

2. Материаловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов : учебник для вузов / Б. А. Колачев, В. И. Елагин, В. А. Ливанов. 3-е изд., перераб. и доп. М. : МИСИС, 1999. 410 с.

3. Структура и свойства алюминиевых сплавов : пер. с англ. / Л. Ф. Мондольфо. М. : Металлургия, 1979. 640 с.

F. V. Grechnikov, E. A. Nosova, O. G. Savelyeva

## HEAT TREATMENT EFFECT ON THE SEPARATE PHASES DEFORMATIONS IN ALLOY ALMG10 AND ALCU4MG1.5

*The nature of the deformation degree change of grain and secondary inclusions depending on different modes of the heat treatment in different areas of plastic deformation centre is considered.*

*Keywords: deformation grain the heat treatment, secondary inclusions.*

УДК 546.26

Е. А. Гончарова, В. Г. Исакова, Е. В. Томашевич, Г. Н. Чурилов

## ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА

*Рассматривается синтез водорастворимых полигидроксилированных фуллеренов с использованием в качестве прекурсоров смесей, содержащих фуллерен и наночастицы железа. Показано, что наночастицы железа являются катализатором процесса гидроксилирования фуллеренов, что позволяет осуществить гидролиз в воде и таким образом избежать нежелательное применение гидроксида натрия в качестве источника гидроксильных групп, вызывающего агломерацию фуллеренолов.*

*Ключевые слова: фуллеренол, гидроксилирование, наночастицы железа.*

Одними из наиболее перспективных водорастворимых производных фуллеренов с точки зрения применений в биомедицине являются фуллеренолы (полигидроксилированные фуллерены). Важнейшим из фундаментальных свойств фуллеренолов является их антиоксидантная активность, они во много раз эффективнее широко используемых в медицине антиоксидантов, таких как витамины С и Е. Способность фуллеренола  $C_{60}(OH)_x$  ( $x > 16$ ) проявлять свойства ловушек для свободных радикалов была продемонстрирована в опытах *in vitro in vivo* [1].

Число OH-групп, присоединенных к молекуле фуллерена, влияет на его растворимость в воде. Необходимой для практического использования растворимостью обладают производные с 16 и более гидроксильными группами.

Большинство методов, использующихся для получения водорастворимых фуллеренолов, основаны на прямом взаимодействии фуллеренов со щелочью в присутствии катализатора, или на получении производных фуллеренов с последующей обработкой щелочью. Так, в работе [2] гидролизом полинитрофуллеренов ( $C_{60}(NO_2)_n$ ) в водном растворе NaOH были получены фуллеренолы с 16 гидроксильными группами с небольшим общим выходом. В работах [3–5] сообщается о реакции фуллерена с тетрафтороборатом нитрониума в присутствии аренокарбоновой кислоты в безводной среде. В [6] описан ме-

тод синтеза фуллеренолов взаимодействием фуллерена с водным раствором NaOH в присутствии гидроксида тетрабутиламмония в качестве катализатора, в работе [7] вместо гидроксида тетрабутиламмония использовался полиэтиленгликоль 400. В работе [8] фуллеренол  $C_{60}(OH)_{22}$  синтезирован в щелочной среде замещением атомов брома в  $C_{60}Br_{24}$ .

Данная работа посвящена синтезу водорастворимых фуллеренолов с применением наноразмерных частиц железа в качестве катализатора процесса гидроксилирования.

Исходный материал – это углеродный конденсат, образующийся при распылении в электрической дуге ВЧ – тока графитовых стержней, содержащих порошок железа (рис. 1) [9]. Рефлексы, соответствующие отражению от плоскостей 111, 220, 311 гранцентрированной решетки фуллерена ( $2\theta = 10,75, 17,59, 20,66$  соответственно), проявляются на фоне гало от ультрадисперсной сажи, в присутствии сигнала, соответствующего отражению от плоскости 100 гексагональной решетки графита ( $2\theta = 26,40$ ). Кроме того, присутствуют рефлексы, соответствующие отражению от плоскостей 110, 200 и 211 ( $2\theta = 44,71, 65,08, 82,42^\circ$ ) объемно-центрированной решетки  $\alpha$ -Fe, и, таким образом, железо сохраняет металлическую форму. Уширенные рефлексы свидетельствуют о высокой дисперсности частиц железа, размер кристаллитов железа, оцененный по формуле Шеррера, составляет 10 нм.

Выделение фуллереновой смеси, содержащей наночастицы железа, из плазменных конденсатов осуществляли методом экстракции бензолом. Полученная фуллереновая смесь содержит около 85 %  $C_{60}$ , 15 %  $C_{70}$ . Содержание железа в образце, по данным рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, составляет 0,1 %.

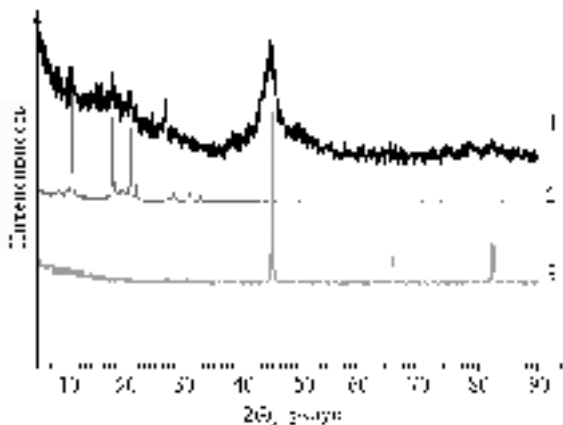


Рис. 1. Дифрактограммы: 1 – исходный углеродный конденсат; 2 – фуллерен  $C_{60}$ ; 3 –  $\alpha$ -Fe

В спектре ЭПР образца (рис. 2) наблюдается линия фуллеренового радикала (1) и резонансная линия наночастиц металлического железа в парамагнитном состоянии (2).

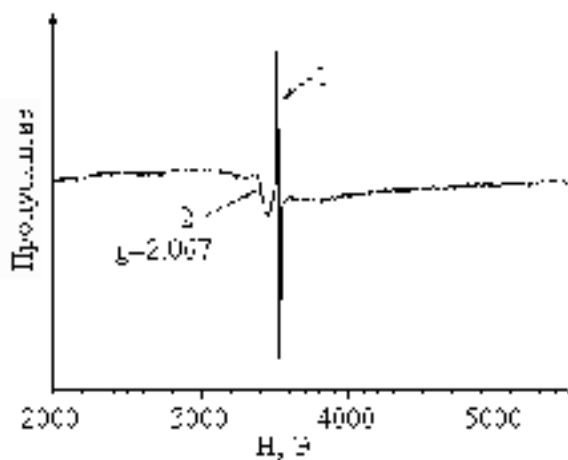


Рис. 2. Спектр ЭПР экстрагированной фуллереновой смеси

На дифрактограмме выделенной фуллереновой смеси (рис. 3) присутствуют рефлексы, соответствующие отражению от плоскостей 111, 220, 311 гранцентрированной решетки фуллерена ( $2\theta = 10,75, 17,59, 20,66$  соответственно). В области наиболее интенсивного рефлекса объемно-центрированной решетки  $\alpha$ -Fe ( $2\theta = 44,7$ ) наблюдается гало. Наличие гало может быть связано с присутствием высокодисперсных металлических частиц.

Гидроксילирование фуллеренов в полученном экстракте проводили по методике [2; 10] длительным нагреванием в концентрированном растворе азотной кислоты. В отличие от этих методов, мы не использовали гидроксид натрия, который в традиционных методиках осуществляет гидролиз нитрокомплексов, образующихся при взаимодействии фуллеренов с азотной кислотой. О прохождении реакции судили по окрашиванию раствора азот-

ной кислоты. После выпаривания раствора получили аморфный порошок желто-коричневого цвета хорошо растворимый в воде (рН раствора равен 6). Полученный порошок содержал фракции – нерастворимую (образец I) и растворимую (образец II) в этиловом спирте в соотношении, приблизительно соответствующем соотношению  $C_{60}/C_{70}$  в исходной смеси фуллеренов.

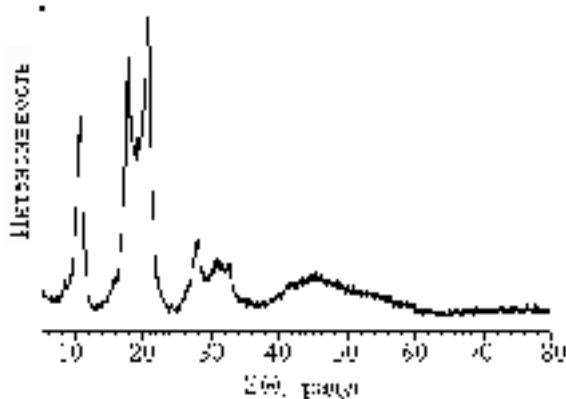


Рис. 3. Дифрактограмма фуллереновой смеси, выделенной бензолом из углеродного конденсата

В ИК спектрах образцов I и II (рис. 4), подобно приведенным в работах [4; 7] спектрам фуллеренолов, наблюдаются: широкая полоса поглощения с максимумом  $3330 \text{ см}^{-1}$  в области валентных колебаний OH групп; полосы, которые можно отнести к деформационным колебаниям OH ( $1340$  и  $1343 \text{ см}^{-1}$ ); полосы валентных колебаний C = C групп ( $1635$  и  $1623 \text{ см}^{-1}$ ); полоса колебаний C = O ( $1718 \text{ см}^{-1}$ ).

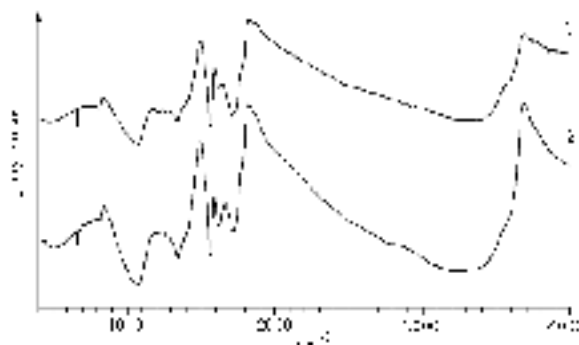


Рис. 4. ИК спектр образцов

В масс-спектре образца I наблюдается пик при  $m/z = 720$ , соответствующий фуллерену  $C_{60}^+$ . Пик при  $m/z = 840$ , соответствующий  $C_{70}^+$ , не обнаружен. Пики при  $m/z$ , равному 740, 784, 805, 828, 872, можно отнести к  $C_{60}H_3(OH)^+$ ,  $C_{58}H_3(OH)_5^+$ ,  $C_{60}(OH)_5^+$ ,  $C_{60}H_6(OH)_6^+$ ,  $C_{60}O(OH)_8^+$  соответственно. Мы считаем, что образец является производным фуллерена  $C_{60}$ . Более детальное исследование образца 2 из-за малого выхода не проводилось, наиболее вероятно, что данный образец является производным  $C_{70}$ .

Образец I исследовался методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) с предварительным травлением образца ионами аргона. В спектре (рис. 5) наблюдаются пики, относящиеся к  $C_{1s}$  (70,4 %) и  $O_{1s}$  (29,6 %), не обнаружены пики, соответствующие энергии связи  $N_{1s}$ , т. е. в

структуре полученного соединения нитрогруппы не содержатся. Из анализа пика, относящегося к углероду, видно, что он находится в трех состояниях с различными степенями окисления: пик, соответствующий энергии связи 285,9 эВ, относится к неокисленному углероду, пик при энергии связи электрона 287,8 эВ – к гидроксированному углероду, пик при 289,7 эВ – к окислованному углероду. Фотоэлектронный спектр данного образца подобен спектру, приведенному в литературе для фуллеренола с 16–18 гидроксильными группами [7].

Согласно данным ИК и ФЭС, состав образца I соответствуют полигидроксированному фуллерену (Fu)O(OH)<sub>18</sub> (найденно O – 29,6 %, C – 70,4 %, вычислено O – 29,7 %, C – 70,3 %). Выход продукта составляет примерно 70 %.

Таким образом, гидроксирование фуллереновой смеси C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> модифицированной железом мы осуществили действием азотной кислоты без участия гидроксида натрия. Поставщиком OH-групп являлась вода. В результате выполненных исследований было выяснено, что наночастицы железа, содержащиеся в смеси фуллеренов C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>, катализируют процесс гидроксирования фуллеренов в реакциях фуллеренов с азотной кислотой и водой. В фотоэлектронном спектре образца I не зарегистрированы пики железосодержащих частиц, т. е. наночастицы железа при переходе фуллеренов в растворимые в азотной кислоте продукты остаются в нерастворимом остатке.

Согласно данным анализа динамического светорассеяния, растворы фуллеренолов дисперсны на молекулярном уровне, однако при увеличении pH происходит их агрегация [11]. Присутствие ионов натрия приводит к значительной агрегации фуллеренолов в растворе за счет усиления межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, в присутствии NaOH происходит образование солиона Na<sup>+</sup>[C<sub>60</sub>O<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>]<sup>-</sup> (где n=2–3, x=7–9, и y=12–15) [12]. Это затрудняет биологические исследования фуллеренолов, что объясняет необходимость получения растворов, не содержащих ионов Na<sup>+</sup>.

Процесс гидроксирования фуллеренов, допированных кластерами железа, не требует использования щелочи, кро-

ме того, в отличие от известной методики гидроксирования с использованием азотной кислоты и гидроксида натрия, где выход мал, мы получаем фуллеренолы с выходом не менее 70 %. При этом не требуется дополнительной стадии хроматографического отделения катионов натрия, нет необходимости в использовании сложных катализаторов, требующих дополнительного синтеза, каталитически активные частицы железа вводятся в систему непосредственно на стадии плазменного синтеза фуллеренов.

Структура и состав образцов исследовались методами порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН 4), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр SPECS, GmbH), ИК спектроскопии (спектрометр Vertex 70, Bruker) и элементного анализа (спектрометр Bruker S4 Pioneer).

Авторы благодарны Э. А. Петраковской за измерение ЭПР спектров, Н. П. Шестакову за получение ИК спектров и полезные обсуждения результатов.

### Библиографический список

1. Пиотровский, Л. Б. Фуллерены в биологии / Л. Б. Пиотровский, О. И. Киселев. СПб.: Изд-во «Росток», 2006. 336 с.
2. Chiang, L. Y. Efficient one-flask synthesis of water-soluble fullerlenols / L. Y. Chiang, J. B. Bhonsle, L. Wang S. P. [et al.] // Tetrahedron. 1996. Vol. 52. P. 4963–4972.
3. Chiang, L. Y. Multi-hydroxy additions onto C<sub>60</sub> fullerene molecules / L. Y. Chiang, J. W. Seirczewski, C. S. Hsu [et al.] // J. Chem. Soc. 1992. P. 1791–1793.
4. Li, J. C<sub>60</sub> fullerol formation catalysed by quaternary ammonium hydroxides / J. Li, A. Takeuchi, M. Ozawa [et al.] // J. Chem. Soc. 1993. P. 1784–1785.
5. Zhang, J.-M. Efficient and Convenient Preparation of Water-Soluble Fullerol / J.-M. Zhang, W. Yang, H. Ping, S.-Z. Zhu // Chinese Journal of Chemistry. 2004. Vol. 22. P. 1008–1011.
6. Bogdanovi, G. Modulating activity of fullerol C<sub>60</sub>(OH)<sub>22</sub> on doxorubicin-induced cytotoxicity / G. Bogdanovi, V. Koji, A. Pordevi [et al.] // Balti. 2004.

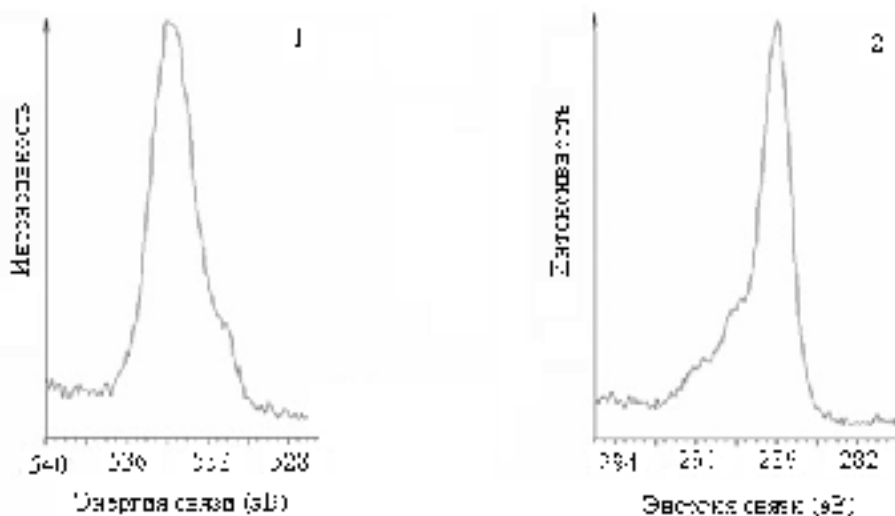


Рис. 5. Фотоэлектронные спектры образца I: 1 – спектр, соответствующий уровню O<sub>1s</sub>, 2 – спектр, соответствующий уровню C<sub>1s</sub>

7. Chiang, L. Y. Evidence of Hemiketals Incorporated in the Structure of Fullerenes Derived from Aqueous Acid Chemistry / L. Y. Chiang, R. B. Upasani, J. W. Swirczewski, S. Soled // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115 P. 5453–5457.

8. Bogdanovi, G. Modulating activity of fullerol  $C_{60}(OH)_{22}$  on doxorubicin-induced cytotoxicity / G. Bogdanovi, V. Koji, A. Pordevi [et al.] // Balti. 2004.

9. Churilov, G. N. Fullerenes and other structures of carbon plasma jet under helium flow / G. N. Churilov, L. A. Soloviev, Ya. N. Churilova [et al.] // Carbon. 1999. Vol. 37. № 3. P. 427–431.

10. Anantharaj, V. Synthesis and characterization of nitrated fullerene derivatives / V. Anantharaj, J. Bhonsle, T. Canteenwala, L. Y. Chiang // J. Chem. Soc. 1999. Vol. 1. P. 31–36.

11. Kokubo, K. Facile Synthesis of Highly Water-Soluble Fullerenes More Than Half-Covered by Hydroxyl Groups / K. Kokubo, K. Matsubayashi, H. Tategaki [et al.] // ACS Nano. 2008. Vol. 2. P. 327–333.

12. Husebo, L. O. Fullerenols revisited as stable radical anions / L. O. Husebo, B. Sitharman, K. Furukawa [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 124. P. 12055–12064.

E. A. Goncharova, V. G. Isakova, E. V. Tomashevich, G. N. Churilov

## PREPARATION OF WATER-SOLUBLE POLYHYDROXYLATED FULLERENES USING IRON NANOPARTICLES AS CATALYST

*The synthesis of water-soluble polyhydroxylated fullerenes using mixtures containing fullerenes and iron particles as precursors is considered. The iron nanoparticles are shown to catalyze fullerene hydroxylation process. It allows to realize hydrolysis in water and thus to avoid undesirable application of sodium hydroxide as the source of the hydroxyl groups, which causes the fullerene agglomeration.*

*Keywords: fullerene, hydroxylation, iron nanoparticles.*

УДК 621.891(075)

В. С. Даниленко, Б. И. Ковальский, Ю. Н. Безбородов, Н. Н. Малышева, Е. А. Вишневецкая

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Описан метод определения термоокислительной стабильности смазочных материалов, приведены результаты испытания моторных масел различной базовой основы по определению температурной области их работоспособности.*

*Ключевые слова: смазочный материал, термоокислительная стабильность, критическая температура окисления, коэффициент поглощения светового потока, скорость окислительных процессов, летучесть.*

К силовым установкам средств аэродромно-технического обеспечения полетов авиации предъявляются технические требования по надежности и безаварийной работе. Во многом эти требования связаны с применяемыми в них смазочными материалами.

Важными эксплуатационными параметрами, определяющими температурную область работоспособности смазочных материалов являются температуры начала окисления и испарения, а также их термоокислительная стабильность. Эти параметры влияют на ресурс смазочного материала и надежность двигателей внутреннего сгорания. Стандартные методы [1–3] предусматривают испытания масел на установках ИКМ в течение 40 ч или ДК-НАМИ при  $T 200\text{ }^\circ\text{C}$  с последующим определением вязкости и осадка на поршне или в масле, а также нагреванием тонкого слоя на металлической поверхности с последующим разделением остатка на рабочую фракцию и лак.

Исследовательские методы [4–8] направлены на расширение информативности стандартных методов и явля-

ются комплексными, учитывают концентрацию продуктов окисления, летучесть, вязкость и тепловую энергию, преобразованную в продукты окисления и летучести. Однако наряду с их простотой, ориентацией на применение непосредственно на эксплуатационных предприятиях и не требующих высококвалифицированных специалистов для проведения анализа, эти методы трудоемки, так как предусматривают длительное испытание при разных температурах. Поэтому поиск новых методов испытания смазочных материалов на термоокислительную стабильность является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является разработка ускоренного метода определения термоокислительной стабильности с применением циклического изменения температуры в процессе испытания.

*Методика исследования.* Пробу исследуемого смазочного материала постоянной массы ( $100 \pm 0,1\text{ г}$ ) заливают в термостойкий стакан, на наружной поверхности которого намотан электронагреватель, изолированный теплоизоляцией и помещенный в металлический цилин-