухолей. Многие аспекты фотодинамического действия до сих пор остаются не выясненными, в частности, остаются неясными механизмы преимущественного повреждения опухолевых клеток. Известно, что величина pH цитоплазмы может служить оценкой физиологического состояния клеток. Известно, что величина pH цитоплазмы может служить оценкой физиологического состояния клеток. Целью данной работы было сравнительное изучение динамики цитоплазматического pH в единичных интактных клетках нормальных и раковых культивируемых линий при фотодинамическом действии.

Материалы и методы. Объектом исследования служили монослойные культуры клеток почки эмбриона свиньи СПЭВ и опухоли шейки матки HeLa,