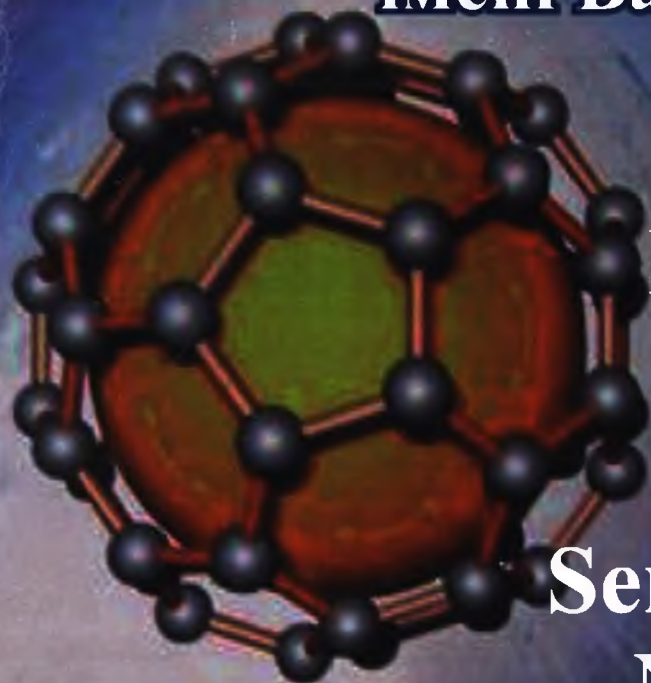


ISSN 2310-1288

ВІСНИК

Прикарпатського
національного університету
імені Василя Стефаника



Серія Хімія
Випуск XVIII
2014

Series Chemistry
Number XVIII
2014

HERALD

of Vasyl Stefanyk Precarpathian
National University

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

ISSN 2310-1288

**ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ
імені Василя Стефаника**

**СЕРІЯ ХІМІЯ
ВИПУСК XVIII
2014**

**HERALD
OF VASYL STEFANYK PRECARPATHIAN
NATIONAL UNIVERSITY
SERIES CHEMISTRY
NUMBER XVIII
2014**

Засновник: Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»
затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання

Друкується за ухвалою Вченої Ради Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 13140-2024 від 25.07.2007

Certificate of State Registration
KB N 13140-2024 from 25.07.2007

© ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», 2014

Адреса редакції:
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ,
76018, Україна
E-mail: gen.sirenko@gmail.com
<https://sites.google.com/site/visnikhimia>

Editorial address:
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk,
76018, Ukraine
E-mail: gen.sirenko@gmail.com
<https://sites.google.com/site/visnikhimia>



РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Сіренко Г.О. (д.т.н., професор, академік АТН України, Івано-Франківськ)

ЗАСТУПНИК ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА

Миронюк І.Ф. (д.х.н., с.н.с., Івано-Франківськ)

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР

Солтис Л.М. (к.х.н., член-кор. АТН України, Івано-Франківськ)

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Аксіментьсва О.І. (д.х.н., с.н.с., Львів), **Базюк Л.В.** (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ), **Будзуляк І.М.** (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), **Волощук М.Д.** (д.с.-г.н., професор, Івано-Франківськ), **Гасюк І.М.** (д.ф.-м.н., доцент, Івано-Франківськ), **Гуцуляк Б.М.** (д.х.н., професор, Івано-Франківськ), **Галій П.В.** (д.ф.-м.н., професор, Львів), **Загороднюк А.В.** (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), **Ільчук Г.А.** (д.ф.-м.н., професор, Львів), **Кіндрачук М.В.** (д.т.н., професор, Київ), **Когут І.Т.** (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), **Коцюбинський В.О.** (д.ф.-м.н., доцент, Івано-Франківськ), **Кравець І.В.** (Івано-Франківськ), **Кузишин О.В.** (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ), **Лобанов В.В.** (д.х.н., професор, Київ), **Лучкевич Є.Р.** (к.х.н., доцент, Івано-Франківськ), **Мандзюк І.А.** (д.т.н., професор, Хмельницький), **Мартинюк М.І.** (Івано-Франківськ), **Мідак Л.Я.** (к.х.н., доцент, член-кор. АТН України, Івано-Франківськ), **Новосядлий С.П.** (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), **Остафійчук Б.К.** (д.ф.-м.н., професор, член-кор. НАНУ, Івано-Франківськ), **Петришин Л.Б.** (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), **Піх З.Г.** (д.х.н., професор, Львів), **П'янило Я.Д.** (д.т.н., с.н.с., Львів), **Савчук П.П.** (д.т.н., професор, Луцьк), **Салій Я.П.** (д.ф.-м.н., доцент, Івано-Франківськ), **Свідерський В.П.** (к.т.н., доцент, Хмельницький), **Семчук О.Ю.** (д.ф.-м.н., с.н.с., Київ), **Складанюк М.Б.** (Івано-Франківськ), **Стасюк З.В.** (д.ф.-м.н., професор, Львів), **Татарчук Т.Р.** (к.х.н., доцент, член-кор. АТН України, Івано-Франківськ), **Томашик В.М.** (д.х.н., професор, Київ), **Філевич П.В.** (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), **Чернуха О.Ю.** (д.т.н., с.н.с., Львів).

МІЖНАРОДНА РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВА МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Сіренко Г.О. (д.т.н., професор, академік АТН України, Україна)

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

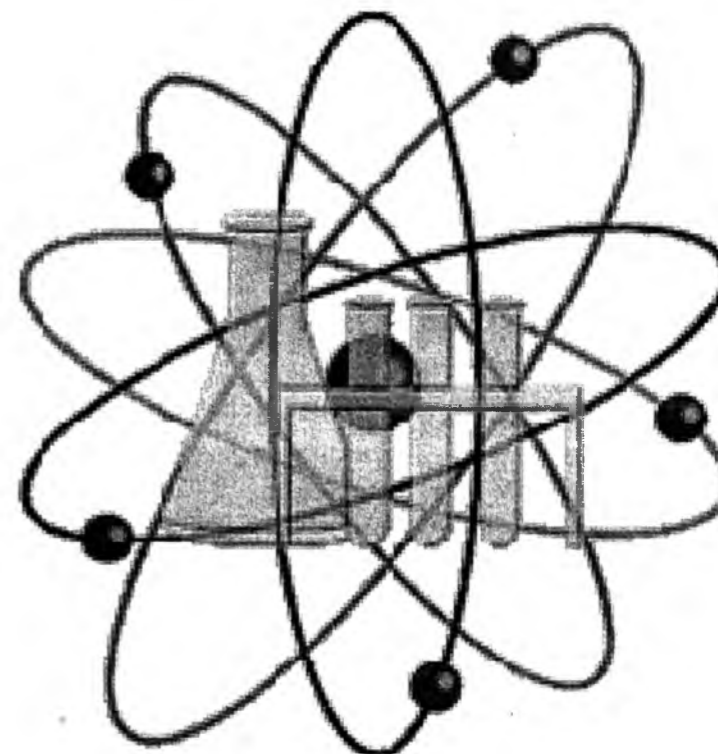
Солтис Л.М. (к.х.н., член-кор. АТН України, Україна)

ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Захаренко В.П. (д.т.н., професор, Росія), **Луцук В.І.** (д.б.н., професор, Україна), **Магнус Вілландер** (д.ф.-м.н., професор, Швеція), **Макаревич Едвін** (д.т.н., професор, Польща), **Мудрий С.І.** (д.ф.-м.н., професор, Україна), **Падляк Б.** (д.ф.-м.н., професор, Польща), **Рубіцкій Я.** (д.ф.-м.н., професор, Польща), **Стефанюк Б.М.** (д.ф.-м.н., професор, Росія), **Судацова В.С.** (д.х.н., професор, Україна), **Фреїк Д.М.** (д.х.н., професор, Україна), **Шийчук О.В.** (д.х.н., професор, Україна).

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»

ВІСНИК
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
Серія ХІМІЯ
ВИПУСК XVIII



АГРОХІМІЯ ТА ҐРУНТОЗНАВСТВО
НЕОРґАНІЧНА ХІМІЯ
ОРґАНІЧНА ХІМІЯ
ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ
ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
ТОКСИКОЛОГІЧНА ХІМІЯ
ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА
ІСТОРІЯ ХІМІЇ
ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ
БУДОВА РЕЧОВИНИ
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

АГРОХІМІЯ ТА ҐРУНТОЗНАВСТВО

УДК 546.711:731.438:573.4

В.М. Світовий, І.Д. Жилияк

Ферум і манган у чорноземі опідзоленому та вирощеній на ньому пшениці озимій

Уманський національний університет садівництва,
вул. Інститутська, 1, м. Умань, Черкаська обл., 20305, Україна

Встановлено, що валовий вміст та вміст рухомих сполук мангану в чорноземі опідзоленому не перевищує гранично допустимих концентрацій. При цьому ґрунт має помірно високий валовий вміст сполук феруму. Виявлено, що валовий вміст сполук феруму та мангану у вегетуючих рослинах знаходиться у межах оптимального рівня. Передбачено, що недоцільно застосовувати мікродобрива з ферумом та манганом на чорноземі опідзоленому під час вирощування пшениці озимію.

Ключові слова: ферум, манган, ґрунт, пшениця озима.

V.M. Svitovy, I.D. Zhylyak

Iron and Manganese in Soil and Winter Wheat

Uman National University of Horticulture,
1, Instyutaska Str., Uman, Cherkasy reg., 20305, Ukraine

Gross content and mobile compounds of manganese content in the soil does not exceed the maximum permissible concentration. Soil has moderately high gross content of iron compounds. Winter wheat contains the optimal gross content of iron and manganese compounds. Apply fertilizer with iron and manganese on soil inappropriate.

Key words: iron, manganese, soil, winter wheat.

Стаття постуила до редакції 10.04.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

Ґрунт – це вельми специфічний компонент біосфери, який виступає як природний буфер, що контролює перенесення хімічних первнів та сполук в атмосферу, гідросферу та живі організми. Ґрунт є основним джерелом надходження мікропернів у харчові ланцюги [1].

Доктор Лайнус Полінг, лауреат Нобелівської премії з хімії (1954 р.), стверджував: «Ви можете прослідкувати вплив мінералів під час кожного захворювання або патологічному стані людини» [2].

Термін «важкі» застосовують для металів, питома маса яких перевищує 5000 кг/м³, хоча існує й інше означення, згідно з яким до важких металів належить понад 40 хімічних первнів із атомною масою вище 50 ат.од. Серед важких металів виділяють біологічно важливі мікропервні,

що входять до складу ферментативних систем та біорегуляторів найважливіших фізіологічних процесів у живих організмах. Разом з тим, надлишкова кількість мікропернів спричиняє токсичний вплив на біоту. Їхня токсична дія виявляється за певних концентрацій, які регламентуються законодавством як гранично допустимі концентрації (ГДК) [3]. Ферум і манган та їх сполуки відносять до четвертого класу шкідливості [4].

Розв'язанню проблеми надходження важких металів у ґрунт і рослини присвячено багато наукових досліджень [5-7]. Однак, ця проблема залишається недостатньо вивченою у плані безпечності для людей чорнозему опідзоленого важкосуглинкового та пшениці озимію, вирощеної на ньому, за вмістом сполук феруму та мангану. Потребує подальших досліджень і проблема забезпеченості ферумом і манганом пшениці озимію для росту та розвитку рослин, під час вирощування їх на чорноземі опідзоленому важкосуглинковому.

Метою роботи було визначення забезпеченості ґрунту та рослин пшениці озимію сполуками феруму та мангану та виявлення їх безпечності для людей за умови тривалої відсутності внесення добрив.

I. Експериментальна частина

Об'єкт дослідження. Досліджували ґрунт та рослини озимію пшениці, яка вирощувалась на ділянках дослідної сівозміни Уманського національного університету садівництва, де понад 45 років не вносили добрив. Ділянки дослідної сівозміни розташовані в Маньківському природно-сільськогосподарському районі Середньо-Дніпровсько-Бузького округу Лісостепової правобережної провінції України. Ґрунт дослідного поля – чорнозем опідзолений важкосуглинковий на лесі. Фізико-хімічні властивості ґрунту: ступінь обмінної кислотності (рН_{KCl}) – 5,3, гідролітична кислотність – 3,32 смоль/кг ґрунту, сума обмінних основ – 31,4 смоль/кг ґрунту, ємність вбирання – 34,7 смоль/кг ґрунту, ступінь насиченості ґрунту основами – 90,5 %. Властивості ґрунту і рельєф дослідного поля за своїми особливостями відповідають ґрунтовим різновидам помірно-континентальної східноєвропейської фації, в межах якої можуть бути розповсюджені отримані в досліді результати.

Методика досліджень. У дослідженнях екстракцію рухомих форм важких металів з ґрунту проводили 0,2 н розчином хлоридної кислоти аналогічно методу Кірсанова [8] для визначення рухомих форм фосфору та калію в одній витяжці. Цю витяжку було обрано з огляду на те, що хлоридна кислота широко використовується як екстрагент рухомих форм первнів з ґрунтів для методу атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою [9-11]. Зразки ґрунту відбирали з орного шару (0-20 см), висушували до повітряно-сухого стану та подрібнювали до розміру 2 мм. До наважки ґрунту (10 г) додавали 50 мл 0,2 н розчину хлоридної кислоти та струшували 15 хв. Суспензію фільтрували, а фільтрат використовували безпосередньо для атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою. Зразки вегетуючих рослин озимію пшениці відбирали у фазі викидання колоса. Повністю відбирали надземну частину рослини, висушували до повітряно-сухого стану та подрібнювали до розміру частинок 2 мм. Зерно пшениці збирали у фазу повної стиглості, висушували і подрібнювали. Підготовлені зразки ґрунтових витяжок, вегетуючих рослин і зерна передавали у спеціалізовану лабораторію, де досліджувались на атомно-емісійному спектрометрі з індуктивно зв'язаною плазмою.

II. Результати та обговорення

Ферум – життєво необхідний біомікропервень. Він бере участь в окисно-відновних процесах, що

протікають у рослинах, так як він здатний переходити з окисненої форми в закисну і навпаки. Ці властивості займають центральне місце в біологічних властивостях цього мінералу. Додаткова потреба сполук феруму для дорослої людини становить: для чоловіків 8-10 мг; для жінок 15-20 мг [12]. Разом з тим, надлишок феруму в раціоні може бути шкідливим для людини. Науковці повідомили про зв'язок між високим споживанням феруму та підвищеним ризиком хронічних захворювань, таких як серцево-судинні, діабет другого типу та раку шлунково-кишковикого тракту [13].

Кларк феруму в земній корі складає 4,65 мас. %. У ґрунтах ферум присутній, головним чином, у вигляді оксидів та гідроксидів, що знаходяться у формі невеликих часточок або зв'язаних з поверхнею певних мінералів. Загальний вміст у ґрунті Fe₂O₃ коливається в дуже широких межах: від 0,5-1,0 мас. % у кварцево-піщаних ґрунтах і 3-5 мас. % у ґрунтах на лесах, до 8-10 мас. % у ґрунтах на еловій щільних феромагнетизальних порід та до 20-50 мас. % у фералітних ґрунтах і латеритах тропіків. У ґрунтах також часто спостерігаються ферумні конкреції і прошарки [14]. У ґрунті ділянок даного досліді валового феруму виявлено на рівні 75390 мг/кг ґрунту (табл. 1). Аналогічні результати отримано також іншими науковцями на чорноземах типових малогумусних на лесовидному суглинку [15]. Такий вміст у ґрунті валового феруму за групуванням, запропонованим Ю.Н. Водяницьким, слід віднести до помірно високого [16]. Проте, ГДК для валового вмісту феруму та його рухомих форм у ґрунті не регламентується [17].

Таблиця 1
Вміст феруму та мангану в ґрунті та пшениці озимій

Хімічний первень	Вміст, мг/кг сухої речовини			
	Ґрунт		Пшениця	
	валовий	рухома форма	зелена маса	зерно
Mn	730,0	140,45	70,0	36,5
Fe	75390,0	19,728	68,3	30,6

Кількість розчинного феруму складає лише незначну частину від його загального вмісту в ґрунтах. За вірогідними міграційними формами ферум та манган відносяться до катйонних первнів, що у водних розчинах створюють вільні катйони [18]. Розчинні неорганічні форми феруму включають: Fe³⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₂²⁺, Fe²⁺, Fe(OH)₃⁻, Fe(OH)₄²⁻. Рухомість феруму у ґрунтах в основному визначається розчинністю аморфних водних оксидів Fe³⁺ та Fe²⁺. Однак, у горизонтах, що багаті на органічну речовину, ферум знаходиться переважно у хелатній формі. Як правило, концентрація феруму у ґрунтових розчинах за звичайних рівнів рН змінюється від 30 до 550 мкг/л, а в дуже кислих ґрунтах вона може досягати 2000 мкг/л. Мінімальний вміст розчинного феруму формується за лужних значень рН. Саме тому кислі ґрунти більш збагачені роз-

чинними неорганічними сполуками феруму, ніж нейтральні та лужні. Було встановлено, що концентрація Fe^{2+} більше за 500 мг/кг у ґрунтового розчині являлася токсичною для проростків рису [19]. Вважається, що критичний окисаційно-відновний потенціал для надходження в рослини Fe^{2+} лежить між 300 мВ і 100 мВ за рН 6 і 7, і -100 мВ за рН 8 [20].

У чорноземі звичайному малогумусному феруму рухомих сполук виявляли на рівні 27,6 мг/кг ґрунту [21]. За умов даного дослідження феруму рухомих сполук у чорноземі опідзоленому виявлено на рівні 19,7 мг/кг ґрунту. В даний час оптимальні та токсичні рівні феруму рухомих сполук у чорноземних ґрунтах у цілому мало вивчені [22].

Оптимальний вміст феруму у вегетуючих рослинах пшениці озимої знаходиться в межах 21-100 мг/кг [23, 24]. За умов даного дослідження вегетуючі рослини озимої пшениці на час викидання колосу мали валового феруму 68,3 мг/кг сухої речовини. Таким чином, можна стверджувати, що в рослинах сформувався оптимальний вміст валового феруму і немає потреби вносити ферум з добривами.

За [25, 26] у зерні пшениці валового феруму знаходили 29-55 мг/кг сухої речовини. У даному дослідженні валовий вміст феруму в зерні пшениці складав 30,6 мг/кг сухої речовини, що є звичним рівнем валового вмісту феруму в зерні пшениці, що вирощена на чорноземних ґрунтах України [27]. ГДК валового вмісту феруму в зерні пшениці не регламентується [28].

Кларк мангану в земній корі складає 0,1%. Внаслідок кристалохімічної близькості мангану до трьох найважливіших петрогенних первнів (Fe, Mg, Ca), він широко представлений як ізоморфна домішка в породотвірних мінералах (олівінах, гранітах, слюді, карбонатах). Значну кількість мангану містять ферум-манганові конкреції. Поведінка мангану в ґрунтах досить складна і залежить від багатьох чинників головними з яких є: рівень кислотності та окисаційно-відновний потенціал. Підвищення кислотності ґрунту та обмежений доступ у ґрунтові шари атмосферного кисню, висока вологість сприяють швидкій розчинності ґрунтового мангану, в результаті чого він стає рухливим. Водночас окисаційний манган стає недоступним для багатьох культур [29]. Варто відзначити, що надлишок рухомого мангану може вплинути негативно на загальний стан рослин. Відома токсична дія даного мікропервня на культури, які ростуть на сильноокислих ґрунтах [30].

Манган у рослинах виступає компонентом ферментативних систем, що регулюють окисаційно-відновні реакції. Манган бере участь у процесах фотосинтезу, дихання, у вуглеводному і білковому обміні, у синтезі вітамінів, у т.ч. й вітаміну С.

За різними оцінками оптимальне споживання сполук мангану людиною знаходиться в діапазоні від 0,9 до 9,4 мг Мп/добу [31].

У ґрунтах України знаходили валового мангану 450-953 мг/кг ґрунту [29, 32]. У досліджуваному ґрунті валового мангану виявлено 730 мг/кг ґрунту, що відповідає фоновому рівню для чорноземних ґрунтів [33,34]. При цьому не перевищується ГДК для валового мангану в ґрунтах (1500 мг/кг ґрунту) [17].

За [27] у чорноземах звичайних малогумусних важкосуглинкових на лесі Степу України науковці виявляли мангану рухомих сполук у межах 42-90 мг/кг ґрунту. В досліджуваному ґрунті мангану рухомих сполук знайдено на рівні 140 мг/кг ґрунту, що відносять до високого забезпечення ґрунту рухомими формами мангану за градацією забезпеченості ґрунтів мікропервнями [35], при цьому не перевищується ГДК для рухомого мангану в ґрунтах з рН 5-6 (40 мг/кг) [17].

Раніше встановлено, що оптимальний вміст мангану у вегетуючих рослинах пшениці озимої у фазі колосіння 66-73 мг/кг сухої речовини [23]. За умов даного дослідження у вегетуючій пшениці озимій у фазі колосіння валового мангану виявлено на рівні 70 мг/кг сухої речовини. Тому, слід констатувати, що рослини пшениці озимої, під час вирощування на чорноземі опідзоленому, містять оптимальний вміст мангану. Таким чином, вносити манган з добривами недоцільно.

За [25-27, 36] у зерні пшениці мангану знаходили в межах 14-54 мг/кг сухої речовини. Вирощене за умов даного дослідження зерно озимої пшениці має вміст валового мангану 36,5 мг/кг сухої речовини. Подібний рівень вмісту валового мангану (34,4 мг/кг ґрунту) знаходили в зерні пшениці, вирощеної на чорноземних ґрунтах України [37]. ГДК валового вмісту мангану в зерні пшениці не регламентується [28].

Висновки

1. За умов тривалої відсутності внесення добрив (понад 45 років) валовий вміст та вміст рухомих сполук мангану в чорноземі опідзоленому не перевищує ГДК. При цьому ґрунт має помірно високий валовий вміст сполук феруму, а вміст його рухомих сполук знаходиться на рівні фонових показників для чорноземних ґрунтів.

2. Валовий вміст феруму та мангану в зерні пшениці озимої відповідає звичному рівню вмісту цих сполук у зерні пшениці, що вирощена на чорноземних ґрунтах.

3. Оптимальний рівень забезпечення сполуками феруму та мангану вегетуючих рослин пшениці озимої у фазі колосіння дає підстави не рекомендувати вносити сполуки феруму та мангану у вигляді мікродобрив, під час вирощування озимої пшениці на чорноземі опідзоленому.

Література

1. B. Francesco, Int. J. Env. Res. Public. Health., 8 (2), 358 (2011).
2. H. Thomas, Linus Pauling and the Chemistry of Life (Oxford U. P., New York, 1998).
3. Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова, Н.А. Кошеленко, З.Н. Ткаченко, Тяжелые металлы в почвах и растениях и их аналитический контроль (КГАУ, Краснодар, 2001).
4. Наказ МНС України 22.03.2012. – № 627. – [Електронний ресурс] Режим доступу: <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/z0521-12> (27.01.2014).
5. Р.А. Валерко, Вісник ДАЕУ, (1), 356 (2008).
6. С.В. Куркіна, Міграція важких металів у біотехнологічній системі з виробництва м'яса курчат-бройлерів (Автореф. дис. канд. с.-г. наук, Біла Церква, 2002).
7. М.О. Троїцький, Науково-методичний журнал: МДГУ ім. Петра Могили, серія – Екологія, 167 (179), 37 (2012).
8. ГОСТ 26207-91 (Издательство стандартов, Москва, 1992).
9. William D. Middleton, J. Of Arch. S., (23), 673 (1996).
10. M.R. Carter, E.G. Gregorich, Soil Sampling and Methods of Analysis (CRC Press Taylor & Francis Group, Abingdon, 2006).
11. Н.К. Okoro, Scient. Reports, 1 (3), 1 (2012).
12. Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr (Umschau Braus Verlag, Frankfurt, 2000).
13. Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals (Food Safety Authority, Parma, 2006).
14. В.А. Ковда, Грунтознавство (Вища школа, Київ, 1988).
15. Ю.В. Буц, О.В. Крайнюк, Проблеми надзвичайних ситуацій. Збір. наук. праць НУЦЗ України, 10, 52 (2009).
16. Ю.Н. Водяницкий, Минералогия почвенного железа (Почв. инст. им. В.В. Докучаева, Москва, 2002).
17. Гигиенические нормативы: ГН 2.1.7.2041–06.
18. С.Р. Крайнов, Геохимия редких элементов в подземных водах (Недра, Москва, 1973).
19. A. Kabata-Pendias, Trace Elements in Soils and Plants (CRC PRESS, Boca-Raton, 2001).
20. S. Gotoh, W.H. Patrick Jr, Soil Sci. Soc. Am. Proc., (38), 66 (1974).
21. Т.Ф. Яковина, Детоксикация забруднених важкими металами чорноземів звичайних північного степу України (Автореф. дис. канд. с.-г. наук, Житомир, 2006).
22. Ю.П. Танделов, Плодородие кислых почв земледельческой территории Красноярского края (б. и., Красноярск, 2012).
23. В.В. Церлинг, Диагностика питания сельскохозяйственных культур: Справочник (Агропромиздат, Москва, 1990).
24. E.E. Schulte, Cooperative Extension Service University of Wisconsin-Extension, 3554, 1 (1992).
25. M.S. Zeidan, Jour. of Agric. Sci., 6 (6), 696 (2010).
26. R.P. Narwal, R.S. Malik, R.R. Dahiya, 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World 1 (Brisbane, 2010), с. 1.
27. В.І. Чабан, С.М. Крамарьов, О.Ю. Подобед, Вісник ДДАУ, (2), 77 (2012).
28. ДСТУ 3768–04 (Держспоживстандарт України, Київ, 2004).
29. Н.В. Довганич, І.В. Мазепа, У.О. Мазепа-Крижанівська, Вісник ПНУ ім. В. Стефаника. Серія "Хімія", XIV, 77 (2012).
30. Марганцевые удобрения. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.e-reading.co.uk/chapter.php/78577/22/Petrosyan_-_Sad_i_uchastok_Udobreniya_i_podkormki.html.
31. G Ellen, E Egmond, Van Loon JW, E. T. Sahertian, K. Tolsma, Food Add. and Contam., (7), 207 (1990).
32. Э.Я. Жовинский, Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины (Наукова думка, Київ, 2002).
33. С.М. Рижук, М.В. Лісовий, Методика агрохімічної паспортизації земель сільськогосподарського призначення (Наукова думка, Київ, 2003).
34. Н.А. Черных, Н.З. Милашенко, В.Ф. Ладонин, Экотоксикологические аспекты загрязнения почв тяжелыми металлами (Агроконсалт, Москва, 1999).
35. М.А. Флоринский, Методические указания по проведению комплексного агрохимического обследования почв сельскохозяйственных угодий (Центр научн.-техн. информ., пропаганды и рекламы, Москва, 1994).
36. В.Н. Зайцев, Интегрированное влияние удобрений и фунгицида на урожайность и качество зерна озимой пшеницы на черноземе обыкновенном (Автореф. дис. канд. с.-г. наук, Ставрополь, 2010).
37. В.П. Кучерявий, Екологія (Світ, Львів, 2001).

Світовий Валерій Михайлович – кандидат сільськогосподарських наук, старший викладач кафедри хімії.

Жиляк Іван Дмитрович – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії.

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 544.77.051

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, І.П. Яремій, Є.В. Бойко

Золь-гель-технологія у формуванні нанорозмірної структури шпінельних феритів (огляд)

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
буль. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

В огляді проаналізовано сучасний стан досліджень в області золь-гель-технології нанорозмірних шпінельних феритів. Розглянуто різновиди золь-гель процесів (цитратний золь-гель-синтез, метод Печіні, золь-гель-синтез з використанням етиленгліколю), їх особливості та переваги. За даними скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії проаналізовано вплив особливостей золь-гель-синтезу на структуру та морфологію наночастинок шпінельних феритів. Описано особливості методик синтезу магнітних феритів LiFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 та ZnFe_2O_4 , нанокompatитів $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ та $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, проаналізовано вплив заміщення йонів металів у феритах на рідкісноземельні первні. Розглянуто вплив рН, температури синтезу та присутності добавок на формування шпінельної структури, а також показано, що у всіх випадках утворюються порошкові нанометричні зразки, що суттєво покращує їх оптичні, каталітичні та хімічні властивості.

Ключові слова: золь-гель-процес, ферит, шпінель, метод Печіні, цитратний золь-гель-синтез, лимонна кислота, етиленгліколь.

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, I.P. Yaremiy, E.V. Boyko

Sol-Gel Technology in the Formation of Spinel Ferrite Nanosized Structure (Review)

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

This review analyzes the current state of research in the field of sol-gel nanosized spinel ferrites. The types of sol-gel processes (citrate sol-gel synthesis, method Pechini, sol-gel synthesis using ethylene glycol), their features and benefits was considered. The influence of the characteristics of sol-gel synthesis of spinel nanoferrites on the structure and morphology of nanoparticles (according to scanning electron microscopy and transmission electron microscopy). The features of methods of synthesis of magnetic ferrites LiFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 , nanocomposites $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, analyzed the substitution of metal ions in ferrites on rare earth elements. The influence of pH, temperature synthesis and the presence of additives on the formation of the spinel structure was considered. In all cases formed powdered samples of nanometer size, which significantly improves their optical, catalytic and chemical properties.

Key words: sol-gel process, ferrite, spinel, Pechini method, citrate sol-gel synthesis, citric acid, ethylene glycol.

Стаття поступила до редакції 29.08.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

1. Поширеним методом отримання керамічних наноматеріалів є золь-гель-метод. Традиційно під золь-гель-методом розуміють сукупність стадій процесу, який включає приготування роз-

чину прекурсору, його послідовне переведення спочатку у золь, потім у гель за рахунок процесів гідролізу та конденсації з наступним старінням гелю, висушування та термічну обробку кінцевого продукту. Золь – це колоїдний стан твердої фази в надлишку рідини, а гель – це колоїдний стан

рідини, диспергованої у великій кількості твердої фази. Популярність даного методу пов'язана, в першу чергу, з тим, що матеріали, які отримані за його допомогою, мають низку унікальних властивостей. Зокрема, це висока хімічна однорідність кінцевих продуктів, яка дозволяє значно зменшити температуру і час термічної обробки та контролювати розмір частинок і структуру пор матеріалів на різних стадіях синтезу [1]. Використання золь-гель-методу дозволяє отримувати органо-неорганічні гібридні матеріали, нові види скла, кераміки, пігменти, магнітні матеріали тощо. Однією з найбільш важливих переваг цього методу є те, що механічні властивості золей та гелей дозволяють застосовувати їх для отримання волокон, плівок і композитів. Золь-гель-процес часто використовують для отримання пористих матеріалів, які використовують як сорбенти, каталізatori чи як носії каталізаторів, зокрема шпінельної структури [2-11].

2. Золь-гель-процеси поділяються на такі різновиди: цитратна золь-гель технологія, метод Печіні тощо. Вони часто супроводжуються займанням під час розкладу гелевого продукту. У таких методах використовують карбонові кислоти, зокрема лимонну кислоту, і полігідроксильні спирти, наприклад, етиленгліколь. Лимонна кислота виступає хелатуючим агентом, в якому карбоксильні групи виступають лігандами, утворюючи комплекси з катіонами металів. Лимонна кислота є дуже зручним комплексоутворювачем, оскільки містить три карбоксильні ліганди у кожній молекулі кислоти. Карбоксильні кислотні групи беруть участь в реакціях естерифікації (рис. 1) шляхом конденсації з гідроксильними групами етиленгліколю.

Окрім лимонної кислоти, можуть також використовуватись інші органічні кислоти, наприклад винна, поліакрилово та інші полігідроксильні спирти, наприклад гліцерин, полівініловий спирт, поліетиленгліколь тощо. Часто для прискорення розкладання полімерних гелевих продуктів використовують допоміжні речовини, такі як сечовина і нітратна кислота, які додають до реакційної суміші. На етапі самозаймання утворюються дуже

пористі продукти з високою площею поверхні. Нітратна кислота також контролює рН в ході реакції і, зокрема, запобігає осадженню нерозчинних цитратів, що може привести до втрати гомогенності під час проміжних етапів синтезу або в кінцевому продукті.

3. Процес Печіні хімічно складний і включає в себе використання і кислот, і спиртів разом (естерифікація), в той час як в цитратному золь-гель-методі спирти не використовуються. Лимонну кислоту просто додають у водні розчини нітратів металів. Цитратний золь-гель-метод передбачає нижчий вміст органічного продукту в гелі і супроводжується меншою втратою маси та усадкою під час займання і часто є кращим для виготовлення плівок.

1. Цитратний золь-гель-синтез шпінельних нанорозмірних феритів

1. В основі цитратного способу золь-гель синтезу лежить використання лимонної кислоти як прекурсора для синтезу наночастинок шпінельних оксидів. Формування наночастинок включає низькотемпературні процеси, за допомогою яких можливо контролювати їх ріст.

2. У роботі [12] за допомогою цитратної золь-гель-технології синтезовано літійвий ферит LiFe_2O_4 . Як вихідні речовини використано літій нітрат, ферум (III) нітрат та лимонну кислоту. Як осаджувач використано водний розчин амоніаку. Отриманий розчин нагрівали до 363 K і залишали на 5-6 год. за сталої температури для завершення хімічної реакції, після чого відбувалось дуже повільне випарювання для отримання літій-ферум-цитратного прекурсору, який розкладали і спікали за температур 473 та 623 K на протязі 6 год. X-проміневий аналіз показав аморфність отриманих зразків. Середній розмір отриманих частинок складав 10 нм. Вивчення намагніченості показало, що частинки мають супермагнетизм і можуть застосовуватись у феромагнітних рідинах.

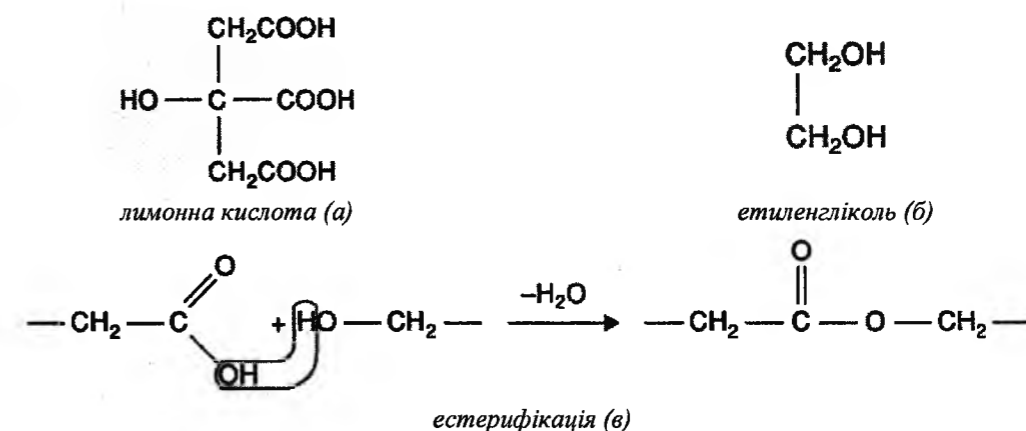


Рис. 1. Реагенти (а, б) та схема хімічної реакції естерифікації (в) у процесі Печіні.

3. Порівняння золь-гель-методу та методу співосадження проведено в роботі [13]. Стехіометричні кількості солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчиняли у воді та додавали лимонну кислоту, перемішували за температури 333 К. Для доведення рН до 7,0 додавали розчин амоній гідроксиду, в результаті чого утворювався золь. Після перемішування на протязі 10 год. золь перетворювався у чорний гель, який висушували 12 год. за температури 393 К. Отриманий сухий гель був подрібнений і спалений, з утворенням коричневого продукту. X-проміневий аналіз довів наявність структури шпінелі в отриманих зразках. Результати скануючої електронної мікроскопії (рис. 2) показали, що розмір отриманих частинок знаходився в межах 1 мкм. Розміри кристалів зростали з підвищенням температури спікання. Зразки, що були синтезовані золь-гель-методом, включали багато пластинчастих частинок. У порівнянні з гранульованими частинками, отриманими методом співосадження, пластинчасті частинки, що отримані золь-гель-методом, мали розміри кристалів більше середнього значення, а також мали вищу намагніченість насичення.

4. Золь-гель-технологія використана для отримання MnFe_2O_4 у роботі [14] із водного розчину $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ та порошкового $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Лимонну кислоту, як комплексоутворювач, додавали до розчину у молярному співвідношенні 1:1. Отриманий розчин випарювали і, після формування гелю, прекурсор розкладали за температури 473 К та спалювали на повітрі за температур 673, 773, 873, 973 та 1073 К на протязі 2 год. X-проміневий аналіз цих зразків показав, що спікання за температури 673 К дозволило отримати однофазні кристали шпінельної структури (рис. 3). Виявлено залежність площі питомої поверхні від температури: під час підвищення температури від 673 до 1073 К площа питомої поверхні зменшувалась від 52,6 до 5,8 m^2/g .

Отримані зразки показали високі каталітичні

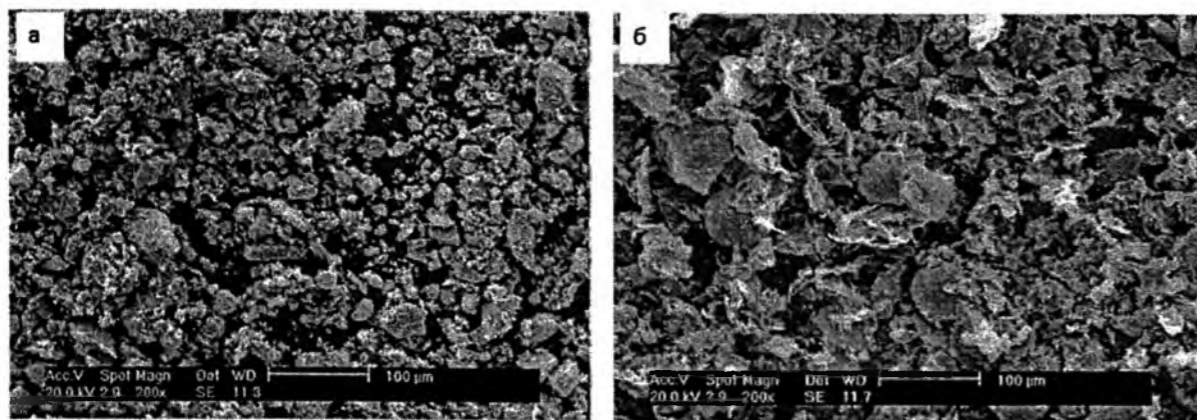


Рис. 2. Мікросвітлини нанокристалів MgFe_2O_4 , які отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопу: а – зразок, який отриманий методом співосадження за 873 К; б – зразок, який отриманий золь-гель-методом за 873 К [13].

властивості. За рахунок великого числа активних форм Оксигену на поверхнях і йонному переносу Мангану та Феруму наночастинки показали високий рівень ефективності у деградації метилоранжу – 98 %. Намагніченість насичення частинок становила 43,1 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, що дозволило легко відділити їх від розчину метилоранжу за допомогою постійного магнітного поля (рис. 4).

5. Аналогічним методом у роботі [15] синтезовано нанокомпозити $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ та $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Розчини нітратів $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ з концентраціями 0,25 моль/л змішували у молярному співвідношенні $\text{Me}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,5$ ($\text{Me}^{2+} = \text{Co}^{2+}$, Zn^{2+} та $0,5\text{Co}^{2+} + 0,5\text{Zn}^{2+}$ для CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 та $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ відповідно) за постійного перемішування та температури 353 К на протязі 1 год. Після цього у розчин додавали розчин лимонної кислоти (0,25 М) у молярному співвідношенні до катіонів 1:1 і перемішували 2 год. Додаванням розчину амоніаку досягли значення рН=7,5. Підвищення температури під час процесу перемішування призвело до формування в'язкого гелю, який висушували і спалювали за температур 673, 873 та 1073 К на протязі двох год. до утворення наночастинок CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 та $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. За допомогою X-проміневого аналізу було виявлено структуру шпінелі в отриманих зразках. На основі зображень, отриманих за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії, було встановлено, що розмір частинок складає 12-14 нм. Композити $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, які отримані за температури 1073 К, показали найвищі магнітні властивості, в той час як композити $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, які теж були отримані за температури 1073 К, показали найкращі оптичні властивості. Отримані за температури 673 К наночастинки $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ можуть застосовуватись в фотоманітних наноприладах і магнітно-оптичних записуючих пристроях. А нанокомпозити $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ мали як магнітні, так і оптичні властивості.

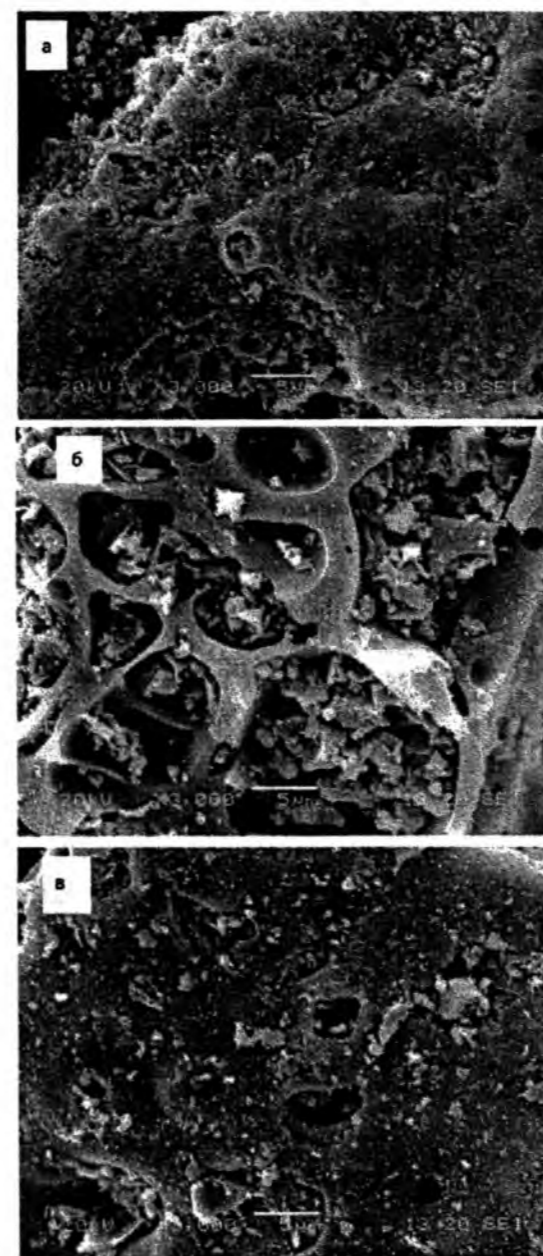


Рис. 3. Мікросвітлини наночастинок MnFe_2O_4 , які отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопу. Синтез проведено за температур: а – 673 К; б – 773 К; в – 873 К [14].



Рис. 4. Демонстрація магнітних властивостей наночастинок MnFe_2O_4 в розчині метилоранжу під дією постійного магнітного поля [14].

Таблиця 1
Параметр чарунки, розмір кристалів та X-промінева густина CoFe_2O_4 [16]

Температура спікання, К	Параметр чарунки, нм	Розмір кристалів, нм	X-промінева густина, kg/m^3
573	0,841	12,82	5243
673	0,836	18,74	5330
773	0,842	19,72	5217
873	0,838	52,49	5306

II. Золь-гель-синтез шпінельних наноферитів з використанням етиленгліколю

1. Золь-гель-технологія часто передбачає використання етиленгліколю. Зокрема, у роботі [16] етиленгліколь використано для синтезу наночастинок CoFe_2O_4 . Стехіометричні кількості нітратів Феруму (III) та Кобальту розчиняли в етиленгліколі на магнітній мішалці. Розчин нагрівали до 333 К і витримували 3 год. за сталої температури до тих пір, поки не утворювався гель. Отриманий гель висушували за температури 393 К. Під час цього процесу гель самозаймався з утворенням об'ємного пухкого продукту. Горіння можна розглядати як термічно індуковану відновну реакцію гелю, де етиленгліколь проявляє себе як відновник, а нітрат-йони – оксидники. Тобто нітрат-йони забезпечують оксидативне середовище для розкладу органічного компоненту. Отриманий порошок подрібнювали і розділяли на 4 порції, які спікали на протязі 4 год. за температур 573, 673, 773 та 973 К. На основі X-проміневого аналізу було виявлено кубічну структуру шпінелі в отриманих зразках.

За результатами електронної мікроскопії розмір отриманих частинок залежить від температури спікання і змінюється в межах від 12,82 нм за температури 573 К до 52,49 нм за температури 973 К (табл. 1). Намагніченість насичення поступово зростала з підвищенням температури спікання від 35,38 емо/г (за температури 573 К) до 52,24 емо/г (за температури 973 К), в той час як коерцитивна сила спочатку зростала (від 131,2 А/м за температури 573 К до 151,44 А/м за температури 673 К), а досягнувши максимального значення, починала зменшуватись. Доведено, що значення коерцитивної сили зразків CoFe_2O_4 , отриманих за різних температур золь-гель-методом, є вищими, аніж для відповідних зразків, отриманих іншими методами [17-18].

2. В останні роки увагу науковців привертають магнітні наноферити, в яких йони частково заміщені на рідкісноземельні первні (Sm^{3+} , Gd^{3+} тощо). Це дозволяє значно покращити їх магнітні та електричні властивості [19-24]. При цьому отримують їх різними методами.

3. У роботі [25] використано золь-гель-процес для дослідження впливу заміщення йонів Fe^{3+} у $CoFe_2O_4$ на йон Sm^{3+} з отриманням зразків $CoFe_{2-x}Sm_xO_4$ (де $x=0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25$). Стехіометричні співвідношення нітратів Кобальту, Самарію та Феруму (III) розчиняли в етиленгліколі за постійного перемішування. Розчин нагрівали за температури 333 К на протязі 3 год. до отримання гелю, який висушували за температури 393 К. При цьому гель самозаймався і перетворювався у об'ємний пухкий продукт. Отриманий порошок подрібнювали і спікали на протязі 4 год. за температури 673 К. За даними X-променевого аналізу всі зразки були однофазними і мали гранично низьку кубічну чарунку шпінельного типу, що підтверджено також результатами ІЧ-спектроскопічного аналізу. Заміщення кобальту на рідкісноземельний метал призводить до спотворення структури і до створення напруження в кристалі, що, в свою чергу, істотно змінює магнітні та електричні властивості. За даними скануючої електронної мікроскопії та просвічуючої електронної мікроскопії (рис. 5) отримані зразки є однорідними, а середній розмір частинок знаходиться в межах 21 ± 3 нм (табл. 2). Намагніченість насичення зменшувалась з 52,24 до 32,55 емо/г зі збільшенням вмісту Самарію із $x = 0,0$ до $x = 0,25$, що пояснюється зменшенням магнітного моменту внаслідок заміщення немагнітних йонів в октаедричній позиції шпінельної ґратки.

Таблиця 2

Вплив заміщення Fe^{3+} на Sm^{3+} на параметр чарунки, розмір кристалітів та X-променевоу густину [25]

Вміст Sm^{3+} , x	Параметр чарунки, нм	Розмір кристалітів, нм	X-променевоу густина, kg/m^3
0	0,8399	$11,26 \pm 2,1$	5260
0,05	0,8404	$12,66 \pm 2,2$	5357
0,10	0,8411	$14,26 \pm 1,5$	5449
0,15	0,8418	$12,96 \pm 1,2$	5541
0,20	0,8420	$15,46 \pm 2,1$	5642
0,25	0,8409	$16,53 \pm 1,0$	6769

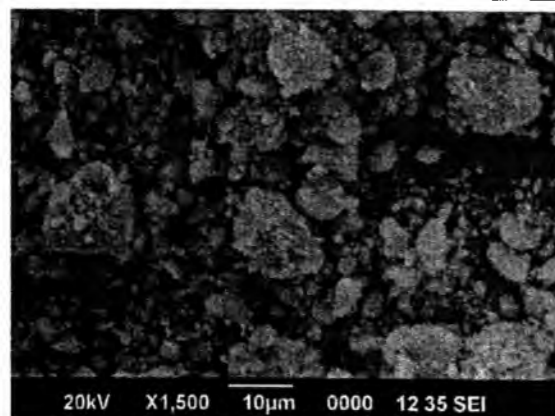


Рис. 5. Мікросвітлина наночастинок $CoFe_{1,9}Sm_{0,1}O_4$, яка отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопу [25].

4. У статті [26] описано золь-гель-технологію синтезу серії зразків наноферитів $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ та $ZnFe_2O_4$ з використанням етиленгліколю. Відповідні зразки отримували із стехіометричних кількостей феруму (III) нітрату наонагідрату $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, кобальт ацетату тетрагідрату $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, нікол(II) ацетату тетрагідрату $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ і цинк ацетату дигідрату $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. Спочатку розчиняли ферум(III) нітрат у оцтовій кислоті за температури 338 К, потім додавали до цього розчину відповідний ацетат (Zn, Co чи Ni) і перемішували на протязі 1 год. за сталої температури. Після того додавали комплексоутворювач – 1,2-етандіол до утвореного розчину. Після концентрування розчин швидко випарювали за температури 368 К і постійного перемішування. Co-Fe-O-, Ni-Fe-O- та Zn-Fe-O-нітрато-ацетато-гліколятні золі перетворювались у прозорі гелі з коричневим відтінком. Ці гелі висушували за температури 383 К, отримані порошки подрібнювали в агатовій ступці та спікали на повітрі: спочатку на протязі 2 год. за температури 1073 К, а потім на протязі 10 год. за температури 1273 К. Зразки охарактеризовано результатами X-променевого, ІЧ-спектроскопічного аналізів та скануючою електронною мікроскопією (рис. 6-8). Всі ферити були однофазними і мали шпінельну структуру.

Встановлено, що розміри наночастинок залежать від природи перехідного металу і зменшуються в ряду $CoFe_2O_4 > ZnFe_2O_4 > NiFe_2O_4$. Більше того, всі три зразки мали сформовану мезопористу структуру. Дослідження [26] демонструє можливість застосування золь-гель-технології для отримання феритів перехідних металів за низьких температур (нижче 1273 К) порівняно із твердофазними методами синтезу керамічних матеріалів, для яких температури синтезу знаходяться в межах 1673-1873 К.

5. Використання низькотемпературного золь-гель-процесу було застосоване також для синтезу нікол-цинкових феритів у роботі [27]. Синтезовані зразки складу $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (де $x = 0,0; 0,25; 0,35; 0,50; 0,65; 0,75; 1,0$) із вихідних речовин цинк ацетату дигідрату $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ та нікол нітрату гексагідрату $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Суміш прекурсорів розчиняли в етиленгліколі (з додаванням декількох крапель гліцерину, з метою стабілізації та підвищення розчинності в розчині) за постійного перемішування та температури 448 К на протязі 10 хв. Отриманий однорідний золь охолоджували та розбавляли додаванням ізопропанолу. Як катализатор процесу перетворення золю у гель було використано триетиламін (ТЕА). Отриманий розчин нагрівали на повітрі за температури 423 К на протязі 3 год. і отримали гель, який при подальшому спіканні за температури 623 К на протязі 4 год. перетворювався на порошок. За даними X-променевого аналізу зразки були однофазні (структурний тип шпінелі), а розмір наночастинок (за результатами просвічуючої електронної мікроскопії) знаходився у нанометровому діапазоні – 12-14 нм.

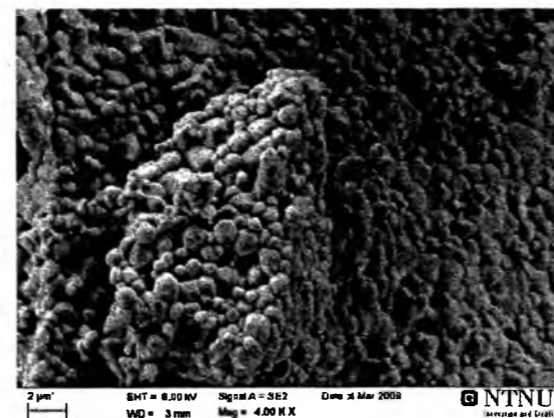


Рис. 6. Мікросвітлина наночастинок $CoFe_2O_4$, синтезованих за температури 1273 К, яка отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопу ($\times 4000$) [26].

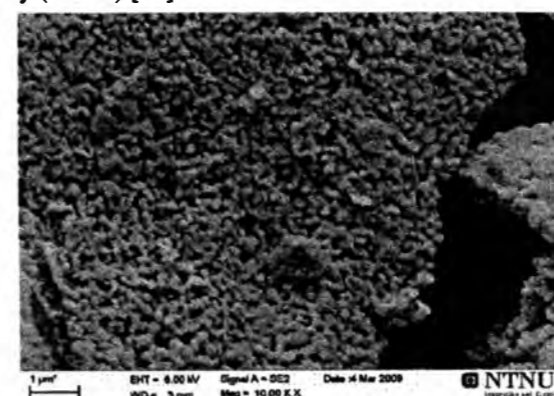


Рис. 7. Мікросвітлина наночастинок $NiFe_2O_4$, синтезованих за температури 1273 К, яка отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопу ($\times 10000$) [26].

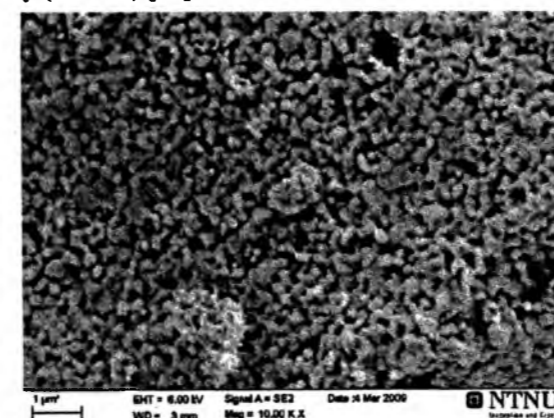


Рис. 8. Мікросвітлина наночастинок $ZnFe_2O_4$, синтезованих за температури 1273 К, яка отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопу ($\times 10000$) [26].

III. Метод Печіні

1. Метод Печіні широко застосовується для синтезу полікатіонних порошкових матеріалів. Зокрема, в роботі [28] синтезовано $MgFe_2O_4$ низькотемпературним методом Печіні. До водного розчину лимонної кислоти за температури 333-343 К,

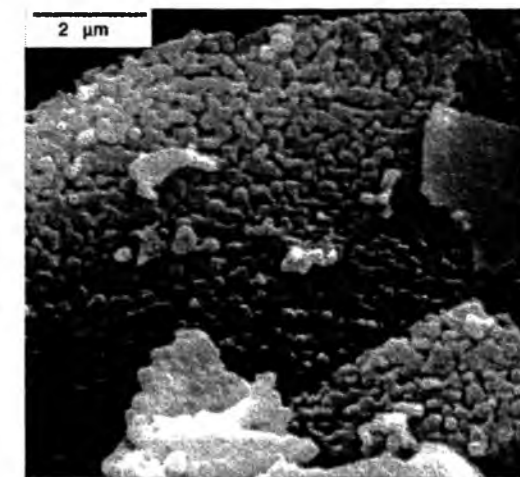


Рис. 9. Мікросвітлина наночастинок $MgFe_2O_4$, синтезованих за температури 1273 К, яка отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопу [28].

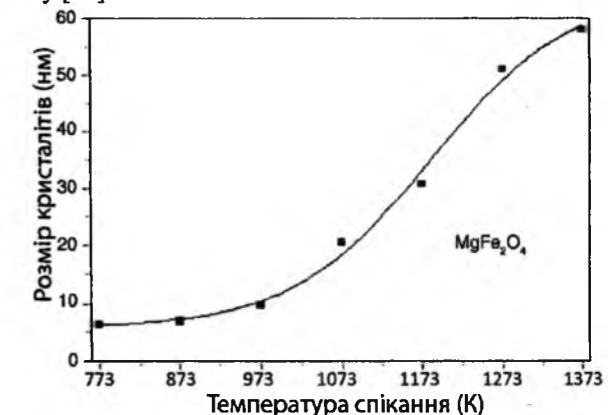


Рис. 10. Залежність розміру кристалітів наночастинок $MgFe_2O_4$ від температури спікання [28].

додавали ферум (III) нітрат та магній карбонат. Молярне співвідношення кислоти та металу складало 3:1. Наступним кроком було додавання до лимонної кислоти розчину етиленгліколю у масовому співвідношенні 60:40 відповідно. Розчин нагрівали до 363-383 К, що сприяло реакції естерифікації та отриманню полімерного гелю. Гель термічно обробляли за температури 573 К на протязі 1 год. (первинне спікання), що призвело до часткового розкладу полімерного гелю і утворення порошку прекурсорів. Останній випалювали на алюмінієвій поверхні за температур від 773 до 1372 К на протязі 1 год. на повітрі. X-променевоу аналіз показав, що отримано фазу з кубічною структурою шпінелі, просторова група якої $Fd\bar{3}m$. Зразки, що отримані за температури 1273 К, мали питому площу поверхні $2,67$ м²/г (рис. 9). Колір отриманого фериту охарактеризовано хроматичними координатами в системі CIE $L^*a^*b^*$. Показано, що синтезований пігмент має термічну стабільність, а його колір та розміри кристалітів змінювалися в залежності від температури спікання (рис. 10).

2. Подібним методом у роботі [29] синтезовані пігменти $ZnFe_2O_4$ та $MgFe_2O_4$. Методика синте-

зу полягала у наступному. Лимонну кислоту розчиняли у невеликій кількості води. До утвореного розчину додавали в стехіометричній пропорції солі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Молярне співвідношення катіонів металів до кислоти становило 1:3 відповідно. Після повного розчинення солей додавали етиленгліколь у молярному співвідношенні до лимонної кислоти 4:1 відповідно. Реакція полімеризації розпочиналась видаленням води та нагріванням розчину на гарячій поверхні, після чого він ставав високов'язким. Отриманий гель спікали у 2 стадії: за температури 573 К на протязі 10 год. та за температури 1273 К на протязі 5 год. Даний метод синтезу дозволив отримати високогетерогенний продукт. X-проміневий аналіз підтвердив структуру шпінелі отриманих зразків. Для пояснення структурних дефектів отриманих зразків автори [29] припустили виникнення катіонних вакансій у тетраедричних позиціях. Дотримання хімічного складу за умови наявності цих вакансій змушує двовалентні катіони зайняти октаедричні позиції у структурі кристалу та розміщення оксигенових вакансій та/чи Оксигену у міжвузлях (з метою зменшення енергетичної нестабільності в кластерах). Оксигенові дефекти давали підстави стверджувати, що деякі йони в октаедричних позиціях можливо є йонами Zn^{2+} , а деякі йони Fe^{3+} не займають октаедричні позиції, а координують 4 атоми Оксигену в сильно спотворених тетраедричних позиціях. На основі месбауєрівських досліджень та методу Рітвельда автори

запропонували нову модель оберненості структури шпінелей.

Висновки

Результати проведеного аналізу літературних даних дозволяють стверджувати, що золь-гель-процес є одним із найбільш сучасних і технологічних методів отримання шпінельних нанорозмірних феритів, який забезпечує високу ступінь чистоти та рівномірність розподілу первнів. У золь-гель-технології вихідні компоненти знаходяться у рідкому стані або є розчинами необхідних твердих сполук. Ці рідини змішують у такому співвідношенні, щоби відбувалось утворення колоїдних розчинів – золей, в яких з часом відбуваються процеси структуроутворення до в'язкої маси – гелю. Висока гомогенність суміші компонентів досягається за рахунок того, що змішування відбувається в розчині на молекулярному рівні. Далі в результаті висушування гель втрачає воду і перетворюється на ксерогель, з якого прожарюванням отримують готовий продукт. Основною перевагою золь-гель методів (методу Печіні, цитратного методу тощо) в технології шпінельних наноферитів є мала кристалічність отримуваних матеріалів, контрольовані розмір та форма частинок, малі розміри частинок (у нанометровому діапазоні) та нижчі температури синтезу порівняно з іншими, зокрема керамічними, методами.

Література

1. Ю.Д. Третьяков, Функциональные наноматериалы (Физматлит, Москва, 2010).
2. O. Shaa, S. Wanga, Z. Qiaoa, W. Yuana, Z. Tanga, Q. Xua, Y. Sub, Materials Letters, 89 (15), 251 (2012).
3. M. Michalskaa, L. Lipińskaa, M. Mirkowskaa, M. Aksienioneka, R. Diduszkoa, M. Wasiucionekb, Solid State Ionics, 188 (1), 160 (2011).
4. Y. Hao, O. Lai, J. Lu, H. Wang, Y. Chen, X. Ji, Journal of Power Sources, 158 (2), 1358 (2006).
5. R. Thirunakarana, A. Sivashanmugama, S. Gopukumara, C. Dunnillb, D. Gregoryb. Materials Research Bulletin, 43 (8-9), 2119 (2008).
6. Z. Han, L. Dong, D. Zhang, Z. Wu, X. Zhang, Rare Metals, 25 (6), 462 (2006).
7. B. Kwak, D. Park, Y. Yun, J. Yi, Catalysis Communications, 24 (6), 90 (2012).
8. S. Vivekanandhana, M. Venkateswarlub, D. Carnahanc, M. Misrad, A.K. Mohantyd, N. Satyanarayanaa, Ceramics International, 39 (4), 4105 (2013).
9. S. Kurajicaa, E. Tkalceca, J. Schmauchb, Journal of the European Ceramic Society, 27 (2-3), 951 (2007).
10. H. Anwar, A. Maqsood, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 333, 46 (2013).
11. P. Sivakumara, R. Rameshb, A. Ramanandc, S. Ponnusamyb, C. Muthamizhchelvanb, Materials Research Bulletin, 46 (12), 2204 (2011).
12. V.K. Sankaranarayanan, O. Prakash, R.P. Pant, M. Islam, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 252, 7 (2002).
13. C. Liu, M. Li, Z. Cui, J. Huang, Y. Tian, T. Lin, W. Mi, J. Mater. Sci., 42 (15), 6133 (2007).
14. L. Zhang, Y. Wu, Journal of Nanomaterials, 2013, 1 (2013).
15. E. Girgis, M. Wahsh, A. Othman, L. Bandhu, K. Rao, Nanoscale Research Letters, 6, 460 (2011).
16. S. Xavier, A. Thankachan, B. Jacob, E.M. Mohammed, Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 4 (3), 430 (2013).
17. L. Zhao, H. Yang, X. Zhao, L. Yu, Y. Cui, S. Feng, Mater. Lett., 60 (1), 1 (2006).
18. R.N. Panda, J.C. Shih, T.S. Chin, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 257 (1), 79 (2003).
19. K.K. Bharathi, J.A. Chelvane, G. Markandeyulu, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321 (22), 3677 (2009).

20. E.E. Sileo, S.E. Jacobo, Physica B, 354 (1-4), 241 (2004).
21. M.M. Rashad, R.M. Mohamed, H. El-Shall, Journal of Materials Processing Technology, 198 (1-3), 139 (2008).
22. J. Peng, M. Hojamberdiev, Y. Xu, B. Cao, J. Wang, H. Wu, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323 (1), 133 (2011).
23. L. Guo, X. Shen, X. Meng, Y. Feng, Journal of Alloys and Compounds, 490 (1-2), 301 (2010).
24. L.B. Tahar, L.S. Smiri, M. Artus, Materials Research Bulletin, 42 (11), 1888 (2007).
25. S. Xavier, S. Thankachan, B. Jacob, E.M. Mohammed, Journal of Nanoscience, 2013, 1 (2013).
26. A. Gatelyte, D. Jasaitis, A. Beganskiene, A. Karevia, Materials Science, 17 (3), 302 (2011).
27. P. Kumar, P. Mishra, S.K. Sahu, International Journal of Scientific & Engineering Research, 2 (8), (2011).
28. R.A. Candeia, M.A.F. Souza, M.I.B. Bernardi, S.C. Maestrelli, I.M.G. Santos, A.G. Souza, E. Longo, Materials Research Bulletin, 41 (1), 183 (2006).
29. M. Gaudon, N. Paihe, A. Wattiaux, A. Demourgues, Materials Research Bulletin, 44 (3), 479 (2009).

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Яремій Іван Петрович – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Бойко Євген Валерійович – студент 2 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 543.544

О.М. Верста-Ядлош

Синтез солей 3,4-диметилхінолінію: 1. Методи одержання хінолінів (огляд)

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

У роботі розглянуто методи синтезу четвертинних солей хінолінію, які привели до розробки нового методу синтезу четвертинних солей 3-метиллепідинію. Четвертинні солі хінолінію є важливими потенційними протимікробними, антивірусними та біологічно-активними препаратами.

Ключові слова: хінолін, акридин, піридин, четвертинні солі хінолінію, фуран, пірол.

О.М. Versta-Yadlosh

Synthesis 3,4-Dymethylguinolinum Salts: 1. Methods of Obtaining of Quinolines (Review)

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The paper describes methods for the synthesis of quaternary salts quinoline that led to the development of a new method of synthesis of quaternary salts of 3-methyllepidyniu. Quaternary salts quinoline is important potential antimicrobial, antiviral and biologically active agents.

Key words: quinoline, acridine, pyridine, quaternary salts quinoline, furan, pyrrole.

Стаття поступила до редакції 22.05.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

XXI століття ознаменувалось зростанням зацікавленості до вивчення біологічної активності хінолінію і його заміщених сполук. Добре відомі роботи науковців Івано-Франківська та Чернівців, котрі синтезували і виявили високі протимікробні властивості цих сполук. О.А. Бражко, М.П. Завгороднім та іншими науковцями Запорізького університету було синтезовано потенційні біорегулятори на основі 2-феніл-6-заміщених-4-гіохінолінів [1]. У Київському національному університеті вивчали можливість використання хіноліну у складі комплексів з силікагелем. Хінолін вперше був виділений Рунге із природної сировини кам'яновугільної смоли в 1834 р. [1]. Через деякий час Жерар [4] отримав хінолін під час перегонки алкалоїду цинхоніну [2]. Синтетичним шляхом вперше Вільямсом був отриманий не хінолін, а його похідне N-метилхінолінійодид, нагріванням йодметану з хіноліном.

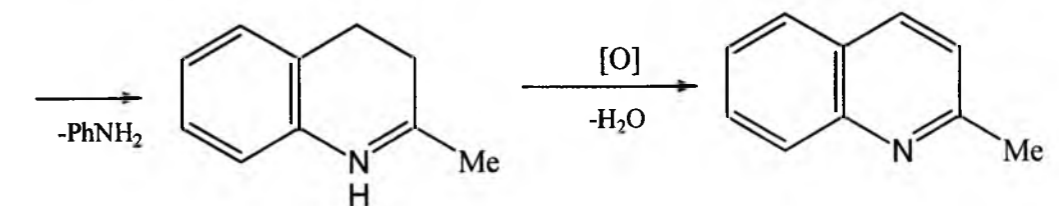
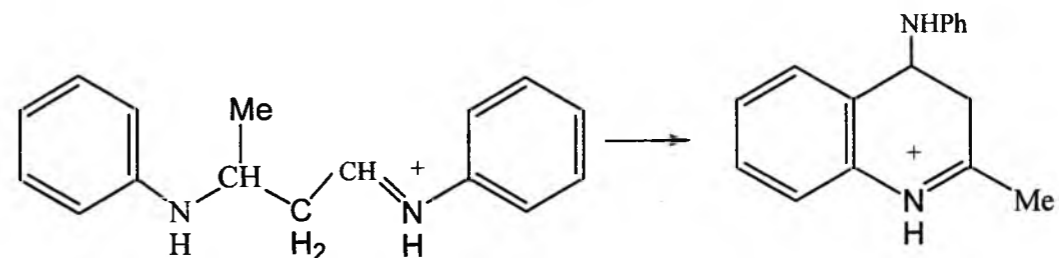
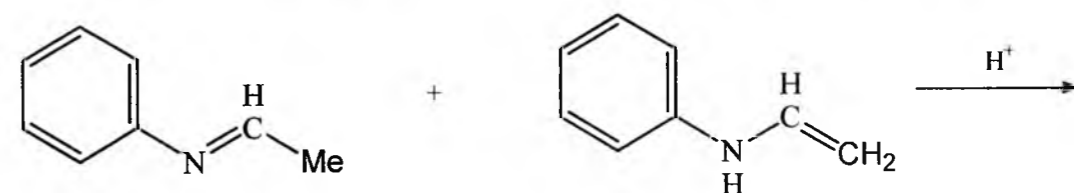
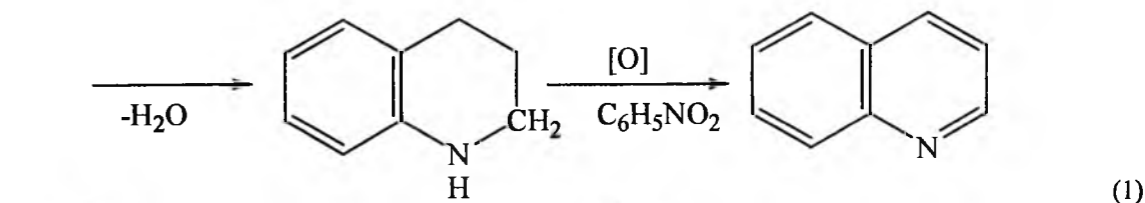
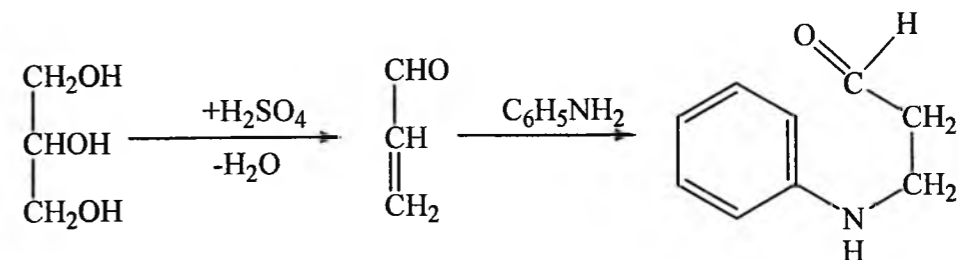
I. Реакція Скраупа

Основоположником синтетичного шляху одержання хіноліну являється Скрауп [3]. У 1880 р. ним був отриманий хінолін під час нагрівання з гліцерином у присутності сульфатної кислоти. Синтез Скраупа детально вивчений авторами [4-7]: встановлена стадія утворення акролеїну, взаємодія його із аніліном і стадія утворення інтермедиату реакції I-ариламіноальдегіду. Реакція Скраупа може бути представлена за схемою (1).

Механізм реакції Скраупа вивчали Б.А. Ардашев [8], С.І. Каневська [9] та інші автори [10, 11].

II. Реакція Дебнера-Міллера

У 1881 р. Дебнер і Міллер [12], замінивши гліцерин у реакції Скраупа ацетальдегідом, одержали хінальдин. Авторами [12] вважали, що із двох молекул ацетальдегіду утворюються кротоновий



альдегід, котрий далі вступає в реакцію з ароматичним аміном за реакцією Міхаєля [12], при цьому відбувається замикання циклу з подальшим окисненням до хіноліну. За результатами досліджень можна вважати, що утворення хінолінового циклу відбувається в результаті конденсації двох молекул шифової основи, одну з яких зображають в енаміновій формі, а другу – електрофільну – в альдіміновій [9] (2).

Оксидником у реакції (2) є сполука, що розчинна у воді – метанітробензолсульфо кислота (60-70)%. Вихід продукту реакції вищий порівняно із реакцією Скраупа.

III. Реакція Бейєра

Бейєр [14] із аніліну і ацетону, в якому були домішки метилацеталу, отримав хінолінову осно-

ву – 2,4-диметилхінолін. Пізніше Енглемером і Рімом [15] із ацетону та аніліну теж було одержано ту ж хінолінову основу. Структуру хінолінової основи Бейєр вивчав методом окиснення [16]. Одержані при цьому лепідинкарбоніві кислоти мали метильну групу в α -положенні і карбоксильну в γ -положенні піридинового циклу; або карбоксильну в α -положенні і метильну в γ -положенні. Власне цим він довів, що одержаний ним продукт – це α,γ -диметилхінолін. Через рік Бейєром були одержані продукти конденсації аніліну, формальдегіду та ацетону – цинхолепідин; аніліну та ацетальдегіду – α,γ -диметилхінолін; аніліну, ацетальдегіду та ацетофенону – α -метил- γ -фенілхінолін. Бейєр вважав, що кінцевим продуктом конденсації альдегіду та кетону є ненасичений кетон. Це припущення підтверджується тим, що непрямым шляхом під час взаємодії ацетону і хлорзаміщеного

кетону [16] утворюється ненасичений кетон, який взаємодіє з ароматичним аміном, утворюючи шифову основу, а далі під дією оксидника відбувається циклізація і утворення хінолінового циклу.

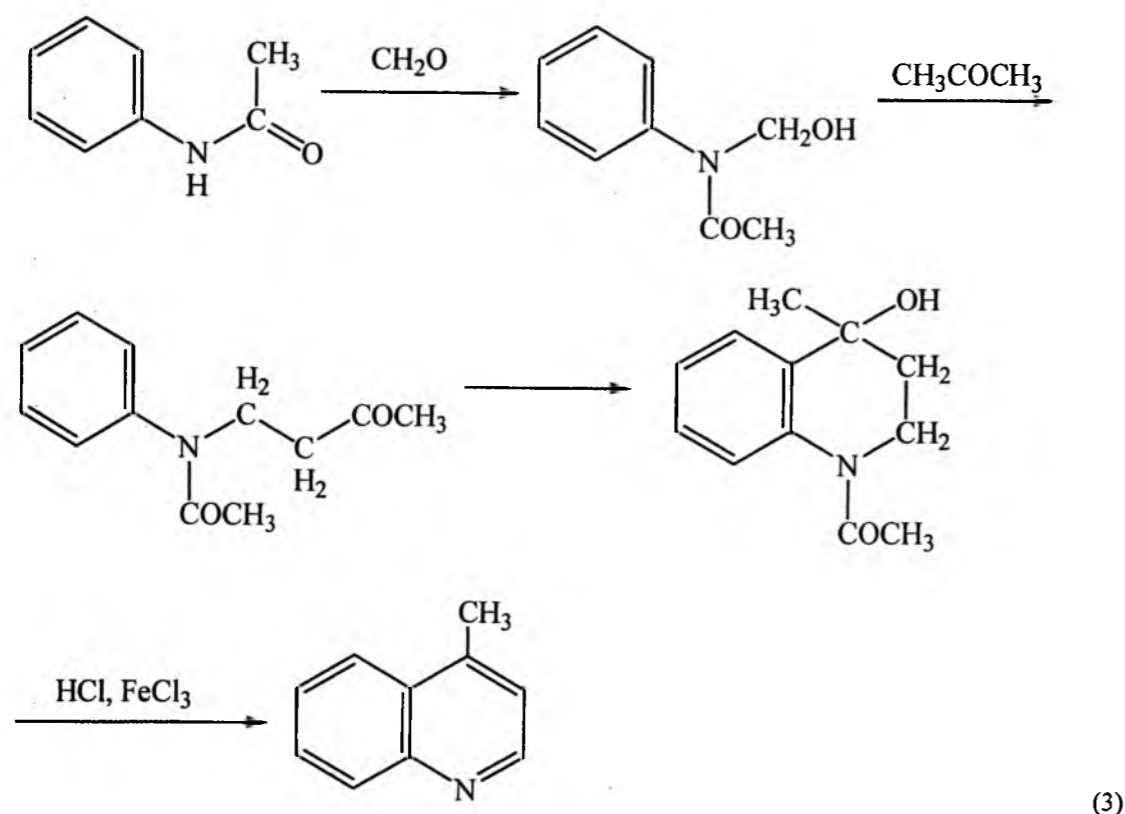
Отже, в синтезі Бейера можна одержати 2,4-дизамінені хіноліни. Дослідження Бейера були продовжені іншими вченими. Так, в 1912 р. Пікте і Мізнер [17] під час нагрівання анізидину, ацетону, метилалю у присутності хлоридної кислоти одержали 6-метоксилепідин. Під час заміни анізидину на паратолуїдин Мікешка [18] одержав 6-метиллєпідин, а з пара-фенетидину – 6-етоксилєпідин. Відомо, що Бейер одержав 4-метилхінолін з виходом 3% [14, 16]. Пікте і Мізнер не змогли одержати 6-метиллєпідин з виходом, вище за 4%, а Мікешка одержав лєпідин з виходом 4,2%. Низький вихід лєпідину і його заміщених у реакції Бейера, а також складний метод виділення і очистки продуктів реакції стали причиною того, що на деякий час припинились дослідження в цьому напрямку. Тільки в 1949 р. Вавречка [19] одержав лєпідин з виходом 20% під час взаємодії 1,3-дихлорбутену-2 з аніліном у присутності сульфатної кислоти і ферум (III) хлориду. В 1954 р. Б.А. Ардашев і Б.І. Тертов [20-30] використали метод Бейера для одержання лєпідину. Було встановлено, що головною причиною низьких виходів лєпідину є висока активність формальдегіду, що дає низку побічних продуктів. Автори [20-30] довели, що добавка солі аміну збільшує вихід хінолінової основи на 50%. Вони вважають, що проміжними продуктами в реакції Бейера є амінокетони, котрі утворюють нестійкі продукти з

ариламинами. Ці сполуки, розкладаючись, циклізуються, утворюючи хіноліновий цикл [21].

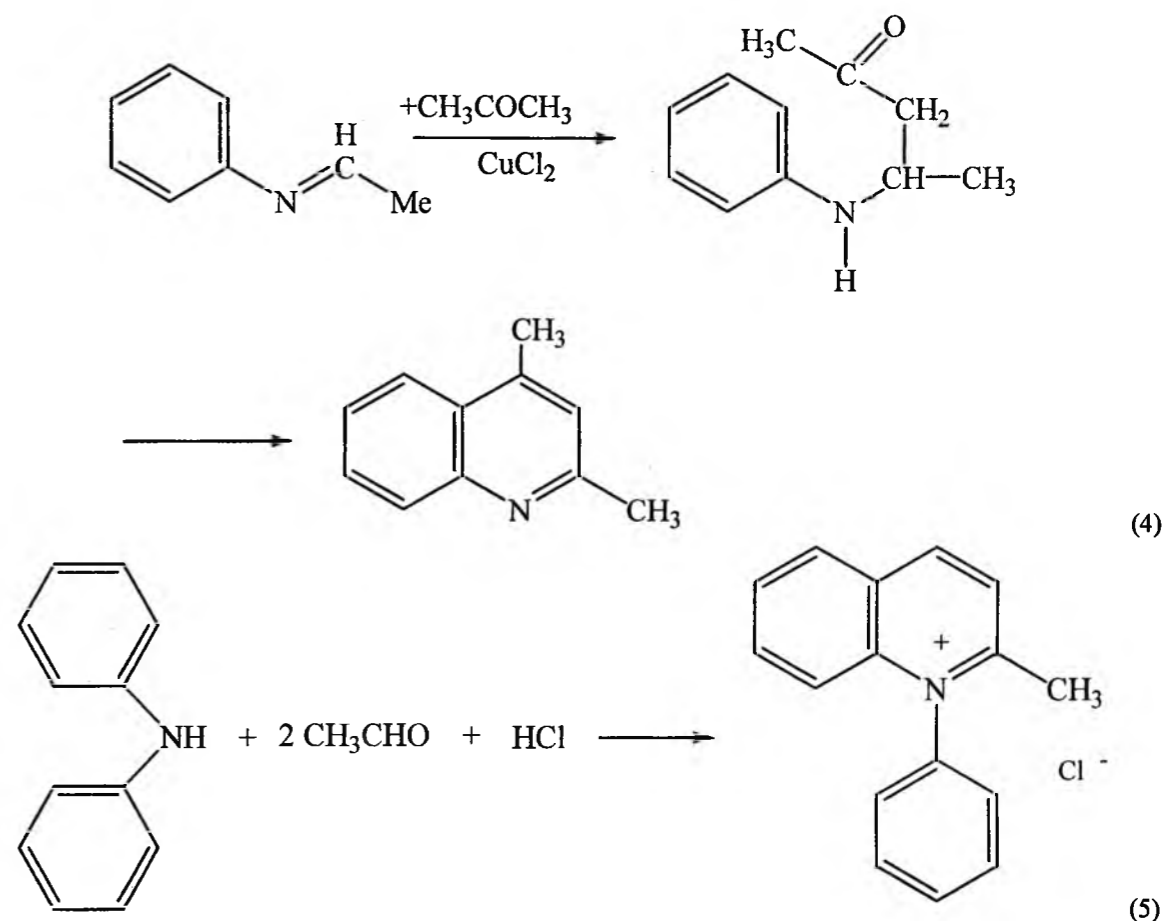
З метою зменшення активності атомів водню ароматичного ряду, автори [23-25] вводять у синтез ацетильовані аміни. Б.А. Ардашев, Б.І. Тертов, Е.Ш. Коган [20-30] одержали похідні хіноліну з більш високим виходом порівняно із методикою Бейера, а саме 19-33%. Перебіг реакції під час використання ацетаніліну автори зображають схемою (3).

IV. Реакція Козлова

Широко висвітлена циклізація амінів у хінолінові сполуки в роботах М.С. Козлова з співавторами [31-48]. Вперше реакцію каталітичної конденсації ацетилену з аніліном вивчав М.С. Козлов [40]. Він довів, що під час пропускання ацетилену над алюміній оксидом за 633-693°K утворюються індол, хінальдин і лєпідин, проте механізм реакції не вивчений. У ряді швейцарських патентів [42, 43] вказується, що під час взаємодії аніліну з ацетиленом утворюється смола, з якої можна одержувати лаки. М.С. Козлов із співавторами детально вивчили цю реакцію, використовуючи, як каталізатор, солі міді та ртуті [44-48]. Як основний продукт реакції були одержані високомолекулярні ароматичні основи, близькі за властивостями до діетиліденових основ Екштейна-Ебнера, які під час нагрівання розкладаються з утворенням метильованих хінолінів. М.С. Козлов розглядає моноетиліденанілін, як хімічний аналог ацетальдегіду,



(3)



(4)

(5)

а його перетворення в етиліденову основу, як реакцію, подібну до альдольної конденсації. Моноетиліденова похідна вступає у взаємодію з карбонільними сполуками, тому авторами була проведена конденсація первинних ароматичних амінів з ацетиленом у середовищі ацетону. Під час взаємодії моноетиліденової основи з ацетоном, було виділено 2,4-диметилхінолін. Схема реакції наведена в [44] (4).

Як каталізатори в цьому синтезі використовуються галогеніди міді і ртуті. Така реакція була проведена за участю аніліну, толуїдинів, *n*-анізидину і *α*-нафтиламінів з отриманням похідних 2,4-диметилхіноліну [31-47]. М.С. Козлов та Г.П. Коротішева розробили новий метод синтезу лєпідину, який здійснюється в одну стадію – взаємодією аніліну з вінілацетиленом у присутності хлориду ртуті [48]. У 1969 р. М.С. Козлов описав новий метод синтезу бензо[*f*]хіноліну [37]. На першій стадії відбувається приєднання молекули кетону до шифової основи з утворенням β-ариламінокетону, а в другій стадії утворений β-ариламінокетон циклізується до похідного хіноліну. М.С. Козловим та співавторами синтезовано гетероциклізацією ариліден-6-хінолінамінів з ацетофенонами в присутності кислотного каталізатора ряд нових похідних 1,3-диарил-4,7-фенантролінів [46].

М.С. Козловим досліджено гетероциклізацію етилметилкетону з бензиліден-2-нафтиламином і *n*-нітробензиліден-2-нафтиламином. У першому

випадку був одержаний продукт 1,2-диметил-3-фенілбензо[*f*]хінолін, а в другому – суміш двох можливих ізомерів – 1,2-диметил-3-(*n*-нітрофеніл)-бензо[*f*]хінолін і 1-етил-3-(*n*-нітрофеніл)-бензо[*f*]хінолін [41].

Одним із побічних процесів у реакції Бейера є пара-амінометилування вихідного аміну [54]. Ацетальдегід реагує із вторинними ароматичними амінами за схемою (5).

V. Вторинні аміни в синтезі хінолінових похідних

Г.Т. Пілюгін вперше поширив реакцію Дебнера-Міллера на вторинні аміни. В результаті проведених експериментів одержано ряд *N*-арилчетвертинних солей хінолінових сполук з метильною групою в положенні 2-хінолінового ядра [49-51]. Г.Т. Пілюгін одержував четвертинні хінальдинієві солі нагріванням вторинних ароматичних амінів з альдегідами, а потім замість альдегіду використовував вінілбутиловий етер, який у процесі реакції розкладається з виділенням ацетальдегіду [52-54]. Реакцію проводили в запаяних ампулах у середовищі діоксану. В результаті синтезу був виділений хінальдиніодфенілат [53]. За реакцією Бейера для вторинних ароматичних амінів Б.М. Гуцуляком та Г.Т. Пілюгіним розроблено загальний метод одержання 1-ариллєпідинієвих солей [55]. Експери-

ментальні дослідження привели до висновку, що одним із оптимальних співвідношень синтезу є 5-10-кратний надлишок кетону та еквімолярне співвідношення вторинного ароматичного аміну та формальдегіду [54-59]. Наявність нітробензолу збільшує вихід четвертинної солі хінолінію [54]. Г.Т. Пілюгін та Б.М. Гуцуляк, вивчаючи продукти цього синтезу, встановили, що одним із побічних процесів у реакції Бейера є пара-амінометилування вихідного аміну [54].

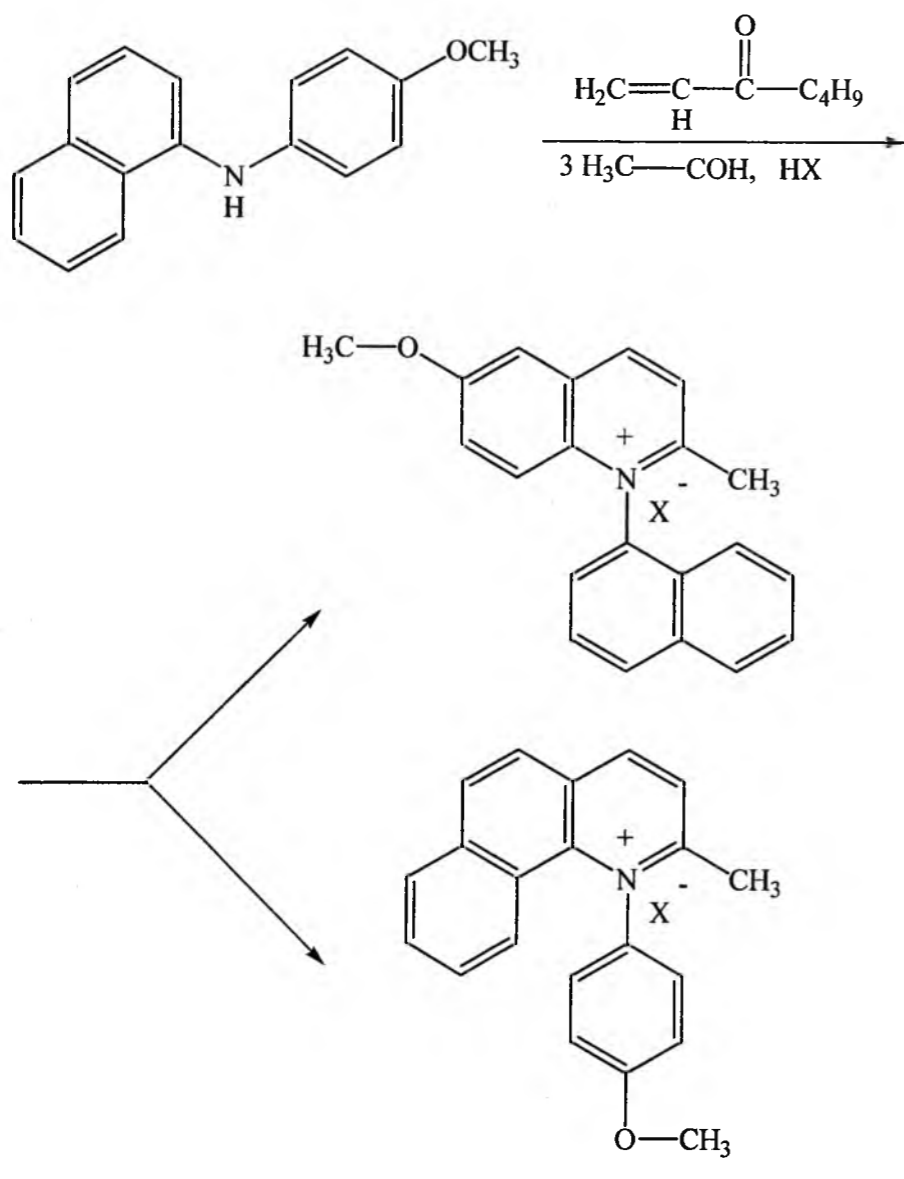
Вивчаючи реакцію циклізації вторинних ароматичних амінів з вініловими етерами в присутності кислоти, Г.Т. Пілюгін та Є.П. Опанасенко [60-63] ввели в реакцію *n,n'*-діоксидифеніламін, *n*-метоксифеніл-1-нафтиламін та *o*-метоксифеніл-2-нафтиламін з параальдегідом і вініл-*n*-бутиловим етером у кислому середовищі [63-64]. Аналітично і спектрофотометрично автори [60-63] встановили, що реакція протікає за схемою (6).

Таким чином, авторам [60-63] вдалося виділити два ізомери під час циклізації *n*-альдегіду і несиметричних вторинних ароматичних амінів,

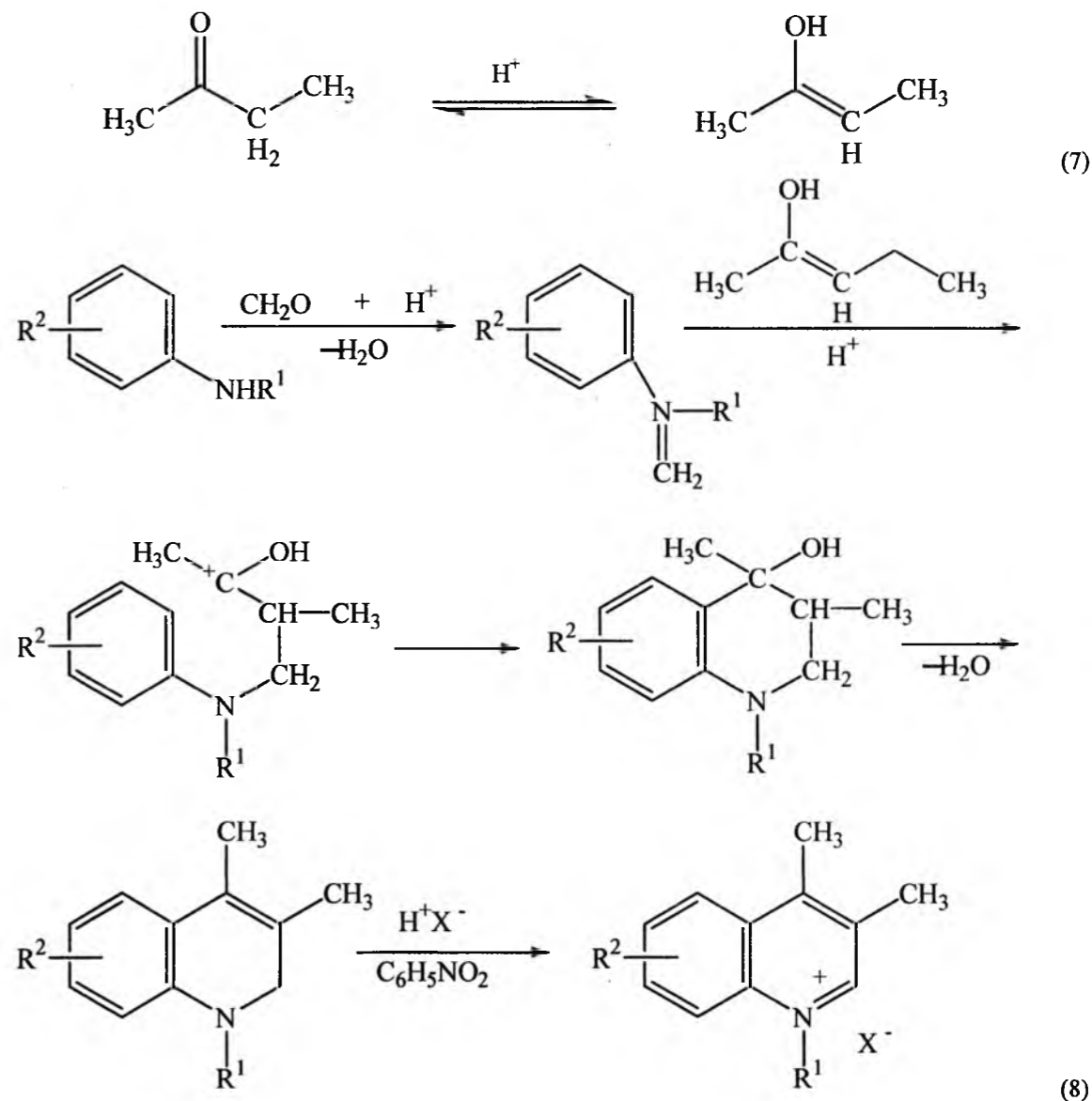
тоді як у випадку симетричного вторинного аміну теоретично можливе утворення тільки однієї молекули.

VI. Циклізація вторинних ароматичних амінів з формальдегідом і етилметилкетон

Систематичних досліджень циклізації етилметилкетону з вторинними ароматичними амінами не проводилось. Б.І. Ардашев і Б.Л. Тертов [62-65] вивчали цей процес тільки на прикладі дифеніламіну [61]. Проводячи циклізацію дифеніламіну з формальдегідом і етилметилкетон у присутності перхлоратної кислоти, вони одержали тільки один ізомер перхлорат 1-феніл-3,4-диметилхінолінію. У той же час автори показали, що солянокислий анілін під час взаємодії з основою Манніха, одержаною із етилметилкетону, формальдегіду і диетиламіну, утворює суміш 4-етилхіноліну і 3,4-диметилхіноліну [64-67].



(6)



(8)

Єдиним продуктом, одержаним М.С. Козловим і співробітниками в результаті циклізації бензилден-2-нафтиламіну з етилметилкетон, був 1,2-диметил-3-фенілбензо-*f*-хінолін, а під час використання *n*-нітробензилден-2-нафтиламіну – суміш обох можливих ізомерів: 1,2-диметил-3-(*n*-нітрофеніл)-бензо-*f*-хіноліну і 1-етил-3-(*n*-нітрофеніл)-бензо-*h*-хіноліну [65-68]. Об'єктом дослідження [23-29] у реакції бейєрівської циклізації, є несиметричний аліфатичний кетон – етилметилкетон [62]. Відомо, що процес циклізації може відбуватися одним із двох напрямків, по одному із двох нерівноцінних положень по відношенню до карбонільної групи [62]. У досліджуваному випадку це метильна або метиленова групи. Якщо процес циклізації піде за метиленовою групою, то продуктом синтезу буде 3,4-диметилхінолін, коли ж циклізація піде за метильною групою, то утвориться 4-етилхінолін. Беккер [72], вивчаючи регіоспецифічність альдольних конденсацій на прикладі несиметричного етилметилкетону розглядав його

енолізацію як рівноваговий процес у лужному та кислому середовищах. У присутності кислоти цей процес відбувається з утворенням карбонієво-оксонієвого йону за правилом Зайцева за схемою (7).

Результати дослідження процесу енолізації етилметилкетону Беккером і Раппе [72, 73] показали, що в кислому середовищі енолізація протікає за більш активною метиленовою групою, отже, процес циклізації з формальдегідом і етилметилкетон логічно теж має проходити за метиленовою групою. У реакції Бейера з етилметилкетон досліджені різні аміни, що містять електродонорні та електроакцепторні замісники. Досліджено алкіларил-, діарил-, арилнафтил, ароматичні аміни, а також аміни, що містять кільцеву аміногрупу. Також досліджені аміни з об'ємними замісниками, що викликають стеричні затруднення [62]. У кислому середовищі вторинні ароматичні аміни легко взаємодіють з формальдегідом, утворюючи аміноспирти, а далі, в присутності

кислоти, енолізований етилметилкетон вступає в реакцію конденсації [62]. За Раппе [73] процес конденсації проходить по активному положенню етилметилкетону – метиленовій групі, що при взаємодії з аміногрупою переходить у метинову. У кислому середовищі відбувається розрив подвійного зв'язку і проходить процес конденсації з

утворенням амінокетону, котрий далі, під дією оксидника – нітробензолу, дегідрогенізується до 3-метилхінолінієвої солі. Сумарний процес гетероциклізації для кожного вторинного аміну вимагає різних умов – температури та часу протікання реакції (8).

Література

1. І.В. Стародуб, О.А. Бражко, М.П. Завгородній, Львівські хімічні читання, 2012, У 11.
2. Є.С. Яновська, К.В. Рябченко, О.Ю. Кичирук, В.А. Тьортих, Львівські хімічні читання, 2012, У 37.
3. Z. Skraup, Berichte, B.13, 2086 (1880).
4. L.G. Simon, Comptes rendus, 146, 138 (1907).
5. Е. Огата, С. Суяма, Механизмы образования хинолинового цикла, 23 (10), 967 (1969).
6. M. Wahren, Tetrahedron, 20, 2773 (1964).
7. Р. Манске, М. Кулка, Синтезы хинолина по методу Скраупа (Мир, Москва, 1956).
8. Б.И. Ардашев, Журнал общей химии, 16 (11), 47 (1946).
9. С.И. Каневская, Г.А. Мелентьева, Исследования в области гетероциклических соединений (Москва, Химия, 1983).
10. T.P. Forrest, G.A. Dauphinee, Chem. Comm., 297 (1969).
11. T.P. Forrest, G.A. Dauphinee, W.H. Mills, Canad. J. Chem., 47 (11), 2121 (1969).
12. O. Doebner, W. Miller, Berichte, B.16, 2464 (1883).
13. Р. Фьюзон, Реакции органических соединений (Мир, Москва, 1967).
14. С. Beyer, J. prkt. Chemie, B.32, 125 (1886).
15. С. Engler, P. Riehm, Berichte, B. 18, 2245 (1885).
16. С. Beyer, J. prkt. Chemie, B.33, 393 (1886).
17. A. Pictet, R. Misner, Berichte, B. 45, 1800.
18. L.A. Mikeska, H.I. Haller, E.Q. Adams, J. Amer. Chem. Soc., B. 42, 2392 (1920).
19. J.A. Vavrecka, Coll., B. 14, 392 (1949).
20. Б.И. Ардашев, Б.А. Тертов, Ж. приклад. химии, 30 (11), 1715 (1957).
21. Б.А. Тертов, Б.И. Ардашев, Ж. общ. химии, 27 (11), 3026 (1957).
22. Б.И. Ардашев, Е.Ш. Каган, В.В. Межеричкий, Е.Ф. Сидорова, Химия гетеросоединений, (2), 250 (1967).
23. Б.И. Ардашев, Е.Ш. Коган, Ж. общ. химии, 34 (7), 2228 (1964).
24. Б.И. Ардашев, Е.Ш. Коган, Н.Ф. Овчинников, Химия гетеросоединений, (5), 853 (1968).
25. Б.И. Ардашев, Б.А. Тертов, Ж. общей химии, 26 (1), 218 (1956).
26. Б.И. Ардашев, Ж. общей химии, 19, 1656 (1949).
27. Б.И. Ардашев, Б.А. Тертов, Ж. общ. химии, 29 (9), 3050 (1959).
28. Б.И. Ардашев, Успехи химии, 23 (1), 45 (1954).
29. Б.И. Ардашев, Ж. общ. химии, 24 (1), 131 (1954).
30. Б.И. Ардашев, Химия, технология и применение производных хинолина и пиридина (Рига, 1960).
31. С.Н. Козлов, С.А. Киселева, Труды Пермского сельскохозяйственного ин-та, 38, 141 (1967).
32. Н.С. Козлов, А.Д. Николаева, Ж. общ. химии, 31 (12), 3894 (1968).
33. Н.С. Козлов, Л.Ю. Пинегина, Н.В. Лукашкова, ВАНАНБССР., Сер. химич. Наук, (5), 101 (1969).
34. Н.С. Козлов, С.А. Киселева, Б.И. Бузыкина, Ж. орган. химии, 11 (7), 1487 (1974).
35. Н.С. Козлов, Химия, технология и применение производных хинолина и пиридина (Рига, 1960).
36. Н.С. Козлов, Записки Академии наук БССР, B.5, 34 (1937).
37. Н.С. Козлов, И.А. Щур, Известия вузов – химия и химтехнология, 3 (4), 674 (1969).
38. Н.С. Козлов, 5,6 –Бензохинолины. (Наука и техника, Минск, 1970).
39. Н.С. Козлов, Г.В. Воробьев, Изв. АНБССР. – Сер. химич., (2), 89 (1969).
40. Н.С. Козлов, Н.Д. Зуева, И.П. Сонич, Сб. Пермского пединститута, 63 (1964).
41. Н.С. Козлов, О.Л. Жихарева, И.П. Стремек, Химия гетероциклич. соединений, (2), 249 (1974).
42. Патент 190633 Швейц. МКИ 260-286. Herstellung lichtechter Farblacke. – H. Journ. Chem. Zeitb. 1938.- B.1. - S.2336.
43. Пат. 188325. Швейц. МКИ 260-286-Herstellung lichtechter Farblacke // H. Journ. Chem. Bhl. 1937. – B.2.- S.2079.
44. Н.С. Козлов, Ж. общ. химии, 7 (12), 1865 (1937).
45. Н.С. Козлов, Л.Ф. Гладченко, Р.Д. Саун, В.А. Сержанина, Н.А. Крот, Химия гетероц. соединений, (12), 1646 (1978).

46. Н.С. Козлов, В.Д. Пак, В.А. Сержанина, М.А. Крот, Химия гетероц. соединений, (10), 1399 (1985).
47. Н.С. Козлов, В.Д. Пак, Н.Д. Зуева, Труды Пермского гос. с. хоз. ин-та, 68 (3), 61 (1970).
48. А.С. 432142. СССР. МКИ 12 р 33/30. Способ получения лепи дина / Козлов Н.С., Коротышева Г.П., Заявлено 7.04.1974.Опуб.18.11.1974.
49. А.С. 94015.СССР. Способ получения четвертичных солей N-фенилхинальдиния / Пилюгин Г.Т., Крайнер З.Я. Заявлено 27.12.1954., Опуб. Б. изобр. №5. – 1956.
50. Г.Т. Пилюгин, Е.П. Опанасенко, Н.А. Цветкова, Ж. общ. химии, 27, 1018 (1957).
51. Г.Т. Пилюгин, Е.П. Опанасенко, Химия гетероц. соединений, (6), 1075 (1968).
52. Г.Т. Пилюгин, Е.П. Опанасенко, Ж. общ. химии, 27 (4), 1015 (1957).
53. А.С. 103319. СССР. МКИ 12р. 1/10. Способ получения иодфенилата лепидиния // Пилюгин Г.Т., Гуцуляк Б.М. – 2058/432335. Заявлено 27.12.54., Опубл. №5.-1956.
54. Г.Т. Пилюгин, Б.М. Гуцуляк, Успехи химии, 32, 389.
55. Г.Т. Пилюгин, Б.М. Гуцуляк, Ж.общ. химии, 29, 3076 (1959).
56. Г.Т. Пилюгин, Б.М. Гуцуляк, Ж.общ. химии, 30, 1209 (1960).
57. Г.Т. Пилюгин, Я.О. Горичок, Б.М. Гуцуляк, С.М. Горичок, Химия гетеросоединен., (6), 889 (1965).
58. А.С. 148412 . СССР. 12 р. 1/1. Способ получения этилперхлората лепидиния / Пилюгин Г.Т., Гуцуляк Б.М. №72490/23. – Заявл.3.04.61. – Опуб. . – 1962. - №12.
59. Б.М. Гуцуляк, М.Ю. Корнилов, А.В. Туров, О.М. Ядлош, Ж. орган. химии, 18 (6), 1295 (1982).
60. Г.Т. Пилюгин, Е.П. Опанасенко, А.Д. Исаак, Ж. общей химии, 30 (5), 1398 (1960).
61. Г.Т. Пилюгин, Е.П. Опанасенко, Ж. общ. химии, 30 (4), 1303 (1960).
62. В.И. Минкин, Б.И. Ардашев, Ж. общ. химии, 28 (9), 2556 (1959).
63. A.G. Osborne, Tetrahedron, 39 (17), 2831 (1983).
64. Б.И. Ардашев, Е.Ш. Коган, Ж. общ. химии, 34 (7), 2228 (1954).
65. Е.Ш. Коган, Б.И. Ардашев, Ж. общ. химии, 35 (2), 303 (1965).
66. Г.Т. Пилюгин, Б.М. Гуцуляк, Ж. общ. химии, 25, 793 (1955).
67. О.М. Сташкевич, Г.Т. Пилюгин, Укр. Хим. журнал, 33, 614 (1967).
68. Г.Т. Пилюгин, Известия АНСССР. Отд. Химии, 736 (1952).
69. И.Н. Чернюк, Г.Т. Пилюгин, А.В. Злочевская, Химия гетероц. соединений, (4), 590 (1966).
70. И.Н. Чернюк, Г.Т. Пилюгин, В.Е. Придан, Л.Е. Жвоглазова, В.В. Шелест, Ж. общ. химии, 40 (6), 1348 (1970).
71. И.Н. Чернюк, В.И. Роговик, Л.И. Волощенко, Г.Т. Пилюгин, Ж. общ. Химии. – 1975. – т.45. - №3. – С.672-674.
72. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций (Мир, Москва, 1977).
73. С. Раппе, W. Sachs, J. Org. Chem., 32, 3700 (1967).

Верста-Ядлош Оксана Михайлівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

УДК 544.723:549.67

Є.Р. Лучкевич, М.П. Матківський, І.В. Кравець, В.М. Луцишин
**Чинники впливу на колористичну оцінку барвника
Аніонного темно-коричневого 2Ч**

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

У роботі описано оптимальне співвідношення реагентів для отримання інтенсивно забарвленого барвника: Аніонного темно-коричневого 2Ч. Виявлено закономірності зміни параметрів забарвлення залежно від співвідношення реагентів. Встановлена залежність між кількістю реагентів та інтенсивністю забарвлення барвника.

Ключові слова: азопроduct, діазотування, азосполучення, діазо-γ-кислота.

Ye.R. Luchkevych, M.P. Matkivsky, I.V. Kravets, V.M. Lutsyshyn

**Factors Influencing Assessment of Colorful Dye
Aniondark Brown 2R**

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

This paper describes the optimum ratio of reagents for intensely colored dye: anion dark brown 2h. The regularities of parameter changes color depending on the ratio of reagents. The dependence between the number and intensity of staining reagent dye.

Key words: azo compound, diazotization, azocoupling, diazo-γ-acid.

Стаття поступила до редакції 20.03.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

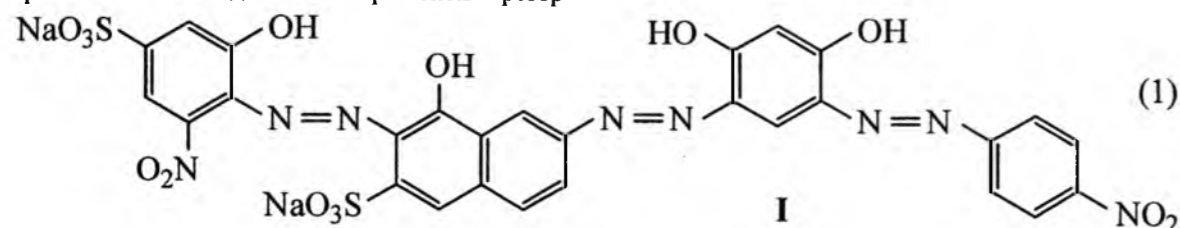
На сьогодні спостерігається значне зростання конкуренції на ринку барвників та зростання рівня вимог споживачів до готової продукції. Тому, питання підвищення якості барвників як конкурентного продукту є актуальним. Це вимагає створення дійових механізмів корегування процесу синтезу з метою отримання барвників із заданою колористичною оцінкою, де важливим чинником впливу є оптимальне співвідношення кількості діазо- та азоскладових вихідних речовин.

Одним з колористично цікавих барвників є Аніонний темно-коричневий 2Ч, якому приписують формулу (1) [1].

За технологією отримання аніонного темно-коричневого співвідношення реагентів резор-

цинол: 6-аміно-4-гідроксинафтален-2-сульфонова кислота (γ-кислота): 4-нітроанілін: 4-аміно-3-гідрокси-5-нітробензенсульфонова кислота складає 1 : 1,49 : 1,12 : 0,83 відповідно. Тому, окрім утворення основного продукту реакції, проходить й утворення інших похідних, які впливають на колористичну оцінку барвника. Ідентифікація азопроductів, які утворюються в процесі синтезу, дає змогу регулювати співвідношення реагентів для отримання барвника з необхідними колористичними показниками.

Мета даної роботи полягала в ідентифікації азопроductів, які утворюються у процесі синтезу Аніонного темно-коричневого 2Ч та у вивченні їх впливу на колористичну оцінку для надання рекомендацій щодо коригування процесу синтезу.

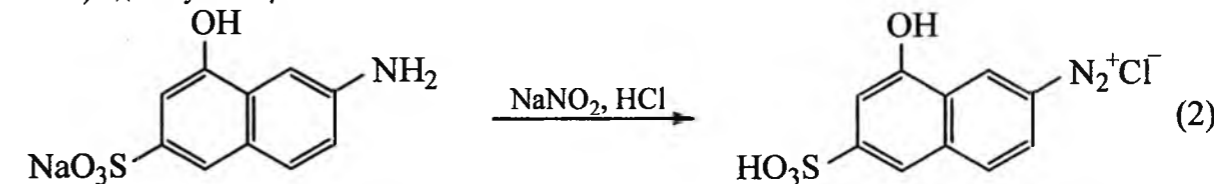


I. Теоретична частина

1. Синтез барвника Аніонного темно-коричневого 2Ч ґрунтується на послідовному азосполученні резорцинолу з частково продіазотованою

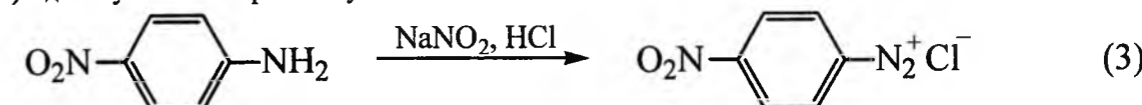
γ-кислотою, 4-нітробензендіазонієм та 3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадієнсульфоною кислотою з подальшим виділенням, фільтруванням, суспендуванням і сушкою. Технологічний процес включає такі стадії:

1) діазотування γ-кислоти:

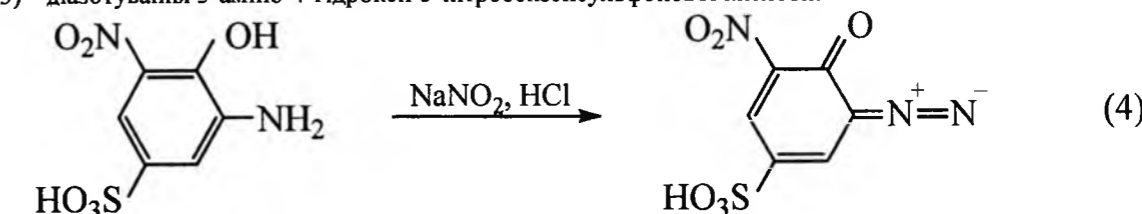


(співвідношення γ-кислоти : NaNO₂ = 1,49 : 1,12);

2) діазотування 4-нітроаніліну:

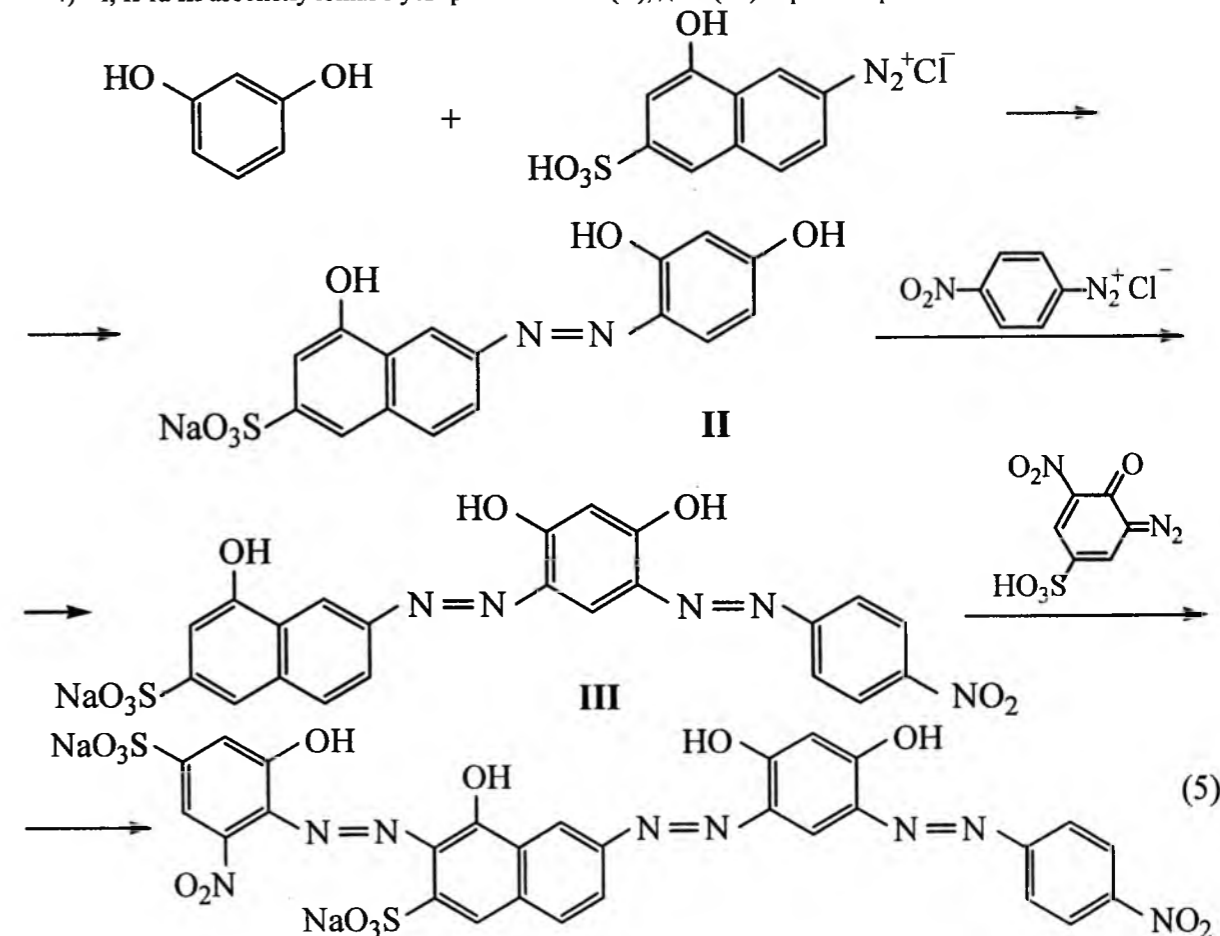


3) діазотування 3-аміно-4-гідрокси-5-нітробензенсульфонової кислоти:



(на 2 і 3 стадії спостерігається повне діазотування);

4) I, II та III азосполучення з утворенням моно- (II), дис- (III) і триазобарвника:



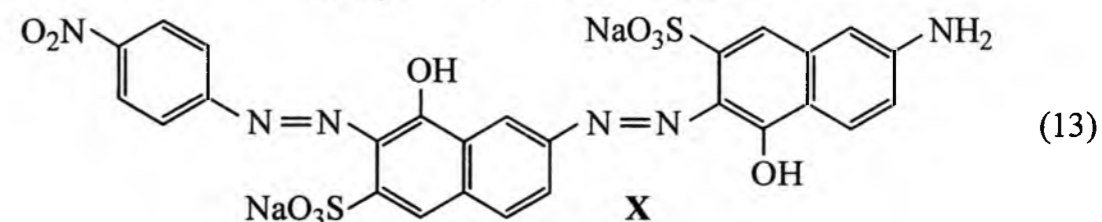
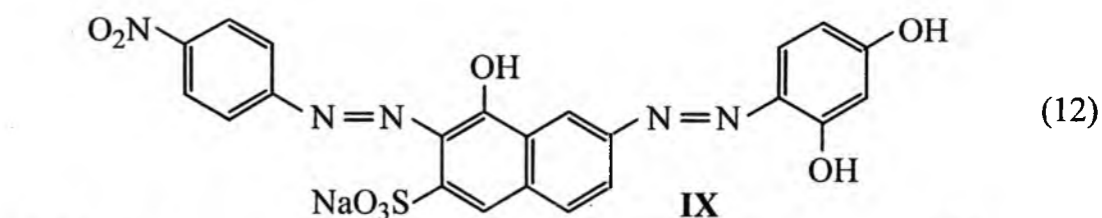
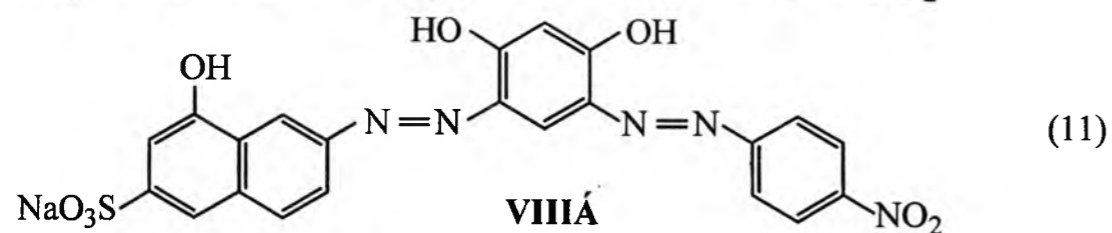
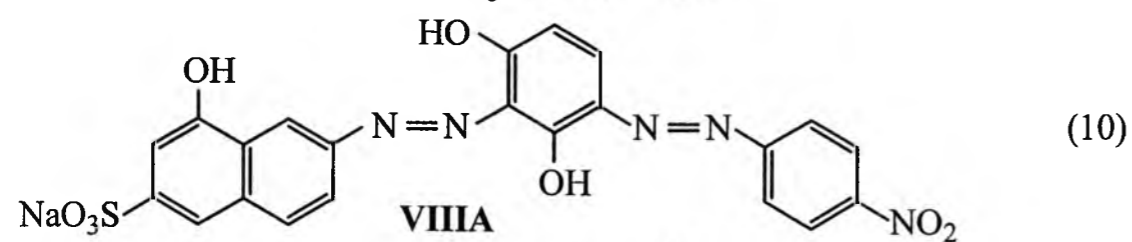
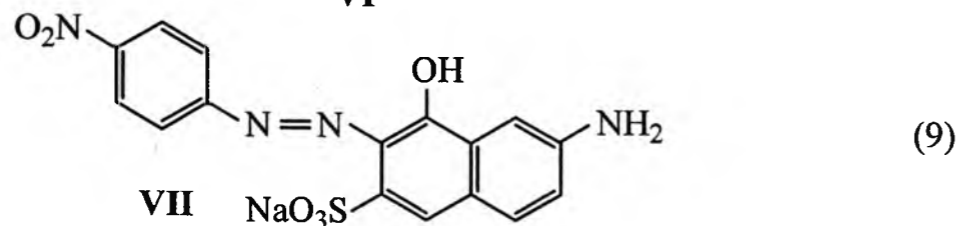
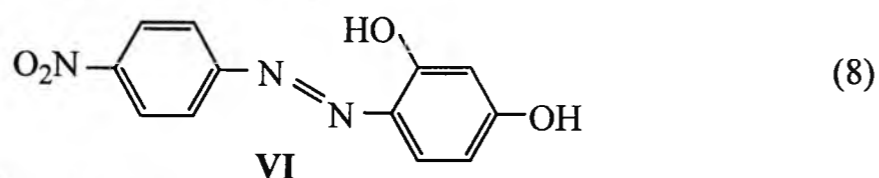
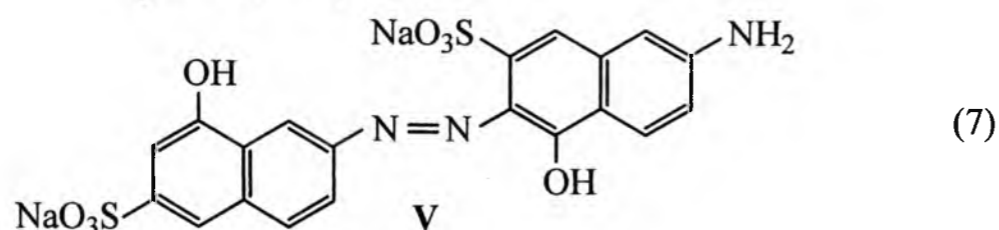
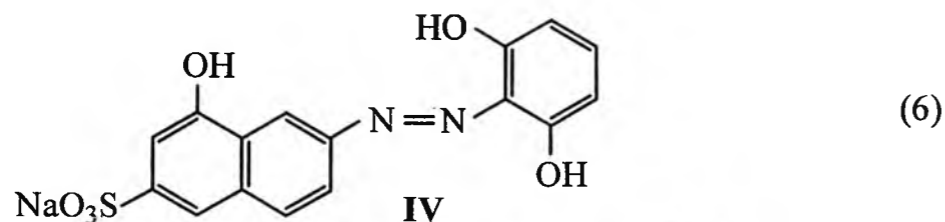
(усі стадії азосполучення проводять за рН 7-8).

На першій стадії азосполучення переважно йде в *para*-положення до однієї з гідроксигруп резорцинолу (II). Із збільшенням рН середовища зростає швидкість реакції, й селективність падає і, як наслідок, зростає кількість *ortho*-заміщених продуктів (IV). За вказаного співвідношення γ -кислота: NaNO_2 кількість 8-гідрокси-6-сульфонафта-лен-2-діазоній хлориду перевищує кількість резорцинолу. За рН середовища, близького до нейтрального, у ряду резорцинол, γ -кислота, моноазобарвник (II), швидкість азосполучення зменшується, тому необхідно врахувати і можливість самосполучення γ -кислоти з утворенням моноазосполуки (V) [2].

У зв'язку з тим, що співвідношення суми азоскладових до діазоскладової рівне 1,37 : 1,12, можливістю утворення діазопохідного вже на

першій стадії процесу можна знехтувати. Таким чином, після першого азосполучення може утворюватися три моноазосполуки, а в реакційній масі залишається до 25 мольних відсотків вільної γ -кислоти.

2. Особливістю другого азосполучення є використання на цій стадії найбільш активної діазоскладової – 4-нітробензендіазонію. Як правило, її використовують на першому азосполученні за необхідності проведення азосполучення в менш активне ядро, що містить аміногрупу, або на заключних стадіях, де швидкість азосполучення найменша. Із запропонованих азоскладових після першого азосполучення найбільш активними буде резорцинол, що призведе до утворення моноазосполуки VI та продукту VII на базі вільної γ -кислоти.



Серед моноазопохідних найбільш активним в азосполученні буде моноазопохідне IV, у якого вільні активні *para*-положення, з утворенням діазосполуки VIII A. Можливе утворення також колористично близького *para-para*-похідного VIII B.

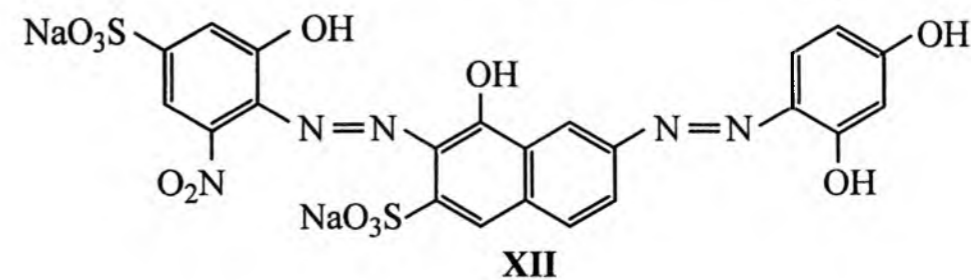
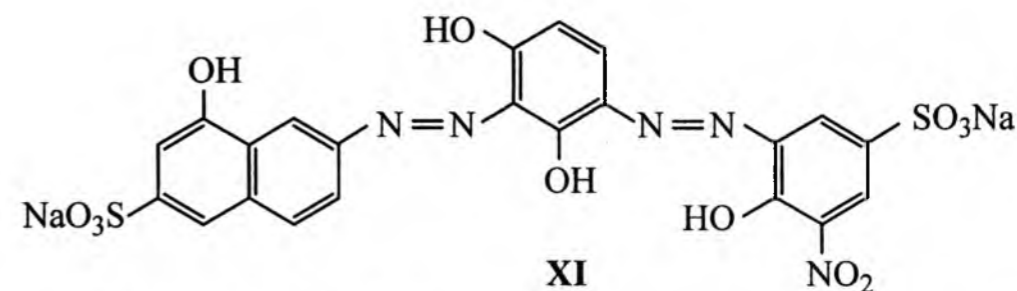
Моноазосполука II дещо поступається в активності моноазопохідному IV, адже більш активне *para*-положення в нього вже зайняте, при цьому утворюється продукт III. Але і в цьому випадку для моноазопродукту II можливе утворення двох ізомерних діазосполук за резорцинолом.

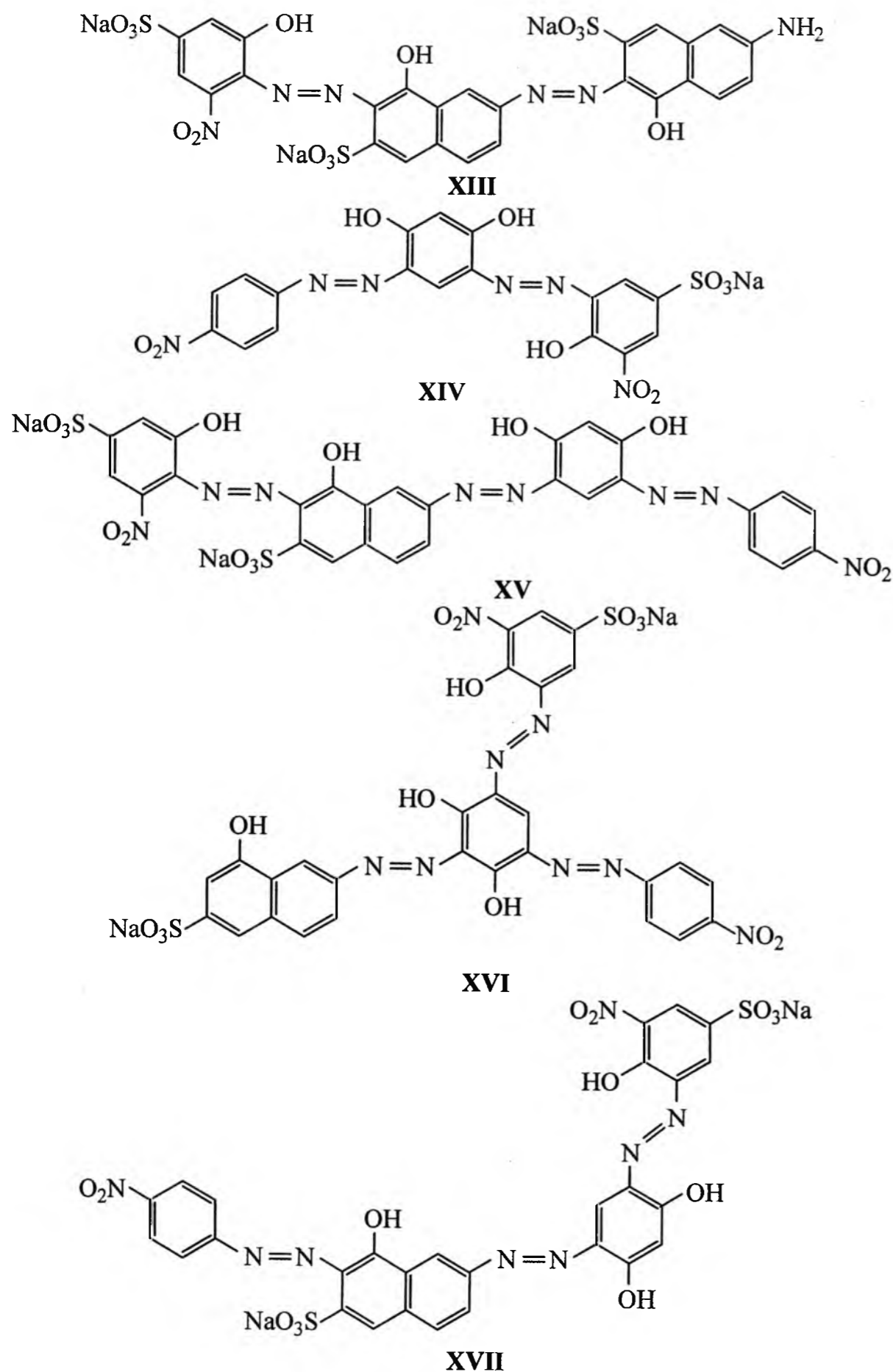
Азогрупа у сполуці IV сильніше пасивує ядро резорцинолу та відносно мало впливає на активність гідроксигрупи γ -кислоти, яка знаходиться у другому кільці нафтаєнового ядра. Тобто, ймовірність азосполучення за γ -кислотою зростає з утворенням продукту IX. Найменш активною в азосполученні буде моноазосполука V з утворенням продукту X.

Висока активність 4-нітробензендіазонію і, відповідно, низька селективність буде сприяти утворенню усіх сполук VI-X. Крім того, не слід виключати можливість проходження реакції азосполучення в ядро γ -кислоти, яке активоване аміногрупою.

3. Співвідношення суми азоскладових до діазоскладової на стадії другого азосполучення рівне 1,62 : 1,12. Із врахуванням того, що до 25 мольних відсотків діазоскладової може бути витрачено на утворення моноазопродуктів VI і VII, приблизно половина моноазосполук не вступить у реакцію другого азосполучення і перейде на наступну стадію. Утворені діазопродукти VII і X, в яких активні положення в ядрі, що містить гідроксигрупи, зайняті, нездатні вступати у реакцію третього азосполучення. Таким чином, на стадії третього азосполучення слід очікувати утворення чотирьох діазопродуктів: трьох аналогів VIII, IX і X – XI, XII і XIII та похідного VI – XIV, двох триазопохідних з продукту VIII – XV і XVI, одного (без врахування ізомеризації) триазопохідного з продукту IX – XVII.

Таким чином, до складу готового барвника входить щонайменше десять різних азосполук. Усі вони мають різні колористичні властивості, по різному ведуть себе у процесі фарбування і, відповідно, по різному впливають на забарвлення шкіри в цілому.





II. Експериментальна частина

Реакцію діазотування та азосполучення для синтезу відповідних маркерів проводили за стандартними методиками [4].

Для отримання спектрів типового барвника та синтезованих маркерів проводили вимірювання довжини хвилі та світлопоглинання на спектрофотометрі Shimadzu UV 1601 рс. Робоча концентрація розчинів маркерів 0,002%.

Для фарбування вовняного волокна кислотними барвниками використовували періодичний спосіб за модуля ванни 50 та 2% концентрації фарбуючого матеріалу [5]. Колористичну оцінку проводили за стандартними методиками [6, 7].

III. Результати та обговорення

Аналіз складу кінцевого барвника передбачає послідовний синтез можливих азопродуктів (маркерів) та визначення їх присутності методом тонкошарової хроматографії (ТШХ).

Маркер I – барвник, що отриманий за регламентного співвідношення реагентів: діазо-γ-кислота → резорцинол ← 4-нітробензендіазоній ← 3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота: 1,49 (NaNO₂ 1,12) : 1 : 1,12 : 0,83.

Маркер II – діазо-γ-кислота → резорцинол 1 : 1,49 (NaNO₂ 1,12).

Маркер III – діазо-γ-кислота → резорцинол ← 4-нітробензендіазоній 1,49 (NaNO₂ 1,12) : 1 : 1,12.

Маркер III – діазо-γ-кислота → резорцинол ← 4-нітробензендіазоній ← 3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота 1,49 (NaNO₂ 1,12) : 1 : 1,12 : 0,83.

За співвідношенням реагентів резорцинол : γ-кислота 1 : 1 можливе утворення двох ізомерних сполук II та IV. Але в даному випадку це не так важливо, в яке саме положення вступає азогрупа, так як хімічні та колористичні властивості двох ізомерів практично однакові.

Маркер IV – діазо-γ-кислота → резорцином: 1 : 1.

Маркер V – діазо-γ-кислота → γ-кислота: 1 : 1.

Маркер VI – 4-нітробензендіазоній → резорцином: 1 : 1.

Маркер VII – 4-нітробензендіазоній → γ-кислота: 1 : 1.

Маркер VIII – (4-нітробензендіазоній → резорцинол) ← діазо-γ-кислота: 1 : 1 : 1.

Маркер IX – діазо-(4-нітробензендіазоній → γ-кислота) → резорцином: 1 : 1 : 1.

Маркер X – діазо-(4-нітробензендіазоній → γ-кислота) → γ-кислота: 1 : 1 : 1.

Маркер XI – (3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота → резорцинол) ← діазо-γ-кислота: 1 : 1 : 1.

Маркер XII – діазо-(3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота → γ-кислота) → резорцином: 1 : 1 : 1.

Маркер XIII – діазо-(3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота → γ-кислота) → γ-кислота: 1 : 1 : 1.

Маркер XIV – (3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота → резорцинол ← 4-нітробензендіазоній: 1 : 1 : 1 : 1.

Маркер XV – діазо-(3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота → γ-кислота) → резорцинол ← 4-нітробензендіазоній: 1 : 1 : 1 : 1.

Маркер XVI – діазо-γ-кислота → (3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота → резорцинол ← 4-нітробензендіазоній): 1 : 1 : 1 : 1.

Маркер XVII – 3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота → резорцинол ← діазо-(4-нітробензендіазоній → γ-кислота): 1 : 1 : 1 : 1.

Наявність маркерів IV-XVI у продуктах I-III виявляли методом тонкошарової хроматографії. Для вибору оптимального елюента проводили хроматографування у сумішах, які рекомендують для розділення кислотних барвників [3]: етанол (95%); бензол-оцтова кислота (9:1); бутанол-оцтова кислота-вода (4:1:5); бутанол-оцтова кислота-вода (2:1:5); бутанол-етанол-вода-оцтова кислота (6:1:2:0,5); бутанол-оцтова кислота-вода (6:1:4); бутанол-оцтова кислота-вода (4:2:4); бутанол-етанол-вода-оцтова кислота (5:2:2:1); ізопропанол-піридин-аміак-толуол (3:4:3:2).

Під час розгляду одержаних хроматограм виявлено, що найкращими елюентами для даних досліджень є суміші ізопропанол-піридин-аміак-толуол (3:4:3:2) та бутанол-оцтова кислота-вода (6:1:4).

На основі проведених аналізів встановлено, що у діазопохідному III, який отримано за регламентним співвідношенням реагентів, присутні маркери IV, V, VI, VII і VIII. Кінцевий барвник містить маркери V, VII, XIV, XV і XVI.

Максимуми світлопоглинання та оптична густина маркерів наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Спектральні характеристики маркерів

Маркер	Довжина хвилі, нм	Оптична густина
I	432,80	0,1929
II	528,80	0,2999
III	455,40	0,2999
IV	432,20	0,5187
V	514,20	0,2335
VI	448,60	0,1732
VII	521,20	0,2699
VIII	450,80	0,4733
IX	518,00	0,2454
X	442,40	0,1638
XIII	513,60	0,2041
XIV	449,20	0,3346
XV	443,00	0,3439
XVI	433,20	0,2435

Барвник Аніонний темно-коричневий 2Ч, використовують для фарбування шкіри, але його можна застосовувати і для фарбування вовни. Проте, шкіра набагато складніший матеріал, ніж вовна, яка є відносним однорідним матеріалом. Тому, для визначення колористичної оцінки синтезованих маркерів та вивчення їх впливу на відтінок барвника проводили фарбування саме вовни. Для фарбування використовували суміш, яка складалася з 80% типового напівпродукту коричневого 673 і 20% відповідного маркера. Вплив маркерів, які присутні у кінцевому продукті, на колористичну оцінку барвника Аніонного темно-коричневого 2Ч наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Колористична оцінка сумішей маркерів та напівпродукту Аніонного темно-коричневого 2Ч

Маркер	Інтенсивність забарвлення	Відтінок	Ступінь чистоти
V	60% (слабке)	червоний	чистий
VII	120 % (дещо міцне)	значно червоний	дещо тупий
XIV	110% (дещо міцне)	значно жовтий	близький до
XV	95 % (дещо слабке)	жовтий	чистий
XVI	70 % (слабке)	жовтий	чистий

Висновки

1. Виявлені закономірності зміни параметрів забарвлення залежно від співвідношення реагентів дозволяють корегувати процес синтезу з метою отримання барвника з необхідною колористичною оцінкою.

2. Виявлено, що для збільшення інтенсивності забарвлення кінцевого барвника необхідно змінити співвідношення реагентів у бік збільшення 4-нітроаніліну. З іншого боку, щоби не допустити послаблення інтенсивності забарвлення – необхідно змінити співвідношення реагентів у бік зменшення кількості γ -кислоти.

3. Показано, що недопустимим є корегування відтінком барвника шляхом збільшення кількості γ -кислоти, особливо непродіазотованої, оскільки збільшення кількості γ -кислоти призводить до зменшення інтенсивності забарвлення і, як наслідок, до збільшення розхідних норм.

4. Для отримання барвника з червоним відтінком доцільно збільшити кількість 2-аміно-6-нітрофенол-4-сульфоїкислоти, так як інший варіант – збільшення кількості γ -кислоти – призводить до більш червоного відтінку з одночасним зменшенням інтенсивності забарвлення.

5. Для отримання барвника з жовтим відтінком, необхідно збільшити кількість резорцинолу і зменшити кількість γ -кислоти.

6. Збільшення сумарної кількості діазоскладових призводить до зростання глибини забарвлення (тупизни). Для отримання барвника з колористичною оцінкою – чистий, необхідно збільшити кількість резорцинолу.

Література

1. Напівпродукт 673 для Аніонного темно-коричневого 2Ч. Технологічний регламент №38. Архів Івано-Франківського заводу ГОС.
2. Є.Р. Лучкевич, Хімія ароматичних азосполук (Плай, Івано-Франківськ, 2013).
3. Аналитическая химия синтетических красителей (Химия, Київ-Ленінград, 1979).
4. А.В. Ельцов, Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей (Химия, Ленінград, 1985).
5. ДСТУ 3118-95. Вовна заводська. Методи випробувань. Дата введення в дію 01.07.1996.
6. Б.Н. Мельников, Применение красителей (Изд-во «Легкая индустрия», Москва, 1971).
7. Т.Ю. Дьянкова, А.П. Михайловская, Анализ красителей (Изд-во ИПЦ СПГУТД, Санкт-Петербург, 2007).

Лучкевич Євген Романович – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Матківський Микола Петрович – кандидат технічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Кравець Іван Володимирович – завідувач лабораторіями кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Луцишин Віктор Михайлович – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

УДК 66.095.81

А.О. Красильнікова, С.О. Кондратов

Математичне моделювання адіабатного мононітрування толуену

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, вул. Леніна, 31, м. Рубіжне, Луганська обл., 93010, Україна

За допомогою математичної моделі досліджено закономірності адіабатного нітрування толуену до нітротолуену з одночасною відгонкою продуктів реакції. Показано, що проведення процесу під залишковим тиском 600 мм рт. ст. дозволяє за рахунок енергії у формі тепла хімічної реакції здійснити відгонку летких компонентів і отримати відпрацьовану сульфатну кислоту з концентрацією не менше 88%, яку можна використовувати для приготування нітросуміші без додаткового укріплення. На відміну від класичного способу, в процесі адіабатного нітрування, створюються дві вихідні суміші: сульфатна кислота – нітротолуен (кубова рідина) і толуен – нітротолуен – вода. Для виділення суміші нітротолуенів вони повинні оброблятися порізно.

Ключові слова: адіабатне нітрування, толуен, математична модель, склад фаз, тиск, температура, концентрація.

А.О. Krasynikova, S.O. Kondratov

Mathematical Modeling of the Adiabatic Mononitration of Toluene

Institute of Chemical Technologies of Volodymyr Dahl East-Ukrainian National University, 31, Lenin Str., Rubizhne, Luhansk reg., 93010, Ukraine

The regularities of adiabatic nitration of toluene to nitrotoluene with a simultaneous distillation of the reaction products were investigated on the mathematical model developed by the authors. The influence of molar input ratio toluene – nitric acid, pressure in the system, mass temperature at the input on the composition of liquid and vapor phases at the output was studied. It was shown that carrying out the process under the residual pressure of 600 mm Hg allows to fully transfer the products to the vapor phase due to the heat of reaction and to obtain the spent sulfuric acid with the concentration not less than 88 %, which can be used for nitrate mixture preparation without additional consolidation. The obtained results indicate that in the process of adiabatic nitration, unlike the classical method, two output mixtures can be obtained: sulfuric acid – nitrotoluene (bottom products) and toluene – nitrotoluene – water. In order to extract commercial nitrotoluene, they should be treated separately.

Key words: adiabatic nitration, toluene, mathematical model, composition of phases, pressure, temperature, concentration.

Стаття поступила до редакції 20.08.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

Мононітротолуени (МНТ) – найважливіші продукти промислового органічного синтезу, що використовуються у синтезі полімерів, барвників, вибухових речовин [1]. У промисловості їх отримують у вигляді суміші ізомерів шляхом гетерофазного нітрування толуену в суміші сульфатної

та нітратної кислот [1]. При цьому створюється значна кількість відпрацьованої сульфатної кислоти. Її регенерація вимагає значних енергетичних витрат і супроводжується екологічними проблемами.

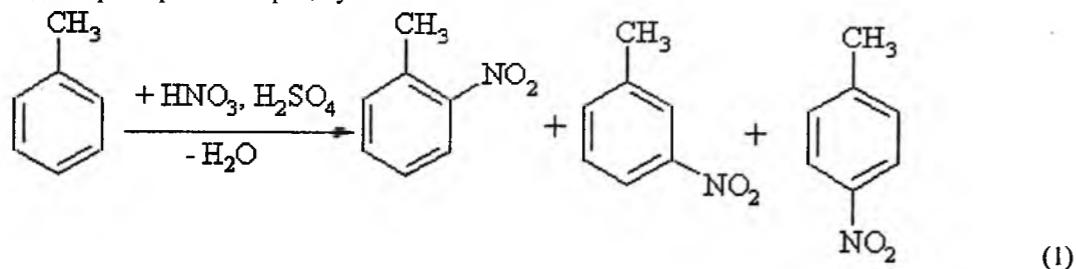
З точки зору вимог економіки, енергетики та екології під сучасну пору найбільш перспективним методом промислового синтезу нітросполук

ароматичного ряду є адіабатне нітрування. Сутність цього методу полягає у проведенні нітрування ароматичного вуглеводню в суміші «сульфатна кислота – нітратна кислота – вода» без відводу енергії у формі тепла, яка виділяється у технологічному процесі. Далі за рахунок цього тепла проводять концентрування відпрацьованої сульфатної кислоти, після чого остання повертається у технологічний цикл [1, 2]. За останні 10 років тільки у США з'явилося понад 10 патентів, що стосуються технології адіабатного нітрування. Незважаючи на значну зацікавленість цією технологією, теорія і моделювання цього процесу розроблені недостатньо. Це ускладнює пошук ефективних технологічних рішень, проектування промислових установ, розв'язання проблем оптимізації та автоматичного управління технологічним процесом тощо. Тому актуальною проблемою є розробка комп'ютерної моделі адіабатного нітрування толуену, на якій можна було б досліджувати базові особливості технологічного процесу.

I. Аналіз літературних даних

Більша частина публікацій з адіабатного нітрування – це патенти, що стосуються нітрування бензолу [3-7]. Неперервне адіабатне нітрування толуену описано в патентах [8-11]. Загальним для всіх технічних рішень є: проведення нітрування з використанням надлишку ароматичного вуглеводню, щоби уникнути утворення динітросполук і протікання безперервного процесу за високої стаціонарної температури (до 453 К), яка регулюється складом і відносною кількістю використаної кислотної нітросуміші.

У роботах [12, 13] розроблено математичну модель стаціонарного процесу адіабатного нітрування бензолу, яка дозволяє розраховувати температуру, склад рідкої та парової фаз і концентрацію відпрацьованої сульфатної кислоти на виході з реактору після відгону. В основу математичної моделі покладено розгляд матеріального і теплового балансів фазових рівноваг складних гетерофазних сумішей продуктів монітрування, що складаються з органічної частини (бензол і нітробензол) і відпрацьованої кислоти. Цей підхід можна розглядати, як загальний для моделювання адіабатного нітрування ароматичних сполук. Тому, досліджували можливість поширення цієї моделі на процес адіабатного монітрування толуену, вивчення на моделі впливу технологічних параметрів на вихідні характеристики процесу.



II. Опис математичної моделі адіабатного нітрування толуену

Під час складання математичної моделі монітрування толуену, відповідно до [1], приймали, що технологічний процес протікає за надлишку толуену. Внаслідок цього можна вважати, що нітрування протікає тільки з утворенням монітролуенів за схемою (1).

Вважали, що нітратна кислота використовується у кількості, що еквімолекулярна толуену, нітрування перебігає зі 100%-ною конверсією за HNO_3 , а відпрацьована кислота містить тільки сульфатну кислоту та воду. У відповідності з [14], вважали, що вихідна суміш (технічний МНТ) має наступний ізомерний склад: *o*-ізомер: 60%, *m*-ізомер: 4%, *p*-ізомер: 36%. Енергія у формі тепла хімічної реакції (1) для утворення такої суміші становить 142 кДж/моль [13].

За рахунок протікання сильно екзотермічної реакції (1) маса в реакторі нагрівається до температури кипіння робочого розчину і частина вмісту реактору відганяється, що знімає надмірне тепло.

Маса в реакторі уявляє собою двофазну систему. Неорганічна фаза містить сульфатну кислоту і воду, органічна – нітротолуен і толуен. Можна вважати, що рівновагова парова фаза над розчинами сульфатної кислоти з концентрацією до 90% складається тільки з води. Тому, при кипінні маси утворюватиметься гетероазеотроп, що складається з води, толуену і нітротолуену. Температуру кипіння маси і склад парової фази можна знайти рішенням нелінійного рівняння (2), яке виражає адитивність тисків парів органічної та неорганічної фаз, які не змішуються:

$$P_{\text{атм}} = P_{\text{H}_2\text{O}}(C, T) + x_m \cdot P_m^0 + x_{\text{нм}} \cdot P_{\text{нм}}^0 = P_{\text{атм}} \cdot (y_{\text{H}_2\text{O}} + y_m + y_{\text{нм}}), \quad (2)$$

де $P_{\text{атм}}$ – тиск у системі, мм рт. ст.;

$P_{\text{H}_2\text{O}}(C, T)$ – тиск пари води над сульфатною кислотою з концентрацією C (%) і температурі T ;

$x_m, x_{\text{нм}}$ – мольні частки толуену і нітротолуену в органічній фазі;

$P_m^0(T), P_{\text{нм}}^0(T)$ – рівноваговий тиск пари над чистими толуеном і нітротолуеном за температури T ;

$y_{\text{H}_2\text{O}}, y_m, y_{\text{нм}}$ – мольні частки води, толуену і нітротолуену в паровій фазі, а за аналогією з нітруванням бензолу [12] вважали, що органічна фаза є ідеальним розчином, а парова фаза – ідеальним газом, тобто:

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{атм}}}; y_m = \frac{x_m \cdot P_m^0}{P_{\text{атм}}}; y_{\text{нм}} = \frac{x_{\text{нм}} \cdot P_{\text{нм}}^0}{P_{\text{атм}}}. \quad (3)$$

Залежність тиску пари чистих компонентів від температури описується рівнянням Антуана:

$$\ln P_i = A_i + \frac{B_i}{T + C_i}, \quad (4)$$

де A, B, C – емпіричні сталі, які одержані з експериментальних даних [15].

Процеси нітрування і відгону з реактору розглядали, як послідовні. Після реакції маса (у розрахунку на 1 кмоль завантаженого толуену) набуває додаткової ентальпії за рахунок суми ентальпій реакції і розбавлення кислотної суміші водою, що виділяється [16]. Виходячи зі складу реакційної маси, розраховували її температуру кипіння $T_{\text{кип}}$ і сподівану температуру маси $T_{\text{сн}}$:

$$T_{\text{сн}} = \frac{\Delta H_{\text{рф}}}{C_{\text{рф}}}. \quad (5)$$

де $\Delta H_{\text{рф}}$ – зміна ентальпії рідкої фази, Дж;

$C_{\text{рф}}$ – її середня теплоємність, Дж/К.

При цьому можливі наступні випадки. Якщо $T_{\text{кип}} \geq T_{\text{сн}}$, то енергії у формі тепла системи недостатньо для випаровування. Якщо $T_{\text{кип}} < T_{\text{сн}}$, то система має надлишкову енергію, достатньою для нагріву до температури кипіння і випаровування частини маси.

Під час розрахунку кількості та складу відгону неперервний процес відгону замінювали послідовністю кроків дискретних процесів. Використовували наступний алгоритм:

а) задавали малу кількість моль речовин (h), які переходять у парову фазу. Зважаючи на малість, вважали, що в процесі випаровування склад рідкої і парової фаз не змінюється; по закінченні переходу склад рідкої фази змінюється стрибком;

б) розраховували кількість моль компонентів, які перейшли в парову фазу на i -тому кроці та залишилися у паровій фазі, знаходили сумарні кількості компонентів, що перейшли в парову фазу за N кроків;

в) розраховували ентальпію, теплоємність і сподівану температуру $T_{\text{сн}}$ рідкої фази після відходу h моль у парову фазу;

г) розраховували температуру кипіння рідкої фази на i -тому кроці;

д) якщо після i -го кроку виконується нерівність: $T_{\text{сн}} > T_{\text{кип}}$ – величину i збільшували на одиницю й поверталися на крок б) алгоритму. В іншо-

му випадку розрахунки закінчували та отримували рівноваговий склад рідкої і парової фаз. Обидві фази мають однакові температури (з точністю, забезпечуваною величиною h).

Деталі алгоритму та розрахункових методів наведені в [12].

III. Результати та обговорення

3.1. Дослідження математичної моделі. Властивості моделі вивчали на прикладі процесу нітрування толуену кислотної нітросуміші з мольним співвідношенням $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,28 : 2$ [1], за співвідношення нітратна кислота: толуен 1:(1,1-2) і витраті толуену 1 кмоль, що використовуються у промисловості.

На першому етапі розглядалося питання про наявність рішення завдання для адіабатного нітрування толуену. У відповідності до описаного алгоритму рішення досягається в точці перетину залежностей температури маси та температури її кипіння від кількості відігнаних продуктів. Якщо ці криві не перетинаються, рішення не існує (запасу енергії системи, отриманого в процесі нітрування, недостатньо для забезпечення кипіння маси і випаровування).

Було встановлено, що перетин цих кривих спостерігається в діапазоні мольних співвідношень нітратна кислота – толуен 1:(2-2,2). На рис. 1, для прикладу, наведено графік для співвідношення нітратна кислота – толуен 1:1 за атмосферного тиску 760 мм рт. ст. (101325 Па). Ці результати показують, що, аналогічно бензолу, під час нітрування толуену внутрішньої енергії у формі тепла процесу вистачає для кипіння і відгону частини суміші органіки та води з рідкої фази.

3.2. Вплив технологічних чинників на процес нітрування толуену. Під час нітрування толуену практично важливо отримати відповідь на питання: за яких умов у результаті адіабатного нітрування можливо отримати відпрацьовану кислоту

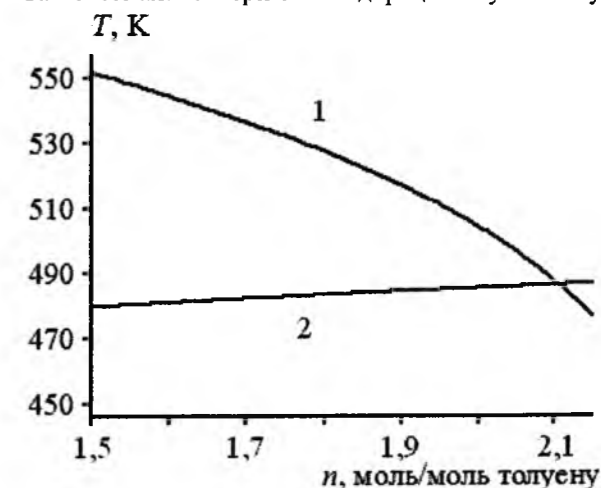


Рис. 1. Залежність температури маси від сумарної кількості відгону (n): 1 – сподівана температура маси; 2 – температура кипіння.

з такою концентрацією сульфатної кислоти, щоби її можна було використовувати для приготування нітросуміші без додаткового концентрування? Розрахунки показують: якщо використовувати для приготування нітросуміші 99% нітратну кислоту, то для отримання нітросуміші зазначеного складу концентрація сульфатної кислоти повинна скласти не нижче 82%. Тому, для розглянутої моделі досліджено умови отримання відпрацьованої кислоти з вказаною концентрацією і склад органічної та парової фаз, що утворюється при цьому. З числа вхідних чинників досліджували вплив мольного співвідношення толуен – нітратна кислота, залишкового тиску в системі, температури маси на вході.

1) Вплив співвідношення толуен - нітратна кислота. Як впливає з рис. 2, із збільшенням надлишку толуену спостерігається зменшення температури нормального кипіння маси і одночасне зменшення концентрації відпрацьованої сульфатної кислоти. Це пов'язано з тим, що в органічному шарі збільшується вміст легколетючого компоненту (толуену), що супроводжується зниженням температури кипіння гетероазеотропів «вода – сульфатна кислота – толуен – нітратолуен» і, відповідно, збагаченням парової фази толуеном за рахунок зниження у них води, що видаляється з сульфатнокислотного розчину.

2) Вплив тиску в системі. Розрахунки за моделлю проводили за залишкового тиску в системі, який дорівнював 600-760 мм рт. ст., за мольного співвідношення толуен-нітратна кислота 1,1:1. Як впливає з даних табл. 1, під час зменшення залишкового тиску в системі з 760 до 600 мм рт. ст. спостерігається зниження температури кипіння суміші, а концентрація відпрацьованої кислоти залишається практично сталою. Необхідно відзначити, що в процесі випаровування практично весь толуен і велика частина нітратолуену переходять у парову фазу. У міру зниження тиску в системі відбувається збільшення ступеня переходу нітратолуену в парову фазу з 96% до 100% від загального вмісту (табл. 1).

Таким чином, проведення технологічного процесу відгону під вакуумом дозволяє отримувати сульфатну кислоту з необхідною концентрацією і одночасно повністю перевести органічні продукти в парову фазу за рахунок енергії у формі тепла хімічної реакції. Це дозволяє уникнути стадії відділення продуктів нітрування від відпрацьованої кислоти, замінивши її на відділення від води після конденсації парової фази.

3) Вплив попереднього підігріву нітросуміші. Суттєвим чинником, що впливає на процес, є температура вхідної нітросуміші. Під час нагріву нітросуміші до 303 К під час проведення процесу під атмосферним тиском спостерігається підвищення стаціонарної температури та збільшення концентрації відпрацьованої кислоти до необхідного рівня (рис. 3, 4).

Таблиця 1
Залежність температури кипіння і концентрації відпрацьованої кислоти від залишкового тиску в системі

P, мм рт. ст.	T _{кип.} , К	C _{вск.} , %	Парова фаза, моль/моль завантаженого толуену		
			Толуен	МНТ	Вода
760	487	88,1	0,1	0,96	1,06
700	484	88,2	0,1	0,97	1,07
650	481	88,2	0,1	0,99	1,07
600	478	88,2	0,1	0,99	1,07

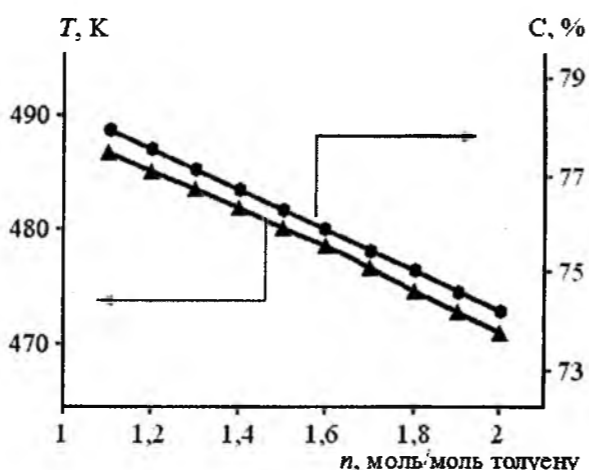


Рис. 2. Залежність температури кипіння (T) і концентрації відпрацьованої сульфатної кислоти (C) від співвідношення толуен – нітратна кислота в системі (n).

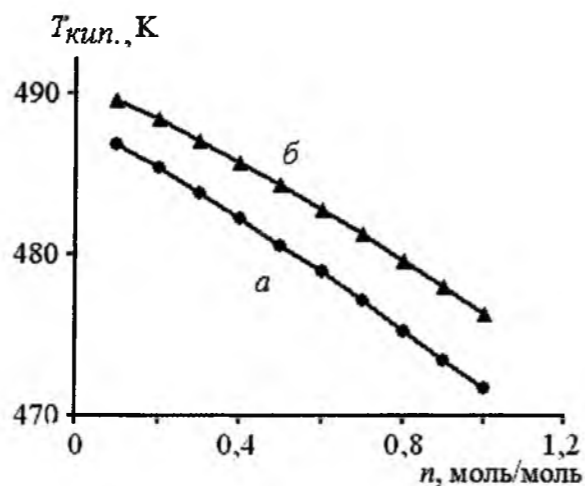


Рис. 3. Залежність температури кипіння (T_{кип.}) від співвідношення толуен – нітратна кислота в системі (n): а – без підігріву; б – при додатковому підігріві.

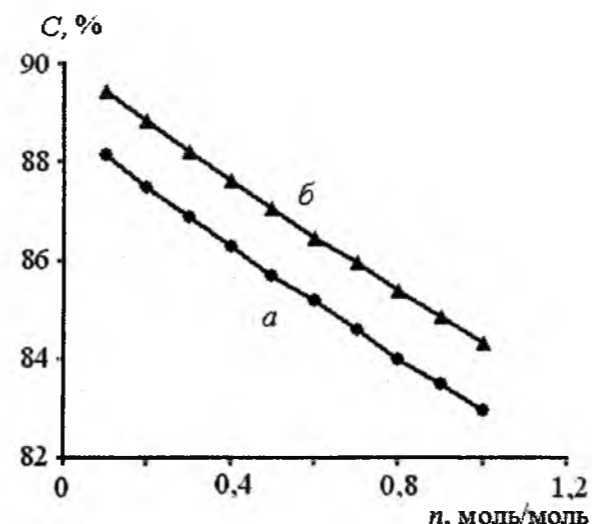


Рис. 4. Залежність концентрації відпрацьованої сульфатної кислоти (C) від співвідношення толуен – нітратна кислота в системі (n): а – без підігріву; б – при додатковому підігріві.

Результати моделювання показують, що енергії, що виділяється у процесі адиабатного нітрування, у сумі з фізичним теплом вхідних реагентів, вистачає для відгону води, що утворюється, та отримання відпрацьованої кислоти з концентрацією

88%, яку можна повертати у технологічний цикл для виготовлення нітросуміші. При цьому, на виході утворюються 2 продукти: відгін, що містить МНТ, толуен та воду та кубова рідина, що містить сульфатну кислоту й МНТ. Тому виділення технічного МНТ треба проводити у два технологічних потоки. Для виділення МНТ з кубової рідини слід проводити відокремлення органічного шару, його промивку, нейтралізацію, сушку. Для виділення МНТ з відгону необхідно відокремити органічний шар, у разі необхідності нейтралізувати і відігнати толуен разом з водою у вакуумі. Але в разі проведення стадії та відгонки адиабатного нітрування за пониженого тиску (не більше 600 мм рт.ст.) теоретично можна переводити всі органічні продукти у парову фазу, що спрощує процес виділення.

Висновки

1. Розроблено математичну модель безперервного адиабатного нітрування толуену з відгонкою маси за рахунок енергії у формі тепла процесу.

2. Виявлено вплив на процес вхідних технологічних чинників: мольного співвідношення толуен – нітратна кислота, залишкового тиску в системі, температури маси на вході.

Література

1. Б.Е. Беркман, Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов (Химия, Москва, 1964).
2. В.Ф. Жилин, В.Д. Збарский, Рос. хим. журнал, 50 (3), 104 (2006).
3. P.A. Quardos, M.C. Nuno, S.M.S. Oliveira, Baptista G. Chem. Eng. Journal, 108 (1), 1 (2005).
4. A. Verner et al., US Patent №4091042 (1978).
5. R. Andreas et al., US Patent № 7781624 (2010).
6. M. Jurgen et al., US Patent № 8357827 (2013).
7. D. Ralf et al., US Patent № 6583327 (2003).
8. V.F. Gaeth, R.F. Vera, US Patent № 7709693 (2010).
9. U. Klingler et al., US Patent № 6528690(2003).
10. Li-Ping Ghen, Wang-Hua Chen, Ying Liu, Central European Journal of Energetic Materials, 5 (2), 37 (2008).
11. H. Raghunath, L. Ade, D. Reddy, Catalysis Today, 125, 74 (2007).
12. С.А. Кондратов, А.А. Красильникова, Восточно-европейский журнал передовых технологий, 3/6 (63), 16 (2013).
13. А.А. Красильникова, С.А. Кондратов, Восточно-европейский журнал передовых технологий, 6/6 (66), 15 (2013).
14. И.Л. Кнунянц, Химическая энциклопедия (Большая Российская энциклопедия, Москва, 1992).
15. Д.Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ (Издательство, Москва, 1949).
16. А.Н. Плановский, Специальная аппаратура промышленности органических полупродуктов и красителей (ГНТИХЛ, Москва-Ленинград, 1940).

Красильникова Анна Олександрівна – аспірант кафедри вищої математики та комп'ютерних технологій.

Кондратов Сергій Олексійович – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри вищої математики та комп'ютерних технологій.

ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

УДК 544.022.384

Т.Р. Татарчук, І.П. Яремій, І.Ю. Старко

Механізм утворення шпінельного NiAl_2O_4 внаслідок поверхневих взаємодій у системі $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Механізм утворення стехіометричного нікол(II) алюмінату NiAl_2O_4 шпінельної структури описано на основі антиструктурної моделі за рахунок взаємодії оксидних фаз NiO та Al_2O_3 . Кристалоквазіхімічна модель базується на суперпозиції антиструктури основної матриці з домішковим кластером. Це дає можливість детально проаналізувати процес утворення дефектних фаз та твердих шпінельних розчинів. У дослідженні обговорено особливості кристалічної структури нікол(II) оксиду, алюміній(III) оксиду та нікол(II) алюмінату. Наведено опис квазіхімічних реакцій утворення домішкових кластерів на поверхні оксидних матриць: $(\text{Ni}_{1-\alpha}^x \text{Al}_{2/3\alpha}^y \text{V}_{1/3\alpha}^z)_{\text{Ni}} \text{O}_x$, $(\text{Ni}_{1-\beta}^x \text{Al}_{\beta}^y)_{\text{Ni}} (\text{O}^x)_o (\text{O}_{0,5\beta}^y)$, $(\text{Al}_{2-2\delta}^x \text{Ni}_{2\delta}^y)_{\text{Al}} (\text{Ni}_{\delta}^z)_{\text{Al}} (\text{O}_3^x)_o$, $(\text{Al}_{2-2\gamma}^x \text{Ni}_{2\gamma}^y)_{\text{Al}} (\text{O}_{3-\gamma}^x \text{V}_{\gamma}^z)_{\text{O}}$, взаємодія яких між собою призводить до утворення стехіометричного $\text{Ni}_A^x [\text{Al}_2^y]_B (\text{O}_4^z)_O$. Процеси супроводжуються виникненням вакансій у підґратці Ніколу $(\text{V}_{1/3\alpha}^z)_{\text{Ni}}$ або Оксигену $(\text{V}_{\gamma}^z)_{\text{O}}$ та вкоріненних атомів Оксигену $(\text{O}_{0,5\beta}^y)$ або Ніколу $(\text{Ni}_{\delta}^z)_{\text{Al}}$.

Ключові слова: шпінель, нікол(II) алюмінат, кристалоквазіхімічна модель, дефект, алюміній оксид, нікол(II) оксид, антиструктура.

T.R. Tatarchuk, I.P. Yaremiy, I.Yu. Starko

The Mechanism of Spinel Formation NiAl_2O_4 Due to Surface Interactions in the System $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The mechanism of formation of stoichiometric nickel(II) aluminate spinel NiAl_2O_4 structures described on the basis of antistructure model for the interaction of oxide phases NiO and Al_2O_3 . Crystalloquasi-chemical model based on antistructure superposition of basic matrix with doped cluster. This makes it possible to analyze in detail the formation of spinel defect phases and solid solutions. The study discussed particular crystal structure of nickel(II) oxide, aluminum(III) oxide and nickel(II) aluminate. The description quasichemical reactions of impurity clusters on the surface of the oxide matrix: $(\text{Ni}_{1-\alpha}^x \text{Al}_{2/3\alpha}^y \text{V}_{1/3\alpha}^z)_{\text{Ni}} \text{O}_x$, $(\text{Ni}_{1-\beta}^x \text{Al}_{\beta}^y)_{\text{Ni}} (\text{O}^x)_o (\text{O}_{0,5\beta}^y)$, $(\text{Al}_{2-2\delta}^x \text{Ni}_{2\delta}^y)_{\text{Al}} (\text{Ni}_{\delta}^z)_{\text{Al}} (\text{O}_3^x)_o$, $(\text{Al}_{2-2\gamma}^x \text{Ni}_{2\gamma}^y)_{\text{Al}} (\text{O}_{3-\gamma}^x \text{V}_{\gamma}^z)_{\text{O}}$, whose interaction with each other leading to the formation of stoichiometric $\text{Ni}_A^x [\text{Al}_2^y]_B (\text{O}_4^z)_O$. Processes are accompanied by the appearance of vacancies in the sublattice nickel $(\text{V}_{1/3\alpha}^z)_{\text{Ni}}$ or oxygen atoms $(\text{V}_{\gamma}^z)_{\text{O}}$ and implanted oxygen $(\text{O}_{0,5\beta}^y)$ or nickel $(\text{Ni}_{\delta}^z)_{\text{Al}}$.

Key words: spinel, nickel aluminate, crystalloquasi-chemical model, defect, aluminum oxide, nickel oxide, antistructure.

Стаття постуила до редакції 19.09.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

Нікол(II) алюмінат NiAl_2O_4 є представником класу шпінелей – матеріалів, які знаходять широке застосування в якості магнітних матеріалів, напівпровідників, каталізаторів різноманітних хімічних процесів, датчиків газу, пігментів, вогнетривів, складових компонентів пристроїв зберігання та перетворення енергії [1-15]. Це зумовлено їх високою термічною стабільністю, стійкістю до агресивних середовищ та хімічною інертністю [16]. Нікол(II) алюмінат широко використовується як керамічний матеріал, він має відмінну міцність і змочуваність металами за високої температури. Він має пористу структуру, тому його можна використовувати в якості керамічного каркасу для проникнення металів, що може бути застосовано як новий спосіб виготовлення металокерамічних композитів [17-20]. При цьому знання механізму формування шпінельної структури дозволяє передбачити присутність різного роду дефектів та спрогнозувати їх вплив на фізичні, хімічні та експлуатаційні властивості матеріалу. На сьогодні у літературі відсутні дані про механізм формування шпінельного нікол(II) алюмінату за участю дефектних металоксидних фаз.

I. Теоретична частина

Ідеальний кристал відображає точне стехіометричне співвідношення між його складовими, де кожен йон знаходиться у відповідному вузлі ґратки і кожен її вузол зайнятий відповідним йоном. Такий кристал може існувати тільки у рівноваговому стані за 0 K, оскільки за вищих температур йони мають достатньо енергії, щоб покинути свої вузли кристалічної ґратки, провокуючи утворення вакансій, дефектів вкорінення чи антиструктурних дефектів. Саме тому ідеальних кристалів ніколи не спостерігається, всі йонні кристали (а насправді й всі тверді речовини) містять деяку кількість власних точкових дефектів. Багато важливих властивостей йонних кристалів часто визначається дефектною структурою і, зокрема, властивостями точкових дефектів [21]. У даній статті на основі кристалоквазіхімічної моделі [22] описано механізм поверхневих взаємодій металоксидних фаз на межі $\text{NiO} | \text{Al}_2\text{O}_3$ з утворенням дефектних кластерів, які надалі формують кінцеву шпінельну структуру нікол(II) алюмінату. Твердофазна реакція між оксидами Ніколу(II) (рис. 1) та Алюмінію (рис. 2) описується рівнянням $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$ та передбачає спікання суміші металоксидів за високих температур.

У результаті утворюється шпінельна фаза алюмінату, структурний тип якого описується просторовою групою $F\bar{4}3m$. Проте в більшості випадків користуються спрощеним записом: $Fd\bar{3}m$ [23]. Елементарна чарунка шпінелі (рис. 3) складається із восьми формульних одиниць, які містять у

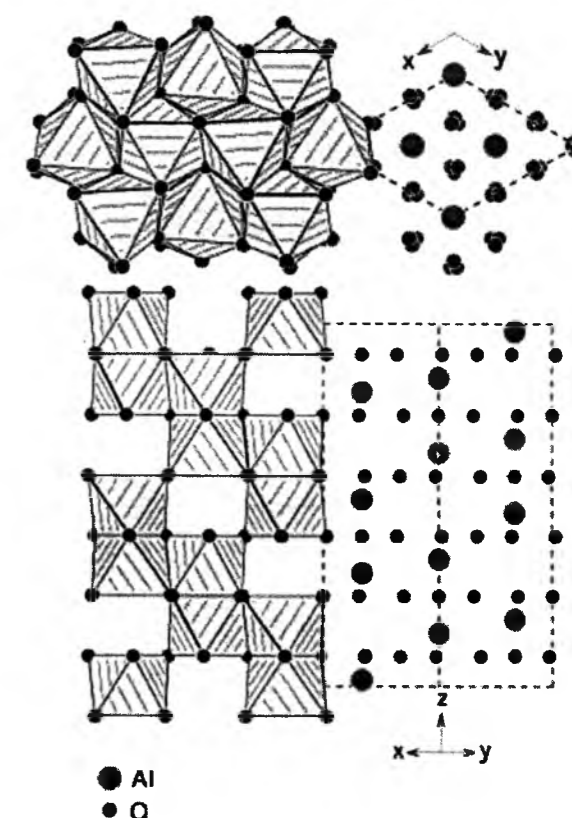


Рис. 1. Ромбодрична кристалічна структура $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (просторова група $R\bar{3}c$). Пари сполучених по гранях октаєдрів проходять уздовж осі третього порядку. Видно двовимірні нескінченні шари конденсованих октаєдрів. Внизу показано проекцію такого шару вздовж напрямку $[110]$.

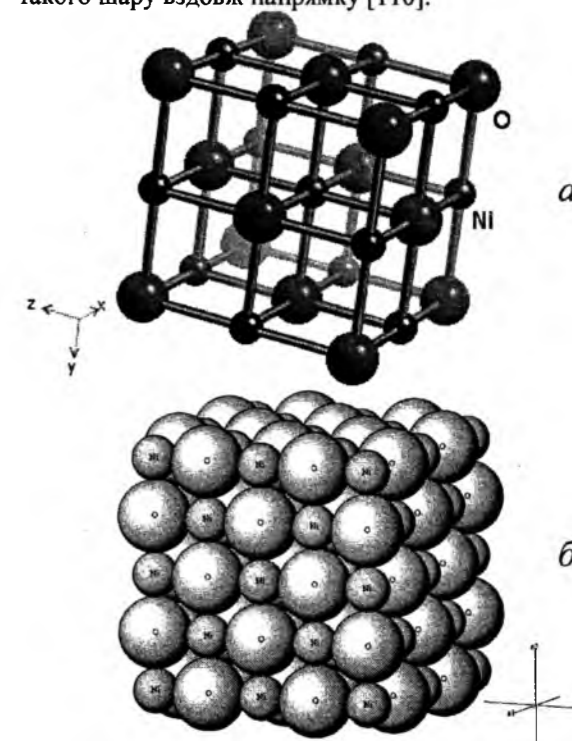


Рис. 2. Кубічна структура нікол(II) оксиду (структурний тип натрій хлориду): а – стержнекульова модель; б – щільноупакована структура ($\text{Ni-O-Ni} = 0,41684 \text{ nm}$).

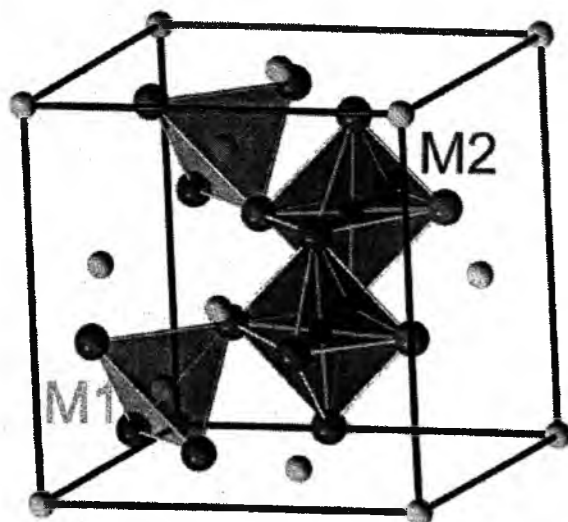


Рис. 3. Кристалічна структура шпінелі (Fd3m): великі (темні) кулі – аніони Оксигену, малі (сірі) кулі – це катіони в позиціях M1 з тетраедричною координацією; малі (темно-сірі) кулі – це катіони в позиціях M2 з октаедричною координацією.

цілому 56 атомів (32 аніони та 24 катіони), внаслідок чого параметр чарунки $NiAl_2O_4$ складає 0,8046 нм, об'єм елементарної чарунки 0,521 нм³ [24-25]. Структура є гранецентрованою кубічною.

II. Кристалоквазіхімічний механізм утворення нікол(II) алюмінату

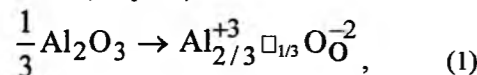
Кристалоквазіхімічна модель в хімії твердого тіла передбачає опис механізму формування шпінельної структури двома варіантами:

- механізм А (враховується стехіометрія за аніоном);
- механізм Б (враховується стехіометрія за катіоном).

В основі кристалоквазіхімії лежить суперпозиція антиструктури основної матриці з домішковим кластером. Це дає можливість детально проаналізувати процес утворення дефектних фаз та твердих шпінельних розчинів.

2.1. Реакції на поверхні NiO.

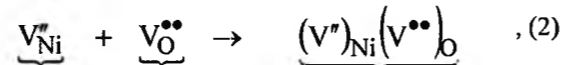
Механізм А. Розглядаючи процеси на поверхні нікол(II) оксиду, який виступатиме в даному випадку матрицею, слід записати взаємодію NiO з Al_2O_3 , який виступатиме кластером. Для дотримання стехіометрії за аніоном необхідно, щоб кількість атомів Оксигену в алюміній(III) оксиді (домішка) відповідає кількості атомів Оксигену в нікол(II) оксиді (матриця):



де \square – кристалохімічна вакансія у позиції Алюмінію.

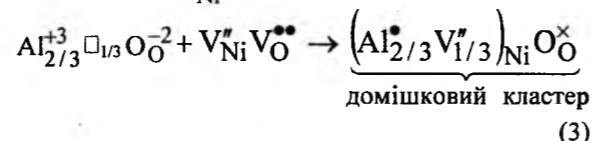
У якості матриці використовуємо антиструктуру нікол(II) оксиду, яка є протилежною до кристалічної структури NiO, тобто замість атомів

у вузлах кристалічної ґратки містяться відповідні катіонні та аніонні вакансії:

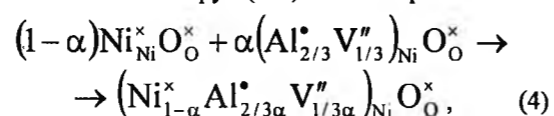


катіонна вакансія, аніонна вакансія, антиструктура матриці де V – вакансія; ' – негативний заряд; • – позитивний заряд.

Тоді, при резонансі антиструктури матриці зі стехіометричним за аніоном алюміній(III) оксидом, буде утворюватись кластер з катіонними вакансіями $(V^{\bullet})_{Ni}$:

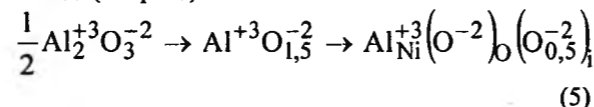


Дефектна фаза нікол(II) оксиду виникає на межі поділу NiO | Al_2O_3 шляхом взаємодії α моль домішкового кластеру і $(1-\alpha)$ моль матриці NiO:



де \times – ефективний нульовий заряд.

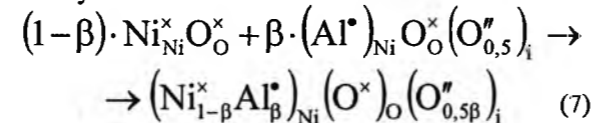
Механізм Б. Для отримання стехіометрії за катіоном (атомами металу), необхідно, щоб кількість атомів металу в алюміній оксиді (домішка) відповідає кількості атомів металу в нікол(II) оксиді (матриці):



Резонанс антиструктури матриці (NiO) зі стехіометричним за металом алюміній(III) оксидом (домішкою) дозволяє отримати домішковий кластер:

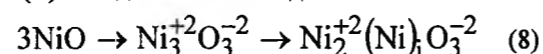


У результаті взаємодії β моль домішкового кластеру та $(1-\beta)$ моль матриці отримуємо дефектну фазу нікол(II) оксиду із вкоріненими атомами Оксигену та електронними дефектами у підґратці Ніколу:



2.2. Реакції на поверхні Al_2O_3 .

Механізм А. Стехіометричний за аніоном нікол(II) оксид матиме вигляд:

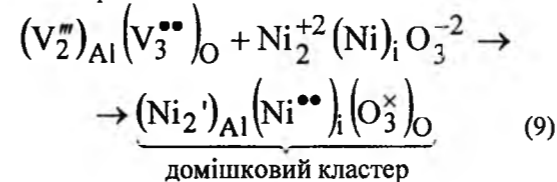


Таблиця 1

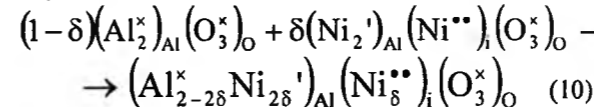
Поверхневі дефектні фази NiO та Al_2O_3

Матриця	Домішка	Кристалоквазіхімічний кластер (дефектна оксидна фаза)	
		Механізм А (стехіометрія за аніоном)	Механізм Б (стехіометрія за катіоном)
NiO	Al_2O_3	$(Ni_{1-\alpha}^{\times} Al_{2/3\alpha}^{\bullet} V_{1/3\alpha}^{\bullet\bullet})_{Ni} O_O^{\times}$ (I)	$(Ni_{1-\beta}^{\times} Al_{\beta}^{\bullet})_{Ni} (O^{\times})_O (O_{0,5\beta}^{\bullet})_i$ (II)
Al_2O_3	NiO	$(Al_{2-2\delta}^{\times} Ni_{2\delta}^{\bullet})_{Al} (Ni_{\delta}^{\bullet\bullet})_i (O_3^{\times})_O$ (III)	$(Al_{2-2\gamma}^{\times} Ni_{2\gamma}^{\bullet})_{Al} (O_{3-\gamma}^{\times} V_{\gamma}^{\bullet\bullet})_O$ (IV)

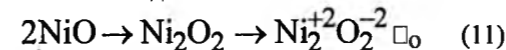
Внаслідок суперпозиції антиструктури матриці (Al_2O_3) і нікол(II) оксиду отримуємо домішковий кластер:



Взаємодія $(1-\delta)$ моль матриці (Al_2O_3) і δ моль домішкового кластеру отримуємо дефектну фазу алюміній оксиду із вкоріненими атомами Ніколу та електронними дефектами у підґратці Алюмінію:

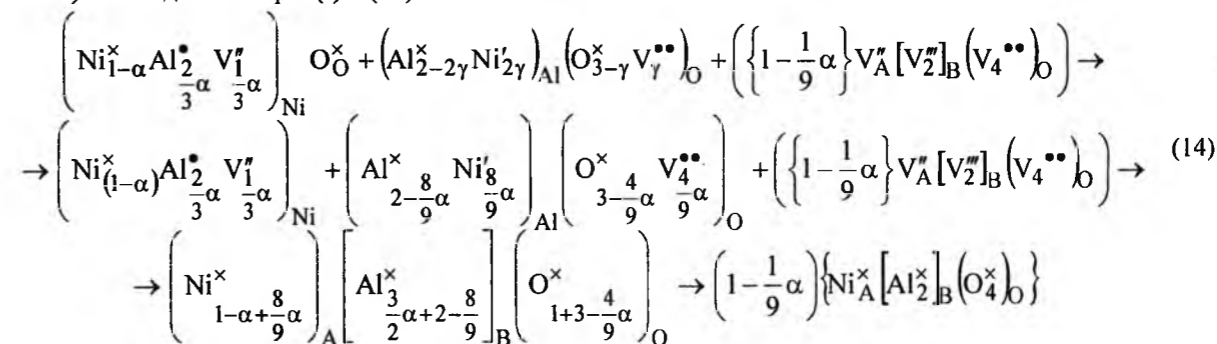


Механізм Б. Коли процеси відбуваються на поверхні алюміній(III) оксиду, то домішкою виступатиме NiO, а матрицею – Al_2O_3 . Тоді антиструктура матриці запишеться як $(V_2^{\bullet})_{Al} (V_3^{\bullet\bullet})_O$, а стехіометричний за катіоном (металом) нікол(II) оксид матиме вигляд:



Внаслідок резонансу одержимо кластер з катіонними вакансіями:

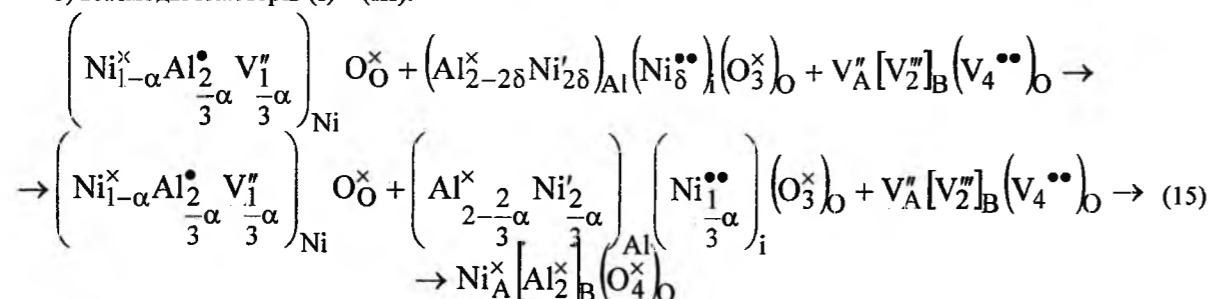
а) взаємодія кластерів (I) – (IV):



У (14) γ заміняємо на α з умови, що на один атом Ніколу у алюмінії припадає два атоми Феруму, тоді:

$$1 - \alpha + 2\gamma = \left(\frac{2}{3} \alpha + 2 - 2\gamma \right) / 2; \quad \gamma = \frac{4}{9} \alpha$$

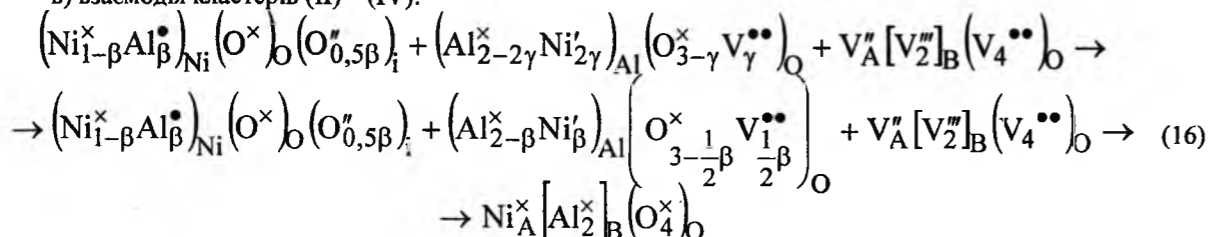
б) взаємодія кластерів (I) – (III):



У (15) δ замінємо на α :

$$\delta = \frac{1}{3}\alpha$$

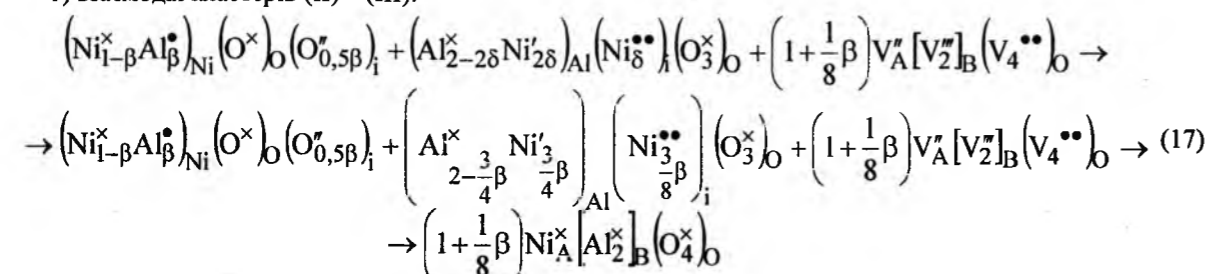
в) взаємодія кластерів (II) – (IV):



У (16) γ замінємо на β :

$$1 - \beta + 2\gamma = \frac{1}{2}\beta = 1 - 1\gamma; \quad \gamma = \frac{1}{2}\beta$$

г) взаємодія кластерів (II) – (III):



У (17) γ замінємо на β :

$$1 - \beta + 2\delta + \delta = \frac{1}{2}\beta + 1 - \delta; \quad \delta = \frac{3}{8}\beta$$

Отже, кристалоквазіхімічна модель дозволяє по-новому описати механізм утворення шпінельного нікол(II) алюмінату через взаємодію дефектних фаз металоксидів Ніколу та Алюмінію, які, сполучаючись між собою, утворюють стехіометричний $\text{Ni}_{\text{A}}^{\times} \left[\text{Al}_{\text{B}}^{\times} \right]_{\text{B}} \left(\text{O}_{\text{O}}^{\times} \right)_{\text{O}}$.

Висновки

1. Запропоновано нову модель пояснення механізму утворення шпінельного NiAl_2O_4 із залу-

ченням дефектних фаз металоксидів Ніколу та Алюмінію.

2. Досліджено дефектний стан взаємодіючих фаз, тобто визначено природу дефектів, які в більшості випадків впливатимуть на властивості кристалічних неорганічних речовин.

3. Кристалоквазіхімічна модель дала змогу встановити природу активних центрів адсорбції, спрогнозувати технологію одержання речовин із заданою їх концентрацією.

Література

1. J.W. Kim, P.W. Shin, M.J. Leea and S.J. Lee, Journal of Ceramic Processing Research, 7 (2), 117 (2006).
2. S. Klemme, J.C. van Miltenbur, J. Chem. Thermodynamics, 41, 842 (2009).
3. B.E. Hill, S.T. Mixture, Journal of the American Ceramic Society, 96 (11), 3603 (2013).

4. K.I. Lilova, K. Shih, C.-W. Pao, J.-F. Lee, A. Navrotsky, Journal of the American Ceramic Society, 95 (1), 423 (2012).
5. L. Smoláková, L. Čapek, Š. Botková, F. Kovanda, R. Bulánek, M. Pouzar, Topics in Catalysis, 54 (16-18), 1151 (2014).
6. M. Rotan, J. Tolchard, E. Rytter, M.-A. Einarsrud, T. Grande, Journal of Solid State Chemistry, 182 (12), 3412 (2009).
7. R.P.W.J. Struis, T.J. Schildhauer, I. Czekaj, M. Janousch, S.M.A. Biollaz, C. Ludwig, Applied Catalysis A: General, 362 (1-2), 121 (2009).
8. K. Shih, J.O. Leckie, Journal of the European Ceramic Society, 27 (1), 91 (2007).
9. M.A. Laguna-Bercero, M.L. Sanjuán, R.I. Merino, Journal of Physics: Condensed Matter, 19 (18), 186217 (2007).
10. S. Kurien, J. Mathew, S. Sebastian, S.N. Potty, K.C. George, Materials Chemistry and Physics, 98 (2-3), 470 (2006).
11. Reyes-Rojas, H.E. Esparza-Ponce, J. Reyes-Gasga, Journal of Physics: Condensed Matter, 18 (19), 4685 (2006).
12. I. Halevy, D. Dragoi, A.F. Yue, E.H. Arredondo, J. Hu, M.S. Somayazulu, Journal of Physics: Condensed Matter, 14 (44), 10511 (2002).
13. E. Ustundag, B. Clausen, M.A.M. Bourke, Applied Physics Letters, 76 (6), 694 (2000).
14. J. Bäckermann, K.D. Becker, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 206 (1-2), 31 (1998).
15. T. Yao, O. Imafuji, H. Jinno, Journal of the American Ceramic Society, 7 (2), (1991).
16. Y. He, K. Shih, Ceramics International, 38 (4), 312 (2012).
17. W.S. Chang, P. Shen, S. Chen, Materials Science and Engineering: A, 148 (1), 145 (1991).
18. N.J. Taylor, A.J. Pottebaum, V. Uz, R.M. Laine, Advanced Functional Materials, 24 (17), (2014).
19. L. Zhang, W. Li, J. Liu, C. Guo, Y. Wang, J. Zhang, Fuel, 88 (3), 511 (2009).
20. P. Priecl, D. Kubička, L. Čapek, Z. Bastl, P. Rysánek, Applied Catalysis A: General, 397 (1-2), 127 (2011).
21. J.H.J. Crawford, L.M. Slifkin, Point Defects in Solids, 1, (1972).
22. С.С. Лисняк, Неорганические материалы, 28 (9), 1913 (1992).
23. K.E. Sickafus, J.M. Willis, N.W. Grimes, J. Am. Ceram. Soc., 82, 3279 (1999).
24. Y.S. Han, J.B. Li, X.S. Ning, B. Chi, Journal of the American Ceramic Society, 87 (7), 1347 (2004).
25. K. Ullrich, S. Locmelis, M. Binnewies, K.D. Becker, Phase Transitions, 76 (1-2), 103 (2003).

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Яремій Іван Петрович – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Старко Ірина Юрїєвна – студентка 4 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

УДК 548.4

Т.Р. Татарчук, М.Р. Лясковська

Кристалохімічні параметри шпінельних твердих розчинів системи $ZnAl_2O_4 - CoAl_2O_4$

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Синтезовано зразки твердих розчинів загальної формули $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ (де $x = 0 - 2$ з кроком 0,2) гідрокарбонатним осадженням подвійних солей: цинкамонійного шеніту, алюмоамонійних та кобальтамонійного шеніту. Розраховано кристалохімічні параметри шпінельних твердих розчинів: період чарунки a , аніонний параметр u , відхилення від ідеальної структури δ , тетраедричні та октаедричні відстані α і β , об'єм V і густину елементарної чарунки, кути між хімічними зв'язками $\angle AOB$ і $\angle BOB$. Встановлено, що β не змінюється (0,1903), α змінюється в межах 0,19688-0,19596 нм; параметр елементарної чарунки змінюється від 0,81059 до 0,80921 нм; аніонний параметр, який показує відхилення від ідеальної структури, змінюється від 0,3903 до 0,3898 нм; δ змінюється в межах 0,0152-0,0148 нм, об'єм елементарної чарунки змінюється від 532,60 до 529,8 нм³; X-променева густина змінюється в межах 4,57-4,435 г/см³; кут тетраедричний катйон-оксиген-октаедричний катйон збільшується ($\angle AOB = 119,7^\circ - 119,85^\circ$), а кут октаедричний катйон-оксиген-октаедричний катйон зменшується ($\angle BOB = 97,3^\circ - 97,1^\circ$).

Ключові слова: цинк алюмінат, шпінель, співосадження, аніонний параметр.

T.R. Tatarchuk, M.R. Lyaskovska

Crystalchemical Parameters of Spinel Solid Solutions in the $ZnAl_2O_4 - CoAl_2O_4$ System

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The samples of solid solutions $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ (where $x = 0 - 2$ by step 0.2) was synthesized by co-precipitation method. Calculated crystal parameters of spinel solid solutions: cell parameter a , anion parameter u , the deviation from the ideal structure δ , tetrahedral and octahedral distances α and β , the volume V and density of the unit cell, the angles between chemical bonds AOB and the BOB. It is shown that β does not change (0,1903), α varies from 0,19688 - 0,19596 nm; unit cell parameter changes from 0,81059 to 0,80921 nm; anionic parameter that indicates the deviation from the ideal structure varies from 0,3903 to 0,3898 nm; δ varies 0,0152 - 0,0148 nm, the volume of the unit cell changes from 532,60 to 529,8 nm³; X-ray density varies from 4,57 - 4,435 g/cm³; angle tetrahedral cation-oxygen-octahedral cation increases ($AOB = 119,7^\circ - 119,85^\circ$), and the angle of the octahedral cation-oxygen-octahedral cation is decreases ($BOB = 97,3^\circ - 97,1^\circ$).

Key words: zinc aluminate, spinel, co-precipitation, anion parameter.

Стаття поступила до редакції 12.10.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

Кобальт(II) алюмінатна шпінель, $CoAl_2O_4$, яку ще називають *тенарова синь*, є одним із найпоширеніших неорганічних пігментів. Фізико-хімічні особливості $CoAl_2O_4$ (висока термічна і хімічна стабільність, висока стійкість до кислот, лугів, світла і різних атмосферних явищ) зумовили його широке застосування у різних галузях промисловості: виробництво кераміки, скла, пластмас,

фарб, паперу, гуми, кольорових телевізійних трубок тощо [1]. Синій колір блакитних кобальтвмісних неорганічних пігментів зумовлений розташованими у тетраедричних позиціях кубічної шпінельної структури катйонів Co^{2+} . Проте кобальт має низку недоліків, зокрема він дорогий та токсичний. Саме тому актуальними на сьогодні є дослідження, спрямовані на зниження вмісту кобальту у оксидних пігментах, що відобразиться не тільки на їх вартості, але й матиме екологічну

перспективу [2-10]. Але при цьому важливо зберегти колірні властивості отриманих пігментів.

Метою даного дослідження був синтез кобальтвмісних алюмінатів складу $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$) шляхом поступового введення катйонів кобальту(II) у кристалічну структуру шпінелі $ZnAl_2O_4$. Вибір матриці $ZnAl_2O_4$ зумовлений безпечністю, нетоксичністю, високою термічною та хімічною стабільністю, а також економічною доцільністю [11-15].

I. Система $ZnO - CoO - Al_2O_3$

У системі $ZnO - CoO$ існує твердий розчин кобальт(II) оксиду в цинк оксиді загальної формули $Zn_{1-x}Co_xO$ - *риманова зелень*, яка використовується у якості барвника (малі значення x , рис. 1а) [16]. При значеннях x , близьких до 1, колір стає рожевим, а структура сполуки вже є твердим розчином цинк оксиду в кобальт(II) оксиді (рис. 1б). Оскільки ці сполуки мають різну кристалічну структуру, неперервний ряд твердих розчинів не утворюється, і при значеннях x , близьких до 0,5, існує суміш твердих розчинів на основі оксидів цинку та кобальту (II).

За умови що домішку x вносять не у оксид, а вже в шпінельну структуру цинк алюмінату, матимемо твердий розчин кобальт алюмінату в цинк алюмінаті, де атоми Кобальту(II) заміщують тетраедрично оточені атоми Цинку у шпінелі (рис. 2) [16].

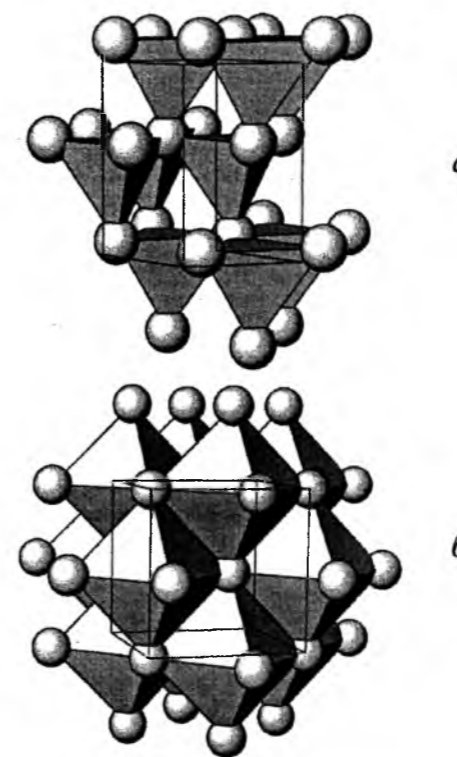


Рис. 1. Кристалічні структури ZnO (а) і CoO (б) (йони Цинку розміщені у центрах тетраедрів (а), Кобальту(II) – октаедрів (б), утворених атомами Оксигену).

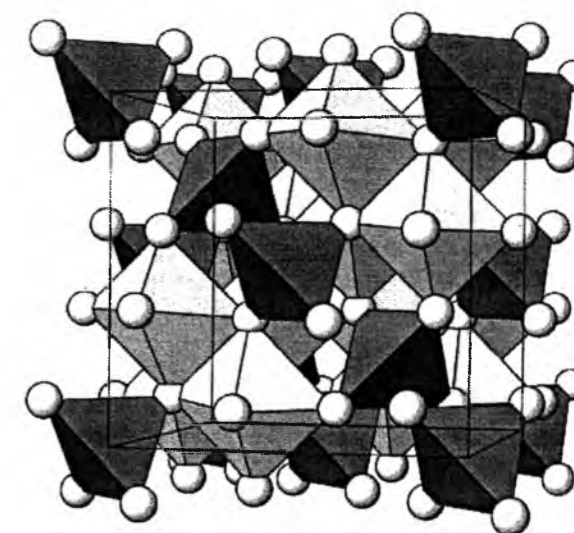
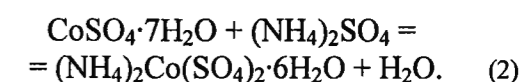
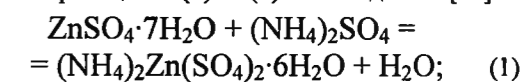


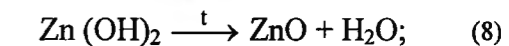
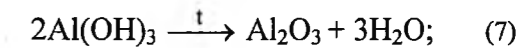
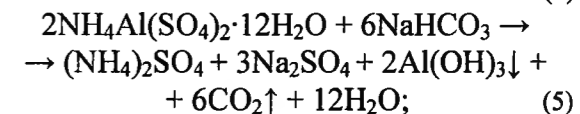
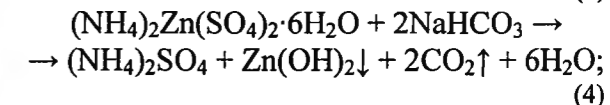
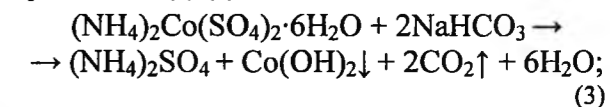
Рис. 2. Кристалічна структура шпінелі $Me^{+2}Me^{+3}O_4$ (атоми Me^{+2} (Zn^{2+} , Co^{2+}) знаходяться у центрах тетраедрів, Me^{+3} (Al^{3+}) – у центрах октаедрів, утворених атомами Оксигену).

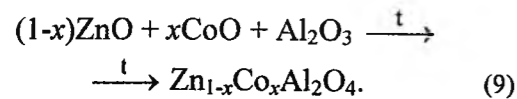
II. Експериментальна частина

Синтез твердих розчинів складу $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$) здійснено методом гідрокарбонатного осадження із алюмоамонійних галунів, кобальтового $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ та цинкового $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ шенітів, які отримували за реакціями (1) та (2) за методикою [16]:



Хімічну гомогенізацію проводили методом гідрокарбонатного осадження за допомогою $NaHCO_3$. Отримані гідроксиди промивали до повного видалення йонів CO_3^{2-} та SO_4^{2-} (негативна проба на барій нітрат), висушували та спікали в муфельній печі за температури 1223 K на протязі 4 год. Згадані хімічні процеси описують хімічними рівняннями (3)-(9):





Для характеристики кристалічної структури отриманих твердих розчинів $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ проведено розрахунок наступних кристалохімічних параметрів: елементарної чарунки (a); аніонного (u); тетраедричних і октаедричних відстаней (α і β відповідно); кутів хімічного зв'язку ($\angle \text{AOB}$ і $\angle \text{BOB}$); об'єму елементарної чарунки (V); X-променевої густини (ρ_{XRD}) тощо.

Величини a та β розраховують у відповідності до методики розрахунку йонно-атомних відстаней з урахуванням координації катyonів та аніонів [17] за рівняннями (10) – (11):

$$\alpha = \frac{\sum n_i \alpha_i}{\sum n_i}; \quad (10)$$

$$\beta = \frac{\sum n_i \beta_i}{\sum n_i}; \quad (11)$$

де n_i – мольна частка i -того катyonу в тетра- чи октапозиції;

α_i і β_i – йонно-атомні відстані i -того катyonу;

$\sum n_i=1$ для тетраедричних позицій шпінелі;

$\sum n_i=2$ для октаедричних позицій шпінелі.

Параметр елементарної чарунки шпінельних зразків розраховують за формулою (12):

$$a = 1,5396\alpha + 2,6667\beta. \quad (12)$$

Аніонний параметр u розраховують за формулою (13):

$$u = \frac{\alpha}{a\sqrt{3}} + 0,25. \quad (13)$$

Для реальної структури вноситься поправка δ :

$$u = \frac{3}{8} + \delta, \quad (14)$$

Об'єм елементарної кубічної чарунки зразків розраховували за формулою (15):

$$V = a^3. \quad (15)$$

X-променевою густину [$\text{кг}/\text{м}^3$] розраховували за формулою:

$$\rho_{\text{XRD}} = \frac{Z \cdot M}{N_a \cdot a^3}, \quad (16)$$

де Z – число формульних одиниць (для оксидних сполук з кубічною шпінельною структурою $Z=8$);

M – молекулярна маса зразка, $\text{кг}/\text{моль}$;

N_a – стала Авогадро, $6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$;

a – параметр чарунки, нм .

Кути між хімічними зв'язками AOB і BOB , де A – йон у тетраедричній позиції; B – йон в октаедричній позиції; O – Оксиген, обчислювали за формулами (17) – (18):

$$\angle \text{AOB} = -355,6452 \cdot u + 258,4879; \quad (17)$$

$$\angle \text{BOB} = 482,2581 \cdot u - 90,8952. \quad (18)$$

III. Результати та обговорення

Методом гідрогенкарбонатного осадження синтезовано 6 зразків складу $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0 - 1$, з кроком 0,2), хімічний склад яких та кристалохімічний розподіл катyonів у шпінельній структурі наведено у табл. 1.

Залежність розрахованих кристалохімічних параметрів системи $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ від хімічного складу синтезованих шпінельних пігментів наведено на рис. 3-7.

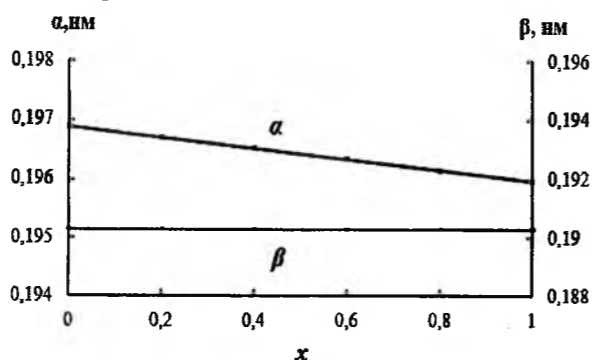


Рис. 3. Тетраедричні (α) та октаедричні (β) йонно-атомні відстані шпінелей залежно від вмісту Co^{2+} .

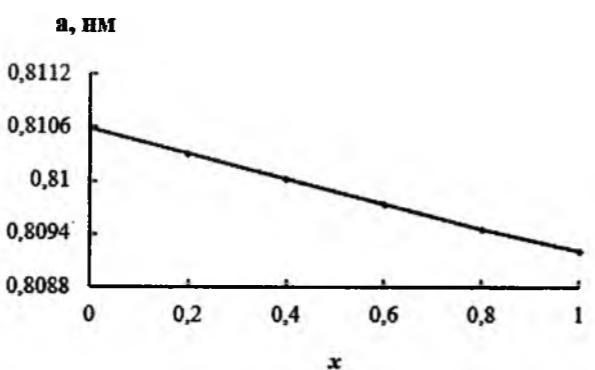


Рис. 4. Залежність параметру елементарної чарунки від вмісту Co^{2+} .

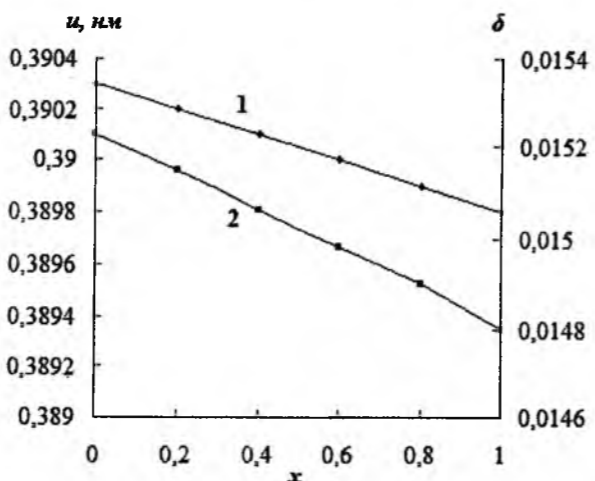


Рис. 5. Залежність аніонного параметру (u) та відхилення (δ) від хімічного складу твердого розчину $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$: 1 – u ; 2 – δ .

Кристалохімічний розподіл йонів у твердих шпінельних розчинах $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

Вміст Co^{2+} , x	Молекулярна формула зразка	Теоретичний розподіл катyonів
0,0	ZnAl_2O_4	$(\text{Zn}^{+2})_A [\text{Al}^{+3}]_B (\text{O}^{-2})_O$
0,2	$\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$	$(\text{Zn}_{0,8}^{+2}\text{Co}_{0,2}^{+2})_A [\text{Al}^{+3}]_B (\text{O}^{-2})_O$
0,4	$\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$	$(\text{Zn}_{0,6}^{+2}\text{Co}_{0,4}^{+2})_A [\text{Al}^{+3}]_B (\text{O}^{-2})_O$
0,6	$\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$	$(\text{Zn}_{0,4}^{+2}\text{Co}_{0,6}^{+2})_A [\text{Al}^{+3}]_B (\text{O}^{-2})_O$
0,8	$\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$	$(\text{Zn}_{0,2}^{+2}\text{Co}_{0,8}^{+2})_A [\text{Al}^{+3}]_B (\text{O}^{-2})_O$
1,0	CoAl_2O_4	$(\text{Co}^{+2})_A [\text{Al}^{+3}]_B (\text{O}^{-2})_O$

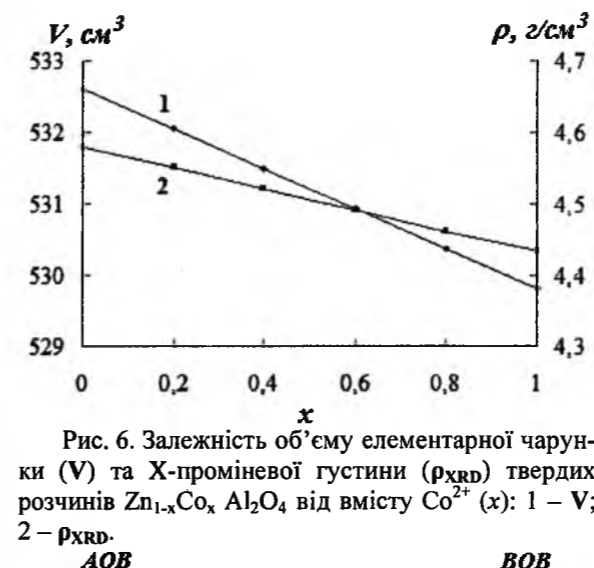


Рис. 6. Залежність об'єму елементарної чарунки (V) та X-променевої густини (ρ_{XRD}) твердих розчинів $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ від вмісту Co^{2+} (x): 1 – V ; 2 – ρ_{XRD} .

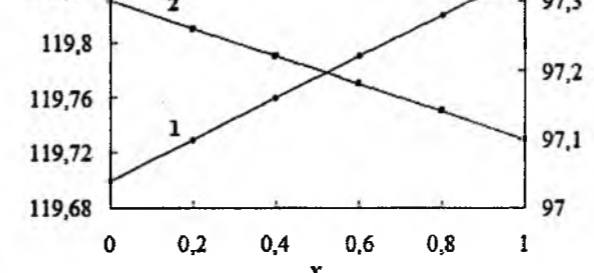


Рис. 7. Кути між хімічними зв'язками в шпінельних твердих розчинах (A – тетраедричний катyon, B – октаедричний катyon, O – Оксиген): 1 – $\angle \text{AOB}$; 2 – $\angle \text{BOB}$.

З рис. 3 видно, що тетраедрична відстань α зменшується від зростання вмісту Co^{2+} , оскільки відбувається заміщення тетраедричних йонів Zn^{2+} ($r=0,074 \text{ нм}$) йонами кобальту(II) меншого розміру ($r=0,072 \text{ нм}$). Октаедрична відстань β не змінюється (рис. 3).

Параметр a зменшується лінійно зі збільшенням вмісту Co^{2+} (у межах від 0,81059 до 0,80921 нм)

(рис. 4). Аналізуючи ці дані, можна зробити висновок, що параметр елементарної чарунки, головним чином, залежить від тетраедричної відстані.

Зі збільшенням кількості йону Co^{2+} у структурі цинк алюмінату аніонний параметр u , так як і δ , зменшується; u змінюється в межах 0,3903-0,3898 нм, а δ змінюється в межах 0,0152-0,0148 нм (рис. 5).

Об'єм кубічної елементарної чарунки шпінелей змінюється в межах 0,5326-0,5298 нм^3 . X-промінева густина синтезованих зразків зменшується зі збільшенням вмісту Co^{2+} (ρ_{XRD} змінюється в межах 4570-4435 $\text{кг}/\text{м}^3$) (рис. 6).

З рис. 7 видно, що із зміною хімічного складу алюмінієвих при збільшенні вмісту йонів кобальту(II) кут тетраедричний катyon-Оксиген-октаедричний катyon збільшується ($\angle \text{AOB} = 119,7^\circ - 119,85^\circ$), а кут октаедричний катyon-Оксиген-октаедричний катyon – зменшується ($\angle \text{BOB} = 97,3^\circ - 97,1^\circ$). Це впливає не тільки на оптичні, але й на хімічні властивості алюмінієвих, зокрема їх реакційну здатність та каталітичну активність.

Висновки

1. Методом гідрогенкарбонатного співосадження отримано серію шпінельних алюмінієвих загального складу $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ (де $x=0-1$ з кроком 0,2).

2. Кристалохімічні параметри системи $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ розраховано за методом Пуа із врахуванням йонно-атомних відстаней катyonів у оксидних шпінелях у залежності від їх координаційного числа (4 або 6).

3. Отримано значення параметра чарунки (a), тетра- (α) та октаедричних (β) відстаней, аніонного параметру (u), розраховано об'єм (V) і густину (ρ) елементарної чарунки, а також кути між хімічними зв'язками AOB , BOB для твердих розчинів кобальт-цинкових алюмінієвих.

4. Наведені кристалохімічні параметри є важливими для прогнозування хімічних, електричних та оптичних властивостей у системі $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$.

Література

1. G. Bauxaum, Industrial inorganic pigments (VCH, Weinheim, Germany, 1993).
2. W. Li, J. Li, J. Guo, Journal of the European Ceramic Society, 23, 2289 (2003).
3. P. Thormhlen, E. Fridell, N. Cruise, M. Skoglundh, A. Palmqvist, Environmental 31 (1), 12 (2001).
4. D.M.A. Melo, J.D. Cunha, J.D.G. Fernandes, M.I. Bernardi, M.A.F. Melo, A.E. Martinelli, Material Research Bulletin, 38 (1559), 64 (2003).
5. D. Visinescu, C. Paraschiv, A. Ianculescu, B. Jurca, Bogdan Vasile, O. Carp, Original Research Article Dyes and Pigments, 87 (2), 125 (2010).
6. X. Wei, D. Chen, Materials Letters, 60 (6), 823 (2006).
7. M. Zawadzki, Solid State Sciences, 8 (1), 14 (2006).
8. C.-C. Yang, S.-Y. Chen, S.-Y. Cheng, Powder Technology, 148 (1), 3 (2004).
9. S. Menon, B. Dhabekar, E.A. Raja, S.P. More, T.K. Gundu Rao, R.K. Kher, Journal of Luminescence, 128 (10), 1673 (2008).
10. M. Zawadzki, W. Staszak, F.E. López-Suárez, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, Applied Catalysis A: General, 371 (1-2), 92 (2009).
11. N.J. van der Laag, M.D. Snel, P.C.M.M. Magusin, G. de With, Journal of the European Ceramic Society, 24 (8), 2417 (2004).
12. M. Valenzuela, J.-P. Jacobs, P. Bosch, S. Reijne, B. Zapata, H. Brongersma, Applied Catalysis A: General, 148 (2), 315 (1997).
13. R.K. Sharma, R. Ghose, Ceramics International, 40 (2), 3209 (2014).
14. F.M. Stringhini, E.L. Foletto, D. Sallet, D.A. Bertuol, O. Chiavone-Filho, C.A. Oller do Nascimento, Journal of Alloys and Compounds, 588, 305 (2014).
15. D. Visinescu, C. Paraschiv, A. Ianculescu, B. Jurca, B. Vasile, O. Carp, Dyes and Pigments, 87 (2), 125 (2010).
16. Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносков, Начала химического эксперимента (Москва, 2007).
17. С.С. Лисняк, М.П. Матківський, І.Й. Перкатюк, Укр. хим. журн., 69 (8), 88 (2003).

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Лясковська Марія Романівна – студентка 4 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

УДК 548.736.4

А.О. Стецьків¹, В.В. Павлюк²Синтез і кристалічна структура $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$

¹Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна
²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, 79005, Україна

Методом монокристалу досліджено кристалічну структуру тетравної фази $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$ (структурний тип La_3Al_{11} , просторова група $Immm$, символ Пірсона $oI28$) за допомогою дифрактометру XCALIBUR (MoK_{α} -випромінювання). Структуру визначено прямими методами з використанням комплексу програм SHELX-97. Уточнення кристалічної структури досліджуваної сполуки показало, що вона є ізоструктурною до структурного типу La_3Al_{11} , де атоми Tm1 та Tm2 займають положення 4(i) та 2(a) відповідно, а атоми Sn2 займають положення 2(d). Кристаліграфічне положення 8(l) зайнято атомами Sn1 та статистичною сумішшю атомів Co1 і Li1, а в положенні 4(h) знаходиться статистична суміш атомів Co2 і Li2. У структурі даної сполуки атоми стануму та статистичних сумішей атомів кобальту і літію утворюють сітку із центрованих гексагональних та пентагональних призм, які заповнені атомами тулію.

Ключові слова: рідкісноземельні метали, інтерметалічні сполуки, синтез, X-проміневий аналіз, кристалічна структура, багатогранник.

А.О. Stetskiv¹, V.V. Pavlyuk²Synthesis and Crystal Structure of the $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$

¹Ivano-Frankivsk National Medical University,
2, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine
²Ivan Franko Lviv National University,
6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine

The crystal structure of the quaternary phase $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$ ($a=4.2723(1)$, $b=9.5942(4)$, $c=12.2703(5)$ Å), which belongs to the La_3Al_{11} structure type (space group $Immm$, Pearson symbol $oI28$), was investigated by single crystal method using single crystal diffractometer XCALIBUR (MoK_{α} -radiation). This structure was resolved by means direct method. Atomic and thermal displacement parameters are refined by SHELX-97. The results of calculation and refinement of the crystal structure of compound $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$ shown, that it is isostructural to the structural type La_3Al_{11} , where Tm1 and Tm2 atoms occupying positions 4(i) and 2(a), and the atoms Sn2 – 2(d). In such a model structure 8(l) crystallographic position busy by atoms Sn1 and statistically distributed atoms Co1 and Li1, in position 4(h) is a statistically distributed statistically distributed atoms Co2 and Li2. The coordination polyhedra thulium atoms in this structure – 16- and 17- pseudo-Frank-Kasper polyhedron. One of the Sn atom is enclosed in cuboctahedron, the second of the Sn atom including a statistically distributed atoms of Co and Li is surrounded by 12 neighbors of the atoms in the form of a distorted cuboctahedron. At the same time surrounded by other statistically distributed atoms of Co and Li is bicapped tetragonal antiprism. An interatomic distance are taking permissible importance for intermetallic compounds.

Key words: rare-earth metals, intermetallic compounds, synthesis, X-ray analysis, the crystal structure, polyhedra.

Стаття постуила до редакції 10.11.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

Інтерметалічні сполуки, які мають у своєму складі рідкісноземельні первні та перехідні метали, викликають значний інтерес у дослідників через цілу низку їх корисних властивостей (нако-

пичувачі водню, металогідридні джерела струму, різноманітні магнітні матеріали).

З літературних джерел інформації відомо про існування тернарних сполук у системах R-T-Sn, де R – рідкісноземельний метал, T – перехідний метал [1, 2]. У ході систематичного дослідження фа-

зових рівноваг у системі Tm-Co-Li-Sn було виявлено існування тетравної фази із структурою типу $\text{La}_3\text{Al}_{11}$.

Структурний тип $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ характеризується 28-ма атомами в елементарній чарунці. Утворення сполук із цієї структурою є типовим для R_3Al_{11} і R_3Zn_{11} [3] подвійних інтерметалідів і для потрійних сполук у наступних системах: R-Ag-Al, R-Cu-Al [4], R-T-Ga (де T = Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir) [5], Yb-Zn-Al [6], R-Zn-Ga [7].

Метою даної роботи є визначення кристалографічних параметрів отриманої тетравної сполуки $\text{Tm}_6\text{Li}_{0,56}\text{Co}_{11,44}\text{Sn}_{10}$.

I. Експериментальна частина

Стопи виготовляли методом тигельного синтезу, використовуючи метали наступної чистоти: тулій – 0,9999, літій – 0,999, кобальт – 0,999, олово – 0,9999 масових часток основного компоненту. Порошки чистих металів у стехіометричному співвідношенні $\text{Tm}_{21}\text{Li}_2\text{Co}_{41}\text{Sn}_{36}$ були спресовані в гранули, укладені в танталовий тигель і поміщені в піч з термопарою. Швидкість нагріву від кімнатної температури до 670 K складало 5 K/хв. За цієї температури стоп був витриманий протягом 2 діб, а потім температура була збільшена з 670 до 1070 K протягом 10 год. Тоді стоп, відпалений за температури 670 K протягом 120 год., повільно охолодили до кімнатної температури.

Після топлення та процедури відпалу, загальна втрата ваги складала менше 2%. Фазовий аналіз проводили, використовуючи дифрактограми зразків, отриманих на порошковому дифрактометрі URD-6 (CuK_α -випромінювання).

Монокристал пластинчастої форми відібрали із подрібненого зразку шляхом механічної фрагментації. Дослідження методами Лаве та Вейсена підтвердили належність їх структур до орторомбічної сингонії. Масив X-проміневих дифракційних даних отримали за кімнатної температури на автоматичному монокристалічному дифрактометрі XCALIBUR (MoK_α -випромінювання, графітовий монохроматор, ω – метод сканування). Структуру визначили прямими методами в просторовій групі $Immm$ з використанням комплексу програм SHELX-97 [8].

II. Результати та обговорення

Результати розрахунків та уточнення кристалічної структури сполуки $\text{Tm}_6\text{Li}_{0,56}\text{Co}_{11,44}\text{Sn}_{10}$ засвідчили, що вона є ізоструктурною до структурного типу $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, де атоми TM1 та TM2 займають положення 4(i) та 2(a) відповідно, а атоми Sn2 займають положення 2(d). У такій моделі структури кристалографічне положення 8(l) зайнято атомами SN1 та статистичною сумішшю атомів CO1 і LI1, а в положенні 4(h) знаходиться статистична суміш атомів CO2 і LI2.

Умови експерименту та результати уточнення структури сполуки приведено у табл. 1.

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі досліджуваного інтерметаліду наведені в табл. 2.

Анізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі $\text{Tm}_6\text{Li}_{0,56}\text{Co}_{11,44}\text{Sn}_{10}$ приведені в табл. 3.

Таблиця 1

Характеристики експерименту і результати уточнення методом монокристалу

Емпірична формула	$\text{Tm}_6\text{Li}_{0,56}\text{Co}_{11,44}\text{Sn}_{10}$
Структурний тип	$\text{La}_3\text{Al}_{11}$
Молярна маса (г/моль)	2878,79
Симетрія	Орторомбічна
Просторова група	$Immm (71)$
Символ Пірсона, Z	$\alpha I28$
Розміри кристалу (mm^3)	$0,07 \times 0,04 \times 0,02$
Параметри чарунки:	
a, нм	0,42723(1)
b, нм	0,95942(4)
c, нм	1,22703(55)
V, nm^3	0,50295(3)
Розрах. густина ($D_{\text{розра}}, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$)	9,50402
Тип сканування	ω
Межі θ при зйомці кристалу (...°)	2,73 – 28,05
Межі h k l	$-5 \leq h \leq 5; -12 \leq k \leq 12; -10 \leq l \leq 15$
Загальна кількість рефлексів	3296
Незалежні рефлекси	355 ($R_{\text{int}} = 0,062$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	270 ($R_{\text{sigma}} = 0,042$)
Чинник добротності, S	1,118
R чинники [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,056$ $wR_2 = 0,086$
R чинники (всі h k l)	$R_1 = 0,081$ $wR_2 = 0,107$
Найбільша залишкова електронна густина	$2,08 \cdot 10^{-3} \text{ е/нм}^3$
Найменша залишкова електронна густина	$-1,87 \cdot 10^{-3} \text{ е/нм}^3$

Таблиця 2

Атомні координати та параметри теплового коливання атомів для $\text{Tm}_6\text{Li}_{0,56}\text{Co}_{11,44}\text{Sn}_{10}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}, 10^{-4} \text{ нм}^2$
TM1	4i	0	0	0,31601	2,0(1)
TM2	2a	0	0	0	2,3(2)
SN1	8l	0	0,34376	0,32272	2,0(1)
SN2	2d	1/2	0	1/2	2,0(1)
CO1	8l	0	0,27331	0,10889	1,8(2)
LI1	8l	0	0,27331	0,10889	1,8(2)
CO2	4h	0	0,19875	1/2	2,2(3)
LI2	4h	0	0,19875	1/2	2,2(3)

Таблиця 3

Анізотропні параметри зміщення атомів для $\text{Tm}_6\text{Li}_{0,56}\text{Co}_{11,44}\text{Sn}_{10}$

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
TM1	0,022(2)	0,019(1)	0,019(2)	0,00000	0,00000	0,00000
TM2	0,028(2)	0,018(2)	0,024(2)	0,00000	0,00000	0,00000
SN1	0,021(1)	0,014(2)	0,024(2)	0,00000	0,00000	0,002(9)
SN2	0,026(3)	0,014(3)	0,021(3)	0,00000	0,00000	0,00000

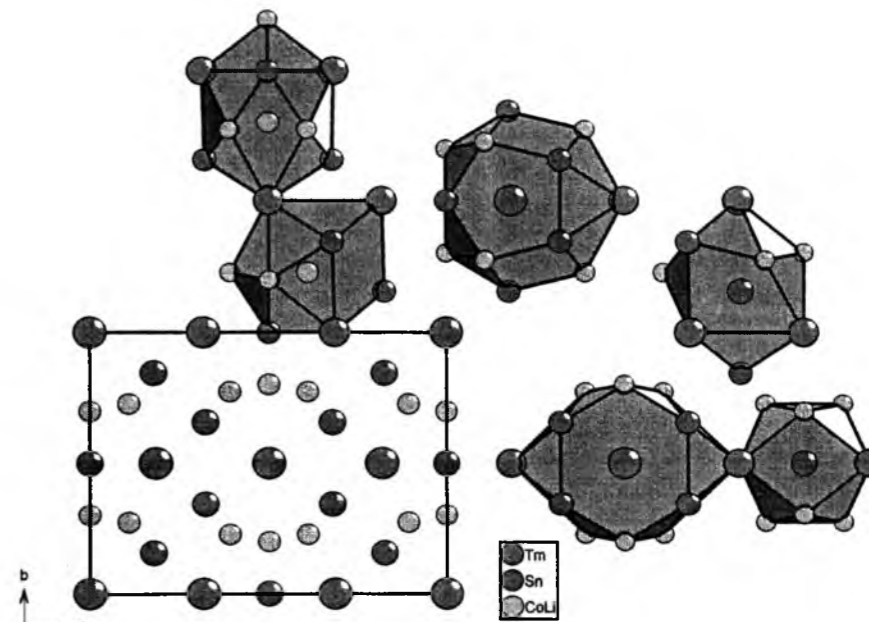
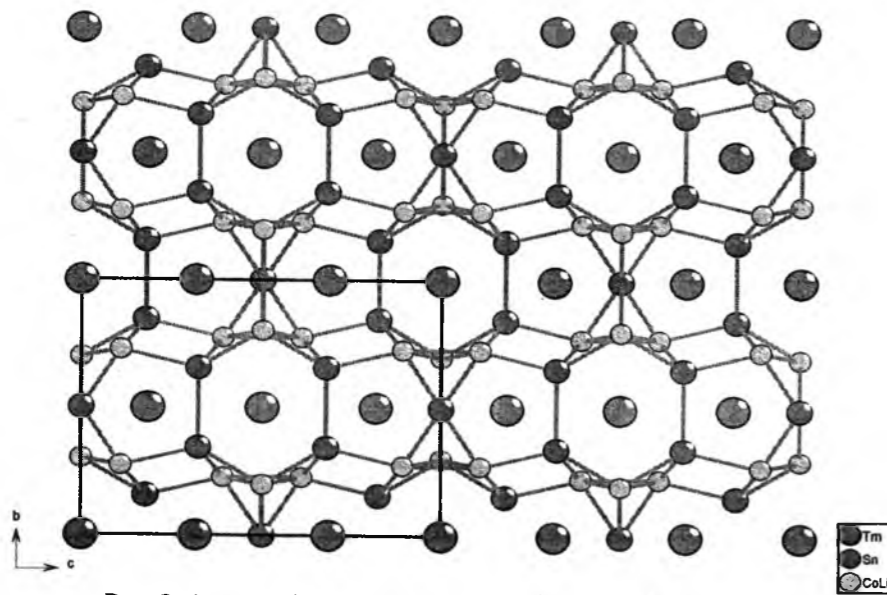


Рис. 1. Елементарна чарунка структури сполуки $\text{Tm}_6\text{Li}_{0,56}\text{Co}_{11,44}\text{Sn}_{10}$ та координаційні багатогранники атомів.

Елементарна чарунка структури та координаційні багатогранники атомів приведені на рис. 1. Число сусідніх атомів добре корелюється з розмірами центральних атомів. Найбільші за розмірами атоми Tm укладені в 17- та 18-вершинники, які є псевдо-поліедрами Франка-Каспера. Один атом Sn укладений в кубооктаедр з КЧ = 13, другий атом Sn разом із статистичною сумішшю Co та Li знаходиться в оточенні 12 атомів сусідів у формі

спотвореного кубооктаедру (КЧ=12). У той же час оточення іншої статистичної суміші з атомів Co та Li є двошарковою тетрагональною антипризмою (КЧ = 8+2).

У структурі дослідженої сполуки атоми стану та статистичних сумішей кобальту і літію утворюють сітку із центрованих гексагональних та пентагональних призм, які заповнені атомами тулію, як це показано на рис. 2.

Рис. 2. Атомна сітка в структурі сполуки $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$.

Висновки

1. Методом монокристалу визначено кристалічну структуру тетравної сполуки $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$, яка належить до структурного типу La_3Al_{11} (параметри чарунки $a=0,42723(1)$, $b=0,95942(4)$, $c=0,122703(5)$ нм).

2. Встановлено, що атоми стануму та статистичних сумішей кобальту і літію утворюють сітку

із центрованих гексагональних та пентагональних призм, які заповнені атомами тулію.

3. Виявлено, що атоми Tm укладені в 17- та 18-вершинники, які є псевдо-поліедрами Франка-Каспера. Один атом Sn укладений в кубооктаедр, другий атом Sn разом із статистичною сумішшю Co та Li знаходиться в оточенні 12 атомів сусідів у формі спотвореного кубооктаедру. Інша статистична суміш з атомів Co та Li є двошарковою тетрагональною антипризмою.

Література

1. M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques, J. Less-Common Met., 160, 197 (1990).
2. В.В. Павлюк, О.И. Бодак, В.К. Печарский, Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 25 (7), 1145 (1989).
3. G. Bruzzone, M.L. Fornazini, R. Merlo, J. Less-Common Metals, 22 (3), 253 (1970).
4. В.М. Стел'махович, Р.В. Гуменюк, Ю.В. Коз'ма, J. Alloys Compd., 307, 218 (2000).
5. Yu.N. Grin, M. Ellner, K. Hiebl, P. Rogl, O.M. Sichevich, O.R. Myakush, J. Solid State Chemistry, 105, 399 (1993).
6. M.L. Fornasini, P. Manfrinetti, D. Mazzone, Acta Cryst., A61, 369 (2005).
7. І. Гайдук, М. Чихрій, Б. Стельмахович, Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хімічна, 52, 100 (2011).
8. G.M. Sheldrick, SHELXL-97. Program for crystal structure refinement (University of Göttingen, Germany, 1997).

Стецьків Андрій Остапович – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії фармацевтичного факультету.

Павлюк Володимир Васильович – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії.

ТОКСИКОЛОГІЧНА ХІМІЯ

УДК 543.552.054.1-0,34:615.9

О.Ю. Купчик

Визначення деяких важких металів у волоссі людини методом інверсійної вольтамперометрії

Чернігівський національний педагогічний університет імені Т.Г. Шевченка,
вул. Гетьмана Полуботка, 53, м. Чернігів, 14013, Україна

Стаття присвячена актуальній проблемі сьогодення – мікропервеному аналізу біосередовищ населення, який відображає сумарне надходження важких металів з усіх природних і антропогенних джерел, а також продуктів харчування. Розглянуто вплив токсичних первнів на організм людини. Вміст Цинку, Кадмію, Плюмбуму і Купруму у волоссі мешканців м. Чернігова визначали за допомогою інверсійної вольтамперометрії. Пробопідготовка зразків була виконана окиснювальною мінералізацією волосся у нітратній кислоті. Встановлено, що середній вміст важких металів у волоссі людей різних вікових груп і статевої приналежності знаходиться у межах норми. Виключення складає вміст Плюмбуму в чоловіків – перевищення норми практично в 1,5 рази.

Ключові слова: важкі метали, волосся, інверсійна вольтамперометрія.

O.Yu. Kupchyk

Determination of Some Heavy Metals in Human Hair by Stripping Voltamperometry

Chernigiv National Pedagogical University named by T.G. Shevchenko,
53, Hetmana Polubotka Str., Chernigiv, 14013, Ukraine

The article is devoted to the actual problem of today – the microelement analysis of biological media of population, which reflects the total intake of heavy metals all their natural and anthropogenic sources, as well as food. The influences of toxic elements on the human body were considered. A content of zinc, cadmium, lead and copper in hair residents of Chernigov was determined by inversion voltamperometry. A sample preparation specimen was performed of oxidative mineralization of hair in nitrate acid. It was established that the average content of heavy metals in the hair of people of different age groups and sex are in the normal range. The lead content of men is exception – almost 1.5 times above the norm.

Key words: heavy metals, hair, inversion voltamperometry.

Стаття постуила до редакції 14.11.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

Серед різноманіття несприятливих чинників місця існування, що формують ризик здоров'ю населення, вагому частину складають хімічні забруднювачі, зокрема сполуки важких металів (ВМ). Важкі метали відносяться до пріоритетних забруднюючих речовин, спостереження за якими обов'язкові в усіх середовищах. Поширеність ВМ у довкіллі у зв'язку з їх несприятливим впливом на організм людини є актуальною екологічною проблемою. Однією з важливих ознак, завдяки

якій їх відносять до пріоритетних забруднювачів довкілля, є здатність проникати в життєвоважливі органи та системи і накопичуватися в організмі людини [1].

Для оцінки рівня вмісту мікропервнів в організмі разом з такими діагностичними біосубстратами, як кров, лімфа, урина, спинномозкова рідина, шлунковий сік, високу достовірну інформативність має волосся. Для волосся характерна фіксована динаміка зростання (0,2-0,5 мм у день). Мікропервні, що потрапили у волосся під час зростання, не видаляються з них надалі [2].

З точки зору хіміка-аналітика, волосся є легкодоступним біологічним матеріалом, збір їх простий, безболісний, воно може тривало зберігатися і бути придатним для масових скринінгових досліджень, більш висока концентрація мікропервнів у порівнянні з іншими біооб'єктами [3].

Дослідження мікропервнів у волоссі дає можливість виявити наявність патологічних процесів на предклінічній стадії, що дозволяє внести відповідне коригування у профілактику захворювання і виявити хронічні отруєння ВМ [2].

Мікропервний дисбаланс не просто супроводжує, але й ініціює захворювання, міняє фармакокінетику, фармакодинамічну відповіді на лікарську дію. Хронічний дисбаланс веде до серйозних відхилень в обміні білків, жирів, вуглеводів, вітамінів і виробленні ферментів, послабленні імунітету, збою ендокринної і нервової систем, викликає психоневрологічні розлади, онкозахворювання, запальні ураження органів і тканин.

Для отримання об'єктивної інформації про концентрацію важких металів використовують різні сучасні методи аналітичної хімії, зокрема електрохімічні. Найбільш випробуваними методами аналізу волосся є атомно-абсорбційний і Х-промінево-флуоресцентний методи, а також вольтамперометрія [4]. Найбільш достовірним і точним із них є метод інверсійної вольтамперометрії, що дозволяє визначати Zn, Cu, Pb, Cd в одній пробі під час спільної присутності.

Метою роботи було визначення кількості мікропервнів (Zn, Cu, Pb, Cd) у волоссі населення, що мешкає тривалий час на території м. Чернігова, методом інверсійної вольтамперометрії.

I. Експериментальна частина

Методика дослідження полягала в наступному. У дослідження були запрошені 15 дітей (вихованці ДНЗ) у віці 5-7 років. Вибірка складалася з дітей, батьки яких погодилися на участь в експерименті. Це відносно здорові діти, що знаходилися в порівнянних умовах харчування, виховання і медичного обслуговування. Були запрошені також 15 представників жіночої і стільки ж представників чоловічої статі у віці 35-50 років, що погодилися взяти участь у дослідженні. Для них відбір волосся проводився в перукарнях міста.

Волосся (приблизно 0,5 г) зрізувалося з потиличної частини голови у коренів у декількох місцях. Під час проведення аналізу волосся необхідно було позбавити від домішок, які могли бути присутніми внаслідок виділення поту, обробки волосся шампунем, бальзамом тощо.

На сьогодні запропоновано більше 15 методів промивання, підготовленого для аналізу волосся [4]. Перед проведенням дослідження волосся ретельно промивали ацетоном, потім двічі дистильованою водою і сушили на фільтрувальному папері, а потім зважували. Зразки підлягали пробопідго-

товці шляхом «мокрого» озолення з добавками з метою розкладання органічної складової матриці і переходу сполук визначуваних первнів у розчин в електрохімічно активних формах. Суше зважене волосся обробляли концентрованою нітратною кислотою, 30%-вим розчином пероксиду водню і випаровували впродовж 60-70 хв. за температури 423-623 К. Пробу озолляли за температури 723 К впродовж 30 хв. Для цього використали програмовану піч ПДП-Lab. Операцію додавання нітратної кислоти, пероксиду водню, випарювання і озолення повторювали тричі. Сухий залишок розчиняли в 1 см³ метанової кислоти і розбавляли бідистилятом до 10 см³. У кварцову електрохімічну склянку додавали 10 см³ дистильованої води, 0,2 см³ метанової кислоти і аліквоту пробі об'ємом 0,5 см³.

Вміст важких металів визначали на аналізаторі вольтамперометричному ТА-Lab у триелектродній електрохімічній чарунці. В якості індикаторного електроду використали амальгамовий електрод. В якості електроду порівняння і допоміжного електроду використали хлорсрібний електрод, заповнений розчином 1 М калій хлориду.

Аналіз проводили на фоновому електроліті, що містив 200 мкл концентрованої метанової кислоти (х.ч.), за наступних умов:

- електрохімічне очищення індикаторного електроду за потенціалом +0,050 В впродовж 15 с;
- накопичення металів на поверхні індикаторного електроду за потенціалом - 1,500 В впродовж 30 с;
- «заспокоєння» розчину за потенціалом - 1,300 В впродовж 5 с;
- анодне окиснення металу при лінійній розгортці потенціалу із швидкістю 80 мВ/с.

Відносна похибка такого аналізу не перевищує 7%. Пробу кожного зразка волосся аналізували в трьох паралельних дослідах. Визначення металів проводили методом добавок з використанням стандартних розчинів, що містять по 1 мг/л або 10 мг/л кожного з визначуваних металів, які були приготовані на основі державних стандартних зразків (ДСЗ) і бідистиляту. Розрахунок концентрації металів виконували за допомогою спеціалізованої комп'ютерної програми ТА-Lab (версія 3.6.10).

Результати обробляли методом математичної статистики за відомою методикою: розраховували середнє арифметичне значення та інтервальне значення з довірчою ймовірністю 95% (рівнем значущості 5%).

II. Результати та обговорення

На рис. 1 і 2 представлені типові приклади вольтамперних кривих фону (1), пробі волосся без добавки (2) і з добавкою (3) аналізованого металу, отримані для волосся.

З рис. 1 і 2 видно, що на вольтамперних кривих розчину фону в інтервалі потенціалів від

-1200 мВ до +100 мВ відсутні піки струму окиснення (крива 1). Це свідчить про чистоту фонового електроліту, а саме про відсутність у ньому Zn, Cu, Pb, Cd, оскільки в умовах реєстрації вольтамперної кривої можливе анодне розчинення раніше сконцентрованих на індикаторному електроді тільки цих металів. На вольтамперних кривих пробі волосся № 2 (рис. 1) є три максимуми струму - при потенціалах -900, -320 і -50 мВ, які відповідають процесам анодного окиснення Zn, Cu, Pb відповідно. Кадмій в аналізованому середовищі не виявлений (пік струму окиснення кадмію відсутній). При введенні в розчин пробі добавок стандартного розчину на вольтамперних кривих піки струму окиснення Pb, Zn, Cu, зростають пропорційно збільшенню концентрації цих металів. При введенні йонів кадмію з'являється пік струму окиснення кадмію при потенціалі -550 мВ (крива 3).

На вольтамперних кривих пробі волосся № 3 (рис. 2) є чотири максимуми струму - при потенціалах -900, -550, -320 і -50 мВ, які відповідають процесам анодного окиснення Zn, Cu, Pb, Cd відповідно. При введенні добавки стандартних розчинів Zn, Cd, Pb і Cu максимумами струму окиснення зростають.

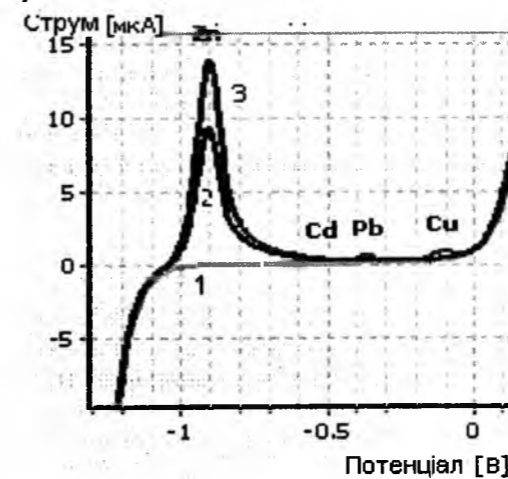


Рис. 1. Вольтамперограми волосся проба № 2.

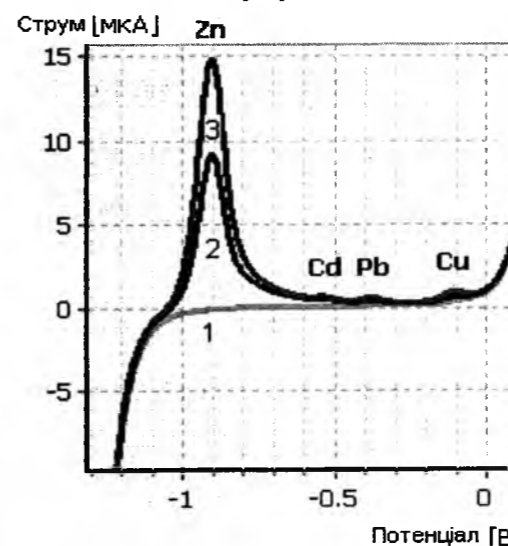


Рис. 2. Вольтамперограми волосся проба № 3.

Аналогічні вольтамперні криві зареєстровані для інших зразків волосся, що вивчали.

За різницею вольтамперних кривих пробі з добавкою, пробі і фоновому електроліту розрахований середній вміст ВМ у волоссі людини. Результати визначення середнього вмісту Zn, Cd, Pb і Cu приведені в табл. 1.

Як видно з табл. 1, середній вміст двох токсичних (Cd, Pb) і двох есенціальних (Zn, Cu) первнів у волоссі дітей і дорослих знаходилося в основному нижче верхньої межі допустимих значень, проте при цьому спостерігаються випадки високого рівня токсичних первнів.

Особливий інтерес представляють результати за визначенням Cd, Pb, як найбільш небезпечних токсичних первнів, здатних потрапляти і накопичуватися в докільлі в результаті техногенних забруднень. Кадмій відноситься до токсичних первнів, будучи одним з полютантів докільля. В організмі людини кадмій акумулюється в основному в печінці, нирках і дванадцятипалому кишківнику. З віком вміст кадмію в організмі збільшується, особливо у чоловіків. Викурювання всього однієї цигарки збільшує надходження кадмію в організм на 0,1 мкг. Доведена роль кадмію у тих, хто курить, в індукції раку легенів та нирок, розвитку патології передміхурової залози [6].

Таблиця 1
Середній вміст важких металів у волоссі мешканців м. Чернігова

Первень	Середній вміст важких металів у волоссі, мг/кг			Допустимі межі [5] нижн.-верх.
	чоловіки	жінки	діти	
Zn	217±30	195±24	148±22	180-230
Cd	0,0127±0,0007	0,0136±0,0009	0,0065±0,0015	0-0,25
Pb	4,3±0,8	2,6±0,5	1,1±0,3	0-3
Cu	7,5±1,3	5,025±1,003	2,8±0,6	11-17

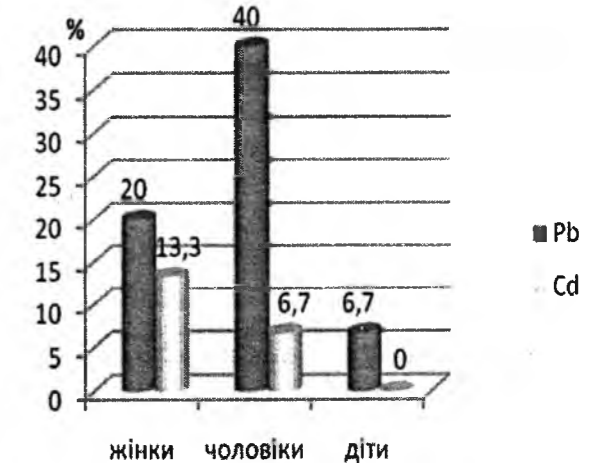


Рис. 3. Частота високої концентрації токсичних металів у волоссі мешканців м. Чернігова.

Результати, що приведені у табл. 1, дозволяють зробити висновок про те, що середній вміст Cd у волоссі чоловіків і дітей менший, ніж у волоссі жінок. Причиною цього можуть бути хімічні фарби і хімічні речовини, що використовуються жінками. У той же час наявність кадмію у волоссі дітей може бути наслідком «пасивного» курця, оскільки число чоловіків і жінок, що курять цигарки зростає з року в рік постійно.

Роль Pb в життєдіяльності організму вивчена недостатньо. Відомо, що Pb бере участь в обмінних процесах кісткової тканини. З іншого боку, Pb є канцерогеном і тератогеном для організму. У чоловіків утримання Pb в організмі вище, ніж у жінок. Pb є потужним токсином, часто пов'язаний з розвитком безлічі поведінкових проблем, включаючи агресію, дефіцит уваги та інші девіантні форми поведінки [6]. Провідний експерт в області інтоксикації дітей Pb доктор H.L. Needleman з медичного Університету Пітсбургу (США) підсумовував результати досліджень за останні 20 років і точно та надійно встановив зв'язок між рівнем Pb в організмі і розвитком гіперактивності дітей [7].

Основний шлях надходження в організм Pb лежить через ШКТ та атмосферне повітря. Pb є основним антропогенним токсичним первнем з групи важких металів. Це пов'язано з високим індустріальним забрудненням і викидами залишкових газів автомобільного транспорту, працюючого на етильованому бензині.

Проте, у проведеному дослідженні у дорослих і дітей частіше виявляється надлишок Pb (жінки – 20%, чоловіки – 40%, діти – 6,7%), при цьому у чоловіків – 1,5-кратне перевищення норми вмісту Pb у волоссі. А підвищений вміст Cd (рис. 3) практично не відзначався (жінки – 13,3%, чоловіки – 6,7%, діти – 0%) (рис. 3).

Досить високий вміст Pb у волоссі мешканців м. Чернігова узгоджується із статистичними даними незважаючи на те, що за останні декілька років

у місті Чернігові зростає кількість зареєстрованих автомобілів і автотранспорт є основним джерелом викидів забруднюючих речовин в атмосферу [8].

Разом з цим для есенціальних первнів спостерігається вміст Zn у межах норми в усіх груп населення і відносно малий вміст Cu як у дорослих, так і у дітей. Участь Cu у ферментативних системах, що забезпечують регуляцію найважливіших механізмів регуляції гомеостазу, включаючи оксидативні процеси, припускає значну роль їх дефіциту у багатьох патологічних реакціях [6]. Крім того, вміст Cu і Zn у жінок і дітей менший, ніж у чоловіків. Причиною цього можуть бути особливості фізіологічних і екологічних процесів у мешканців міста та зовнішньому середовищі.

Висновки та рекомендації

1. Метод інверсійної вольтамперометрії може бути успішно застосований для визначення цинку, кадмію, плюмбуму та купруму при їх спільній присутності у волоссі людини.

2. Для купірування дефіциту купруму можна використовувати продукти, що багаті на сполуки купруму, особливо шоколад, какао, авокадо, морепродукти, печінку, а також мідьвмісні препарати і БАДП.

3. За помірним надлишком плюмбуму бажано використання сульфатних мінеральних вод, пектину, альгенатів, жовчогінних засобів, полівітамінів, препаратів кальцію, магнію, фосфору, цинку, феруму тощо.

4. Необхідно проводити додаткові дослідження об'єктів середовища (води, ґрунту і повітря) на вміст токсичних металів, приділяти особливу увагу контролю якості харчових продуктів, використати метод визначення мікропервного статусу за хімічним складом волосся як додатковий метод діагностики внутрішнього середовища організму людини.

Література

1. И.А. Климов, Т.А. Трифионов, Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 14 (5), 366 (2012).
2. Е.Г. Касим, IV Всероссийская научно-практическая конференция «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» (Томск, 2011), с. 341.
3. Е.М. Глушкова, А.Г. Матвиенко, XX Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю "Досягнення в галузі аналітичної, судово-медичної, клінічної токсикології та наркології" (ЗДМУ, Запоріжжя, 2007), с. 268.
4. Дж.И. Джебарадзе, Н.В. Шавгулидзе, Н.С. Хавтаси, Л.Г. Енукидзе, И.З. Харисчаришвили, Е.К. Кириленко, С.Н. Гальченко, Укр. журн. з пробл. медицини праці, (2), 58 (2008).
5. А.В. Скальный, Микроэлементы в медицине, 4 (1), 55 (2003).
6. А.В. Скальный, И.А. Рудаков, Биоэлементы в медицине (Оникс XI век, М., 2004).
7. И.И. Черемушников, Микроэлементы в медицине, 13 (4), 24 (2012).
8. Доповідь про стан навколишнього природного середовища в Чернігівській області за 2012 рік, Чернігів, 2013.

Купчик Олена Юрївна – кандидат хімічних наук, асистент кафедри хімії.

ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

УДК 621.891+621.89+621.567; 539.62

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк, І.В. Сулима

Кореляція протизносних та антифрикційних властивостей карбоволокниста з шорсткістю металевих контртіл за надграничних та граничних питомих навантажень

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Виявлено кореляційні зв'язки між коефіцієнтом тертя та інтенсивністю зношування політетрафторетилену – карбопластика, отриманого за ХМА-технологією, та природою, твердістю, шорсткістю (вихідною та тією, що виникла в процесі тертя та зношування), зміною шорсткості суміжної поверхні, шляхом тертя тощо під час фрикційних випробувань за сталої температури та надвисоких і високих питомих навантажень (при нормальних навантаженнях 40-100 Н на один зразок).

Ключові слова: шорсткість, інтенсивність зношування, тертя, композиційний полімерний матеріал, металеві суміжні поверхні, питомі навантаження, кореляція.

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.B. Skladanyuk, I.V. Sulyma

Correlation of Antiwear and Antifriction Properties of Carbon Fiber with Roughness of Metal Counterfaces at Over Limit and Limit Specific Loads

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

Correlations between friction coefficient and intensity of wear of polytetrafluoroethylene – carbon-plastic, derived by CMA-technology, and nature, hardness, roughness (initial and the one that arose in the friction and wear), changes of roughness of adjacent surface, the way of friction etc in the friction tests at constant temperature and ultrahigh and high specific loads (at normal load of 40-100 N for one sample) have been detected.

Key words: roughness, intensity of wear, friction, composite polymer material, metal adjacent surfaces, specific loads, correlation.

Стаття поступила до редакції 15.10.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

Вуглецеві волокна [1, 2] використовують для створення ефективних композиційних полімерних матеріалів антифрикційного призначення [3-5]. Під час дослідження протизносних і антифрикційних властивостей односпрямованих карбопластиків під час динамічного контакту з металевими поверхнями автори [6-8] та інші використали різні схеми контакту: «площина-площина», «циліндри навхрест», «циліндр-площина», «циліндр-циліндр», «вал-напіввкладка», «сфера на площині», «голка-

диск» або «голка-кільце» тощо. Зміна схеми контакту приводила до зміни інтенсивності зношування на порядок [7, 8] і це не дозволяло зробити порівняльні висновки.

Єдиного погляду на вплив часу (шляху) тертя, навантаження, швидкості ковзання, температури тощо на зносостійкість та коефіцієнт тертя не виявлено [9, 10].

Під час дослідження протизносних та антифрикційних властивостей односпрямованих карбопластиків вибрані відносно невеликі нормальні навантаження на зразок (від 1,5 до 20 Н), що не

дозволяє зробити повний аналіз впливу навантаження на протизносні властивості [11]. Виявлено [11-13], що вплив навантаження на інтенсивність зношування під час постійного та змінного руху більш суттєвий, ніж на коефіцієнт тертя.

Збільшення зношування односпрямованих карбопластиків із зростанням швидкості руху та питомих навантажень автори [14] пояснюють зростанням температури контакту і, відповідно, руйнацією адгезійних зв'язків волокно-матриця. Автори [7, 8, 15] пояснюють відмінності зносостійкості односпрямованих карбопластиків, які містять волокна типу НТ (високомодульні, карбонізовані) і НМ (високомодульні, графітовані) тим, що графітовані волокна НМ мають самозмашувальні властивості, ніж карбонізовані волокна НТ. Вуглецеві волокна діють як резервуар вуглецю, який легко відокремлюється від поверхні незалежно від орієнтації волокна і бере участь у механізмі змашування суміжних поверхонь твердих тіл [16, 17].

Суттєвим недоліком переважної більшості проведених досліджень є недотримання постійного теплового режиму контакту в процесі тертя та зношування. Підвищення температури в зоні контакту за рахунок тепла тертя приводить до неможливості порівняння результатів експериментів. Температура вносила суттєві зміни у величини зносу (інтенсивності зношування) і коефіцієнти тертя карбопластиків. Різниця цих результатів також пов'язана з різними схемами та умовами експериментів.

Під час зростання концентрації волокон типу НТ до 50 об. % анізотропія структури на зносостійкість карбопластика мало впливає [7, 13]. Знайдено, що для композитів з волокнами типу НТ зростання об'ємної частки вуглецевих волокон у полімерній матриці збільшує зносостійкість, а для композитів із волокнами типу НМ спостерігається зворотна залежність [11] або зносостійкість мало змінюється [18].

Механізм зношування карбопластиків пояснюють [19] з позиції руйнування адгезійних зв'язків «волокно-матриця», яке має місце для волокон з малим подовженням під час розриву і пружнодеформованими та орієнтованими у напрямку NN. Але ця теорія не пояснює орієнтаційних ефектів зносостійкості і коефіцієнта тертя LL- і LT-напрямків волокон. У [20] розрахунками показано, що руйнування карбопластиків під час тертя та зношування відбувається за рахунок накопичення і вивільнення енергії, утворення тріщин у матриці, при цьому досягнення ефективної довжини вуглецевих волокон сприяє зупиненню розвитку тріщин.

Механізм зношування односпрямованих карбопластиків пояснюють також [21] зароджуванням розколин у глибині поверхневого контактного шару, їх переміщенням по поверхні та відшаруванням пластинчастих частинок під дією нормальних і тангенціальних навантажень. Тут теорія зношування металів відшаруванням [22] розповсю-

джена на зношування карбопластиків. Композити на основі терморезистивних смол і вуглецевих волокон типу НТ і НМ чутливі до високих локальних навантажень і високих швидкостей деформацій, які викликають крихкий злам матриці та волокон [23].

Огляд літературних джерел інформації з питань дослідження антифрикційних і протизносних властивостей карбопластиків приведений у [24]. У роботах [25-29] досліджені антифрикційні та протизносні властивості орієнтованих [25, 27] та отриманих за хеміко-механо-активаційною технологією (ХМА-технологією) [26, 28] карбопластиків під час сталої температури поверхонь тертя, при цьому показано вплив природи [27-29] та шорсткості суміжних металевих поверхонь на ці властивості карбопластиків.

Мета роботи полягала у виявленні кореляційних зв'язків та їх ступенів лінійності та нелінійності між коефіцієнтом тертя та інтенсивністю зношування карбоволокнитів на основі політетрафторетилену (ПТФЕ), отриманих за ХМА-технологією, та шорсткістю (вихідною та тією, що виникла в процесі тертя та зношування), зміною шорсткості суміжної поверхні та шляхом (часом) тертя тощо під час фрикційних випробувань за сталої температури та надграничних і граничних питомих навантажень (при нормальних навантаженнях 40-100 Н на один зразок).

I. Експериментальна частина

1.1. Матеріали для досліджень.

Досліджували вплив твердості НВ та вихідної шорсткості $(\sqrt{m_0})_1$ металевих суміжних поверхонь без та з покриттями на антифрикційні та протизносні властивості полімерних композитів на основі ПТФЕ + 20% карбонізованого за 1123К в СН₄ вуглецевого волокна УТМ-8 на основі гідратцелюлози [флубон-15(20)] та ПТФЕ + 12,5% карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8 + 12,5% порошку MoS₂ [флубон-ДМ]: на шорсткість поверхонь $(\sqrt{m_0})_2$ та приріст шорсткості $\Delta_{21} = (\sqrt{m_0})_2 - (\sqrt{m_0})_1$, де m_0 – момент нульового порядку спектральної щільності ізотропної шорсткої поверхні металу (контртіла) після 2-22 км тертя та зношування; на питому інтенсивність об'ємного зношування та коефіцієнт тертя під час випробувань в режимі надграничних $[I_1(S_1=0-2 \text{ км}), \mu_1(S_1)]$ та граничних $[I_2(S_2=2-22 \text{ км}), \mu_2(S_2)]$ питомих навантажень.

1.2. Методи випробування.

1. Антифрикційні випробування (на інтенсивність зношування та коефіцієнт тертя) проводили за схемою контакту [II-2] [5] («напівсфера полімерного зразка – площина металевого контртіла») під час нормального навантаження на один зразок $N_i=100 \text{ Н}=\text{const}$ на шляху випробувань

$S_1=0...2 \text{ км}$ (надграничні питомі навантаження: $\rho_0 \approx \text{НВ}$ (пружна твердість полімерного композиту) та $S_2=2...22 \text{ км}$ (граничні питомі навантаження ρ); швидкість ковзання $v=0,33 \text{ м/с}$; температура поверхні металевого контртіла на відстані 1-2 мм від поверхні тертя $T=303 \pm 2 \text{ К}$ (тертя без мащення – у середовищі вологого повітря) [під час випробування флубону-15(20)] та $N_i=40 \text{ Н}=\text{const}$; $S_1=0...2 \text{ км}$; $S_2=2...22 \text{ км}$; $v=0,33 \text{ м/с}$; $T=303 \pm 2 \text{ К}$; без мащення (вологе повітря) [під час випробування флубону-ДМ].

2. У якості металевих контртіл вибрані [30]:

• **мосяж (латунь) ЛС 59-1** (59% Cu + 40% Zn + 1% Pb) без {твердість за Бринеллем НВ 991 МПа; $R_{a0}=0,35 \text{ мкм}$ [під час випробування полімерного композиту флубон-15(20)] та $R_{a0}=0,33 \text{ мкм}$ [під час випробування полімерного композиту флубон-ДМ] відповідно} та з Cr-покриттям (НВ 925 МПа; $R_{a0}=0,44$ і $0,42 \text{ мкм}$ відповідно);

• **алюмінієвий стоп Д 16** (дуралюмін) (94,7-92,4% Al + 3,8-4,9% Cu + 1,2-1,8% Mg + 0,3-0,9% Mn) без (НВ 1240 МПа; $R_{a0}=1,88$ і $1,85 \text{ мкм}$ відповідно) та з оксидним покриттям (НВ 1275 МПа; $R_{a0}=4,0$ і $4,0 \text{ мкм}$ відповідно); з оксидним покриттям + MoS₂ (НВ 1285 МПа; $R_{a0}=1,75$ і $1,75 \text{ мкм}$ відповідно); з Cr-покриттям (НВ 1260 МПа; $R_{a0}=0,29$ і $0,30 \text{ мкм}$ відповідно);

• **титановий стоп ВТ 1-00** (технічно чистий титан) без (НВ 1720 МПа; мікротвердість H_{100} 3500 МПа; $R_{a0}=0,34$ і $0,35 \text{ мкм}$ відповідно) та з оксидним покриттям: за звичайною технологією термообробки (НВ 1760 МПа; H_{100} 5600 МПа; $R_{a0}=0,53$ і $0,52 \text{ мкм}$ відповідно) і за технологією лазерного зміцнення (НВ 7600 МПа; H_{100} 9300 МПа; $R_{a0}=0,40$ і $0,62 \text{ мкм}$ відповідно);

• **сталь 45** [середньовуглецева (0,42-0,5% C) нетермооброблена] без (НВ 1890 МПа; $R_{a0}=0,24$ і $0,32 \text{ мкм}$ відповідно) та з Zn-покриттям (НВ 2030 МПа; $R_{a0}=0,36$ і $0,35 \text{ мкм}$ відповідно);

• **титано-цирконієвий стоп РК-20** без (НВ 3300 МПа; H_{100} 3900 МПа; полірована поверхня: $R_{a0}=0,026$ і $0,030 \text{ мкм}$ відповідно) та з оксидним покриттям: за звичайною технологією термообробки (НВ 2130 МПа; H_{100} 6800 МПа; полірована поверхня: $R_{a0}=0,023$ і $0,022 \text{ мкм}$ відповідно) та за технологією лазерного зміцнення (НВ 6800 МПа; H_{100} 11000 МПа; $R_{a0}=0,30$ і $0,34 \text{ мкм}$ відповідно); з TiN-покриттям (НВ 10050 МПа; H_{100} 11450 МПа; полірована поверхня: $R_{a0}=0,028$ і $0,032 \text{ мкм}$ відповідно).

3. Полімерні зразки послідовно припрацьовували на шліфувальній шкурці відповідної до завдання дослідження зернистості, що знаходилася на масивному плоскому металевому тілі. Металева контртіла шліфували, а потім оброблювали на шліфувальній шкурці (відповідної до завдання дослідження зернистості) у випадкових напрямках (для того, щоб отримати поверхню, яка була б близькою до ізотропної поверхні). Далі полімерні зразки припрацьовували на металевому контртілі за робочих трибопараметрів випробувань до до-

сягнення приблизно 100% дзеркальної поверхні. Після припрацьовування полімерних зразків металеве контртіло знову припрацьовували на шліфувальній шкурці відповідної до завдання дослідження зернистості, що знаходилася на масивному плоскому металевому тілі.

4. Профілограми мікросорсткості поверхонь знімали за допомогою профілометра-профілографа ВЭИ «Калібр» моделі «201» та моделі «252». Для одного напрямку знімали 50-60 базових довжин профілограм для металевого контртіла і 10-15 базових довжин профілограм для полімерного зразка. Для ізотропної поверхні профілограму знімали під кутом $\sim 45^\circ$ до напрямку ковзання. Ділянки зйомки поверхні були рівнорозподілені за слідом тертя. Статистичні характеристики різних ділянок поверхні були однаковими в статистичному відношенні.

Профілограми оброблялися за методом МНК: знаходили середньоарифметичне відхилення профілю поверхні R_a , щільність нулів D_0 і щільність екстремумів D_{ext} . Виміряна R_a і розрахункова за профілограмами D_0 (для моделі «252» D_0 виміряна) були статистично рівні.

Великий обсяг виборки і рівномірний розподіл її по поверхні контртіла або зразка забезпечили рівень вмісту довгохвильових компонентів спектру, і, таким чином, показність моментів спектральної щільності. Границя дрібномасштабних мікронерівностей у ділянці малих довжин хвиль спектру була обмежена величиною, яка не перебільшувала у 2-3 рази похибку вимірювань. Параметр широкосмугаєстості спектру α був більше $\alpha > 1,8$, тобто тієї величини, яка характерна для «білого шуму» ($\alpha \leq 1,8$).

За результатами обробки профілограм визначали моменти нульового, другого та четвертого порядків спектральної щільності (СЩ) розподілу висот вершин нерівностей, кривин у вершинах нерівностей та градієнтів шорсткої поверхні. За математичну моделю шорсткої поверхні вибрана ізотропна модель випадкового поля.

II. Результати та обговорення

2.1. Результати експерименту [28] були доповнені даними дослідженнями (табл. 1 і 2) і піддані кореляційному аналізу (табл. 3-6). З цією метою висували: нульову гіпотезу:

$$H_0: \rho = 0 \\ \uparrow \\ r_p \neq 0$$

(статистично значимий нелінійний зв'язок), де ρ – генеральний та r_p – вибірковий коефіцієнти кореляції, а також висували альтернативну (щодо H_0) гіпотезу:

$$H_1: \rho \neq 0 \\ \uparrow \\ r_p \neq 0$$

(статистично значимий лінійний зв'язок).

Під час кореляційного аналізу розраховували вибірковий коефіцієнт кореляції $|r_p|$ ($N=15$) та визначали його значущість (з рівнями значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$): де N – кількість варіацій коефіцієнтів кореляції (кількість досліджених металевих стопів), визначаючи прийняття H_0 або H_1 за:

• за критичним коефіцієнтом кореляції для $\alpha=0,05$ $r_{кр}\{q=1-(\alpha/2)=0,975$; число ступенів віль-

ностей $f=N-2=15-2=13\}=0,5139$ та для $\alpha=0,01$ $r_{кр}\{q=1-(\alpha/2)=0,995$; $f=13\}=0,6411$ [31], порівнюючи $|r_p|$ з $r_{кр}$, визначали при цьому ступінь лінійності кореляційного зв'язку за співвідношеннями:

$$\xi_1(r) = \frac{|r_p|}{r_{кр}}; \xi_1(R) = \frac{|R_p|}{r_{кр}}; \xi_1(\bar{R}) = \frac{|\bar{R}_p|}{r_{кр}}, \quad (1)$$

Таблиця 1

Вихідні дані протизносних та антифрикційних властивостей композиту на основі ПТФЕ + 20% карбонового волокна УТМ-8 [флубон-15(20)] під час тертя та зношування по металевих стопах без та з покриттями (контргіла)

Металевий стоп (контргіла)	НВ, МПа	Шорсткість поверхні контргіла $\sqrt{m_0}$, мкм			Питома інтенсивність об'ємного зношування $I_i, \times 10^{-7}$ [мм ³ /(Н·м)]		Коефіцієнт тертя	
		до тертя $(\sqrt{m_0})_1$	після тертя $(\sqrt{m_0})_2$	зміна Δ_{21}	I_1	I_2	μ_1	μ_2
					$S_1=0-2$ км	$S_2=2-22$ км	$S_1=0-2$ км	$S_2=2-22$ км
Мосяж ЛС 59-1	991	0,439	0,376	-0,063	78,5	12,4	0,25	0,27
Мосяж ЛС 59-1 з хромовим покриттям	925	0,551	0,501	-0,050	126	4,1	0,39	0,66
Алюмінієвий стоп Д-16	1240	2,356	4,549	+2,193	4860	4620	0,66	0,66
Алюмінієвий стоп Д-16 з оксидним покриттям	1275	5,013	3,760	-1,253	273	18,2	0,48	0,52
Алюмінієвий стоп Д-16 з оксидним покриттям + антифрикційні частинки MoS ₂	1285	2,193	3,296	+1,103	257	16,8	0,66	0,48
Алюмінієвий стоп з хромовим покриттям	1260	0,363	3,760	+3,397	408	112	0,48	0,39
Титановий стоп ВТ 1-00	1720 (3500*)	0,426	0,351	-0,075	110	15,8	0,18	0,28
Титановий стоп ВТ 1-00 з оксидним покриттям	1760 (5600*)	0,664	0,439	-0,225	96	10,3	0,48	0,48
Титановий стоп ВТ 1-00 після лазерного зміцнення	7600 (9300*)	0,501	0,526	+0,025	177	50,7	0,48	0,49
Сталь 45	1890	0,301	0,351	+0,050	179	22,9	0,24	0,25
Сталь 45 з цинковим покриттям	2030	0,451	0,614	+0,163	25,6	2,9	0,32	0,48
Титано-цирконієвий стоп РК-20	3300 (3900*)	0,033	0,050	+0,017	65	13,5	0,32	0,38
Титано-цирконієвий стоп РК-20 з оксидним покриттям	2130 (6800*)	0,029	0,056	+0,027	37,2	6,9	0,36	0,35
Титано-цирконієвий стоп РК-20 після лазерного зміцнення	6800 (11000*)	0,376	0,188	-0,188	96	7,1	0,30	0,38
Титано-цирконієвий стоп РК-20 з поверхневим шаром TiN	10050 (11450*)	0,035	0,049	+0,014	32,5	5,2	0,28	0,36

* Мікротвердість H_{100}

Таблиця 2

Вихідні дані протизносних та антифрикційних властивостей композиту на основі ПТФЕ + 12,5% карбонового волокна УТМ-8 + 12,5% MoS₂ [флубон-ДМ] під час тертя та зношування по металевих стопах без та з покриттями (контргіла)

Металевий стоп (контргіла)	НВ, МПа	Шорсткість поверхні контргіла $\sqrt{m_0}$, мкм			Питома інтенсивність об'ємного зношування $I_i, \times 10^{-7}$ [мм ³ /(Н·м)]		Коефіцієнт тертя	
		до тертя $(\sqrt{m_0})_1$	після тертя $(\sqrt{m_0})_2$	Δ_{21}	I_1	I_2	μ_1	μ_2
					$S_1=0-2$ км	$S_2=2-22$ км	$S_1=0-2$ км	$S_2=2-22$ км
Мосяж ЛС 59-1	991	0,414	0,338	-0,076	112	4,8	0,04	0,20
Мосяж ЛС 59-1 з хромовим покриттям	925	0,527	0,376	-0,151	384	3,3	0,05	0,23
Алюмінієвий стоп Д-16	1240	2,319	3,760	+1,441	3780	3600	0,08	0,86
Алюмінієвий стоп Д-16 з оксидним покриттям	1275	5,013	2,356	-2,657	242	4,3	0,25	0,32
Алюмінієвий стоп Д-16 з оксидним покриттям + антифрикційні частинки MoS ₂	1285	2,193	1,730	-0,463	216	5,6	0,25	0,28
Алюмінієвий стоп з хромовим покриттям	1260	0,376	0,514	+0,138	852	33,2	0,23	0,25
Титановий стоп ВТ 1-00	1720 (3500*)	0,439	0,501	+0,062	1940	86	0,12	0,10
Титановий стоп ВТ 1-00 з оксидним покриттям	1760 (5600*)	0,652	0,564	-0,088	1890	76	0,23	0,20
Титановий стоп ВТ 1-00 після лазерного зміцнення	7600 (9300*)	0,777	0,639	-0,138	1710	63	0,25	0,21
Сталь 45	1890	0,401	0,577	+0,176	188	25,6	0,04	0,09
Сталь 45 з цинковим покриттям	2030	0,439	0,664	+0,225	42,6	0,7	0,05	0,10
Титано-цирконієвий стоп РК-20	3300 (3900*)	0,038	0,058	+0,020	38,2	10,4	0,16	0,12
Титано-цирконієвий стоп РК-20 з оксидним покриттям	2130 (6800*)	0,028	0,063	+0,035	26,5	7,5	0,20	0,17
Титано-цирконієвий стоп РК-20 після лазерного зміцнення	6800 (11000*)	0,426	0,201	-0,225	53,4	7,0	0,17	0,13
Титано-цирконієвий стоп РК-20 з поверхневим шаром TiN	10050 (11450*)	0,040	0,050	+0,010	24,3	4,4	0,12	0,15

* Мікротвердість H_{100}

де r_p, R_p, \bar{R}_p – розрахункові значення вибіркових коефіцієнтів кореляції, частинних інваріантних комбінацій коефіцієнтів кореляції та середнього значення узагальненого коефіцієнта кореляції, відповідно, а ступінь нелінійності кореляційного зв'язку – за співвідношеннями:

$$\xi_2(r) = \frac{r_{кр}}{|r_p|}; \xi_2(R) = \frac{r_{кр}}{|R_p|}; \xi_2(\bar{R}) = \frac{r_{кр}}{|\bar{R}_p|}; \quad (2)$$

• за теоретичним значенням t-критерію Стьюдента для $\alpha=0,05$ $t_T\{q=1-(\alpha/2)=0,975$; $f=N-2=13\}=2,160$; для $\alpha=0,01$ $t_T\{q=1-(\alpha/2)=0,995$; $f=N-2=13\}=3,012$ [31], розраховуючи статистику t_p [32],

$$|t'_p| = \frac{r_p}{\sqrt{1-r_p^2}} \sqrt{N-2}; |t''_p| = \frac{R_p}{\sqrt{1-R_p^2}} \sqrt{N-2};$$

$$|t'''_p| = \frac{\bar{R}_p}{\sqrt{1-\bar{R}_p^2}} \sqrt{N-2}, \quad (3)$$

і, порівнюючи $|t_p|$ з t_T визначали: ступінь лінійності лінійного зв'язку за співвідношеннями:

$$\xi_1(t') = \frac{|t'_p|}{t_T}; \xi_1(t'') = \frac{|t''_p|}{t_T}; \xi_1(t''') = \frac{|t'''_p|}{t_T}, \quad (4)$$

а ступінь нелінійності – за співвідношеннями:

$$\xi_2(t') = \frac{t_T}{|t'_p|}; \xi_2(t'') = \frac{t_T}{|t''_p|}; \xi_2(t''') = \frac{t_T}{|t'''_p|}; \quad (5)$$

• за функцією перетворення Фішера, розраховуючи з статистики [32]:

$$z'_p = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+r_p}{1-r_p} \right); z''_p = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+R_p}{1-R_p} \right);$$

$$z'''_p = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\bar{R}_p}{1-\bar{R}_p} \right) \quad (6)$$

та середнє квадратичне відхилення z [32]:

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}}. \quad (7)$$

Порівнюючи $|z_p|$ зі стандартом у вигляді добутку для $\alpha=0,05$ ($\sigma_z \cdot z_T \{q=1-(\alpha/2)\}=0,5659$, де $z_T \{q=0,975\}=1,96$ (квантиль нормованого нормального розподілу), а для $\alpha=0,01$ ($\sigma_z \cdot z_T \{q=1-(\alpha/2)\}=0,9955\}=0,7449$, де $z_T \{q=0,995\}=2,58$ [32]; визначали ступінь лінійності кореляційного зв'язку за співвідношеннями:

$$\xi_1(z') = \frac{|z'_p|}{(\sigma_r \cdot z_q)}; \xi_1(z'') = \frac{|z''_p|}{(\sigma_r \cdot z_q)}; \xi_1(z''') = \frac{|z'''_p|}{(\sigma_r \cdot z_q)}, \quad (8)$$

а ступінь нелінійності – за співвідношеннями:

$$\xi_2(z') = \frac{(\sigma_r \cdot z_q)}{|z'_p|}; \xi_2(z'') = \frac{(\sigma_r \cdot z_q)}{|z''_p|}; \xi_2(z''') = \frac{(\sigma_r \cdot z_q)}{|z'''_p|}. \quad (9)$$

Результати розрахунків за табл. 1 і 2 коефіцієнтів кореляції та ступенів лінійності та нелінійності кореляційних зв'язків зведені в табл. 3 і 5 (для $\alpha=0,05$) та в табл. 4 і 6 (для $\alpha=0,01$).

2.2. За результатами табл. 3-6 складено мінорантні та мажорантні ряди.

1. Мінорантний ряд кореляційних зв'язків (рівень значущості $\alpha=0,05$) за ступенем нелінійності для композиту флулон-15(20):

$$[\text{HB} \sim \mu_2(S_2)] > [\Delta_{21} \sim \mu_2(S_2)] > [\text{HB} \sim I_2(S_2)] > [\text{HB} \sim I_1(S_1)]$$

$$\xi_2(r): 3,192 > 3,153 > 3,041 > 2,663 >$$

$$\xi_2(t): 3,672 > 3,626 > 3,494 > 3,046 >$$

$$\xi_2(z): 3,484 > 3,441 > 3,316 > 2,895 >$$

$$[\text{HB} \sim \Delta_{21}] > [\text{HB} \sim \mu_1(S_1)] > [(\sqrt{m_0})_1 \sim I_2(S_2)] >$$

$$\xi_2(r): 2,426 > 2,318 > 1,723 >$$

$$\xi_2(t): 2,764 > 2,635 > 1,917 >$$

$$\xi_2(z): 2,631 > 2,510 > 1,839 >$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim I_1(S_1)] > [\text{HB} \sim (\sqrt{m_0})_2] > [(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_2(S_2)] >$$

$$\xi_2(r): 1,524 > 1,278 > 1,096 >$$

$$\xi_2(t): 1,673 > 1,365 > 1,128 >$$

$$\xi_2(z): 1,615 > 1,328 > 1,112 >$$

$$[\Delta_{21} \sim \mu_1(S_1)] > [\Delta_{21} \sim I_2(S_2)] > [\Delta_{21} \sim I_1(S_1)] >$$

$$\xi_2(r): 1,088 > 1,083 > 1,024 >$$

$$\xi_2(t): 1,118 > 1,112 > 1,032 >$$

$$\xi_2(z): 1,103 > 1,097 > 1,026 >$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_1(S_1)] > [\Delta_{21} \sim (\sqrt{m_0})_2] > [(\sqrt{m_0})_1 \sim (\sqrt{m_0})_2] >$$

$$[I_1(S_1) \sim I_2(S_2)] >$$

$$\xi_2(r): 0,915 > 0,871 > 0,699 > 0,515 >$$

$$\xi_2(t): 0,883 > 0,820 > 0,552 > 0,040 >$$

$$\xi_2(z): 0,893 > 0,836 > 0,602 > 0,166.$$

2. Мажорантний ряд кореляційних зв'язків (рівень значущості $\alpha=0,05$) за ступенем лінійності для композиту флулон-15(20):

$$[\text{HB} \sim \mu_2(S_2)] < [\Delta_{21} \sim \mu_2(S_2)] < [\text{HB} \sim I_2(S_2)] < [\text{HB} \sim I_1(S_1)]$$

$$\xi_1(r): 0,313 < 0,317 < 0,329 < 0,376 <$$

$$\xi_1(t): 0,272 < 0,276 < 0,286 < 0,328 <$$

$$\xi_1(z): 0,287 < 0,291 < 0,302 < 0,345 <$$

$$[\text{HB} \sim \Delta_{21}] < [\text{HB} \sim \mu_1(S_1)] < [(\sqrt{m_0})_1 \sim I_2(S_2)] < [(\sqrt{m_0})_1 \sim$$

$$I_1(S_1)]$$

$$\xi_1(r): 0,412 < 0,431 < 0,580 < 0,656 <$$

$$\xi_1(t): < 0,362 < 0,380 < 0,522 < 0,598 <$$

$$\xi_1(z): < 0,380 < 0,398 < 0,544 < 0,619 <$$

$$[\text{HB} \sim (\sqrt{m_0})_2] < [(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_2(S_2)] < [\Delta_{21} \sim \mu_1(S_1)] < [\Delta_{21} \sim$$

$$I_2(S_2)] <$$

$$\xi_1(r): < 0,782 < 0,913 < 0,919 < 0,923 <$$

$$\xi_1(t): < 0,733 < 0,887 < 0,894 < 0,900 <$$

$$\xi_1(z): < 0,753 < 0,899 < 0,907 < 0,911 <$$

$$[\Delta_{21} \sim I_1(S_1)] < [(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_1(S_1)] < [\Delta_{21} \sim (\sqrt{m_0})_2] <$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim (\sqrt{m_0})_2] <$$

$$\xi_1(r): < 0,977 < 1,092 < 1,148 < 1,431 <$$

$$\xi_1(t): < 0,969 < 1,132 < 1,219 < 1,812 <$$

$$\xi_1(z): < 0,975 < 1,120 < 1,197 < 1,662 <$$

$[I_1(S_1) \sim I_2(S_2)].$

$$\xi_1(r): < 1,942.$$

$$\xi_1(t): < 25,123.$$

$$\xi_1(z): < 6,018.$$

3. Мінорантний ряд кореляційних зв'язків (рівень значущості $\alpha=0,01$) за ступенем нелінійності для композиту флулон-15(20):

$$[\text{HB} \sim \mu_2(S_2)] > [\Delta_{21} \sim \mu_2(S_2)] > [\text{HB} \sim I_2(S_2)] > [\text{HB} \sim I_1(S_1)]$$

$$\xi_2(r): > 3,982 > 3,933 > 3,794 > 3,322 >$$

$$\xi_2(t): 5,121 > 5,057 > 4,872 > 4,247 >$$

$$\xi_2(z): 4,586 > 4,529 > 4,365 > 3,811 >$$

$$[\text{HB} \sim \Delta_{21}] > [\text{HB} \sim \mu_1(S_1)] > [(\sqrt{m_0})_1 \sim I_2(S_2)] >$$

$$\xi_2(r): > 3,027 > 2,892 > 2,149 >$$

$$\xi_2(t): > 3,855 > 3,674 > 2,673 >$$

$$\xi_2(z): > 3,463 > 3,304 > 2,421 >$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim I_1(S_1)] > [\text{HB} \sim (\sqrt{m_0})_2] > [(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_2(S_2)] >$$

$$\xi_2(r): > 1,901 > 1,595 > 1,367 >$$

$$\xi_2(t): > 2,332 > 1,903 > 1,573 >$$

$$\xi_2(z): > 2,122 > 1,748 > 1,464 >$$

$$[\Delta_{21} \sim \mu_1(S_1)] > [\Delta_{21} \sim I_2(S_2)] > [\Delta_{21} \sim I_1(S_1)] >$$

$$\xi_2(r): > 1,357 > 1,351 > 1,277 >$$

$$\xi_2(t): > 1,559 > 1,550 > 1,440 >$$

$$\xi_2(z): > 1,452 > 1,444 > 1,350 >$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_1(S_1)] > [\Delta_{21} \sim (\sqrt{m_0})_2] >$$

$$\xi_2(r): > 1,142 > 1,087 >$$

$$\xi_2(t): > 1,231 > 1,144 >$$

$$\xi_2(z): > 1,173 > 1,100 >$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim (\sqrt{m_0})_2] > [I_1(S_1) \sim I_2(S_2)].$$

$$\xi_2(r): 0,872 > 0,643.$$

$$\xi_2(t): 0,770 > 0,056.$$

$$\xi_2(z): 0,792 > 0,219.$$

4. Мажорантний ряд кореляційних зв'язків (рівень значущості $\alpha=0,01$) за ступенем лінійності для композиту флулон-15(20):

$$[\text{HB} \sim \mu_2(S_2)] < [\Delta_{21} \sim \mu_2(S_2)] < [\text{HB} \sim I_2(S_2)] < [\text{HB} \sim I_1(S_1)]$$

$$< [\text{HB} \sim \Delta_{21}] <$$

$$\xi_1(r): 0,251 < 0,254 < 0,264 < 0,301 < 0,330 <$$

$$\xi_1(t): 0,195 < 0,198 < 0,205 < 0,236 < 0,259 <$$

$$\xi_1(z): 0,218 < 0,221 < 0,229 < 0,262 < 0,289 <$$

$$[\text{HB} \sim \mu_1(S_1)] < [(\sqrt{m_0})_1 \sim I_2(S_2)] < [(\sqrt{m_0})_1 \sim I_1(S_1)] <$$

$$[\text{HB} \sim (\sqrt{m_0})_2] <$$

$$\xi_1(r): 0,346 < 0,465 < 0,526 < 0,627 <$$

$$\xi_1(t): < 0,272 < 0,374 < 0,429 < 0,526 <$$

$$\xi_1(z): < 0,303 < 0,413 < 0,471 < 0,572 <$$

$$[(\sqrt{m_0})_2 \sim \mu_2(S_2)] < [\Delta_{21} \sim \mu_1(S_1)] < [\Delta_{21} \sim I_2(S_2)] < [\Delta_{21} \sim$$

$$I_1(S_1)] <$$

$$\xi_1(r): < 0,732 < 0,737 < 0,740 < 0,783 <$$

$$\xi_1(t): < 0,636 < 0,641 < 0,645 < 0,695 <$$

$$\xi_1(z): < 0,683 < 0,689 < 0,693 < 0,741 <$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_1(S_1)] < [\Delta_{21} \sim (\sqrt{m_0})_2] < [(\sqrt{m_0})_1 \sim (\sqrt{m_0})_2] <$$

$$[I_1(S_1) \sim I_2(S_2)] <$$

$$\xi_1(r): < 0,876 < 0,920 < 1,147 < 1,556 <$$

$$\xi_1(t): < 0,812 < 0,874 < 1,299 < 18,017 <$$

$$\xi_1(z): < 0,852 < 0,910 < 1,263 < 4,573.$$

Таблиця 3

Кореляційний аналіз ($\alpha=0,05$) протизносних та антифрикційних властивостей композиту флулон-15(20) під час тертя та зношування по металевим поверхнях контртілі

Кореляційний зв'язок	Коефіцієнт кореляції (r_p)	t_p	z_p	Ступінь лінійності			Ступінь нелінійності		
				$\xi_1(r)$	$\xi_1(t)$	$\xi_1(z)$	$\xi_2(r)$	$\xi_2(t)$	$\xi_2(z)$
HB \sim ($\sqrt{m_0}$) ₂	-0,4020	-1,583	-0,426	0,782	0,733	0,753	1,278	1,365	1,328
HB \sim I ₁ (S ₁)	-0,1930	-0,709	-0,196	0,376	0,328	0,345	2,663	3,046	2,895
HB \sim I ₂ (S ₂)	-0,1690	-0,618	-0,171	0,329	0,286	0,302	3,041	3,494	3,316
HB \sim μ_1 (S ₁)	-0,2217	-0,820	-0,225	0,431	0,380	0,398	2,318	2,635	2,510
HB \sim μ_2 (S ₂)	-0,1610	-0,588	-0,162	0,313	0,272	0,287	3,192	3,672	3,484
HB \sim Δ_{21}	-0,2118	-0,781	-0,215	0,412	0,362	0,380	2,426	2,764	2,631
($\sqrt{m_0}$) ₁ \sim ($\sqrt{m_0}$) ₂	0,7354	3,913	0,940	1,431	1,812	1,662	0,699	0,552	0,602
($\sqrt{m_0}$) ₁ \sim I ₁ (S ₁)	0,3372	1,291	0,351	0,656	0,598	0,619	1,524	1,673	1,615
($\sqrt{m_0}$) ₁ \sim I ₂ (S ₂)	0,2983	1,127	0,308	0,580	0,522	0,544	1,723	1,917	1,839
$\Delta_{21} \sim$ I ₁ (S ₁)	0,5019	2,092	0,552	0,977	0,969	0,975	1,024	1,032	1,026
$\Delta_{21} \sim$ I ₂ (S ₂)	0,4744	1,943	0,516	0,923	0,900	0,911	1,083	1,112	1,097
$\Delta_{21} \sim$ ($\sqrt{m_0}$) ₂	0,5898	2,633	0,677	1,148	1,219	1,197	0,871	0,820	0,836
I ₁ (S ₁) \sim I ₂ (S ₂)	0,9978	54,266	3,406	1,942	25,123	6,018	0,515	0,040	0,166
($\sqrt{m_0}$) ₁ \sim μ_1 (S ₁)	0,5614	2,446	0,635	1,092	1,132	1,120	0,915	0,883	0,893
($\sqrt{m_0}$) ₁ \sim μ_2 (S ₂)	0,4691	1,915	0,509	0,913	0,887	0,899	1,096	1,128	1,112
$\Delta_{21} \sim$ μ_1 (S ₁)	0,4723	1,932	0,513	0,919	0,894	0,907	1,088	1,118	1,103
$\Delta_{21} \sim$ μ_2 (S ₂)	0,1630	0,596	0,165	0,317	0,276	0,291	3,153	3,626	3,441

Таблиця 4

Кореляційний аналіз ($\alpha=0,01$) протизносних та антифрикційних властивостей композиту флубон-15(20) під час тертя та зношування по металевих поверхнях контртіл

Кореляційний зв'язок	Коефіцієнт кореляцій (r_p)	t_p	z_p	Ступінь лінійності			Ступінь нелінійності		
				$\xi_1(r)$	$\xi_1(t)$	$\xi_1(z)$	$\xi_2(r)$	$\xi_2(t)$	$\xi_2(z)$
НВ $\sim (\sqrt{m_0})_2$	-0,4020	-1,583	-0,426	0,627	0,526	0,572	1,595	1,903	1,748
НВ $\sim I_1(S_1)$	-0,1930	-0,709	-0,196	0,301	0,236	0,262	3,322	4,247	3,811
НВ $\sim I_2(S_2)$	-0,1690	-0,618	-0,171	0,264	0,205	0,229	3,794	4,872	4,365
НВ $\sim \mu_1(S_1)$	-0,2217	-0,820	-0,225	0,346	0,272	0,303	2,892	3,674	3,304
НВ $\sim \mu_2(S_2)$	-0,1610	-0,588	-0,162	0,251	0,195	0,218	3,982	5,121	4,586
НВ $\sim \Delta_{21}$	-0,2118	-0,781	-0,215	0,330	0,259	0,289	3,027	3,855	3,463
$(\sqrt{m_0})_1 \sim (\sqrt{m_0})_2$	0,7354	3,913	0,940	1,147	1,299	1,263	0,872	0,770	0,792
$(\sqrt{m_0})_1 \sim I_1(S_1)$	0,3372	1,291	0,351	0,526	0,429	0,471	1,901	2,332	2,122
$(\sqrt{m_0})_1 \sim I_2(S_2)$	0,2983	1,127	0,308	0,465	0,374	0,413	2,149	2,673	2,421
$\Delta_{21} \sim I_1(S_1)$	0,5019	2,092	0,552	0,783	0,695	0,741	1,277	1,440	1,350
$\Delta_{21} \sim I_2(S_2)$	0,4744	1,943	0,516	0,740	0,645	0,693	1,351	1,550	1,444
$\Delta_{21} \sim (\sqrt{m_0})_2$	0,5898	2,633	0,677	0,920	0,874	0,910	1,087	1,144	1,100
$I_1(S_1) \sim I_2(S_2)$	0,9978	54,266	3,406	1,556	18,017	4,573	0,643	0,056	0,219
$(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_1(S_1)$	0,5614	2,446	0,635	0,876	0,812	0,852	1,142	1,231	1,173
$(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_2(S_2)$	0,4691	1,915	0,509	0,732	0,636	0,683	1,367	1,573	1,464
$\Delta_{21} \sim \mu_1(S_1)$	0,4723	1,932	0,513	0,737	0,641	0,689	1,357	1,559	1,452
$\Delta_{21} \sim \mu_2(S_2)$	0,1630	0,596	0,165	0,254	0,198	0,221	3,933	5,057	4,529

5. Мінорантний ряд кореляційних зв'язків (рівень значущості $\alpha=0,05$) за ступенем нелінійності для композиту флубон-ДМ:

$$[\Delta_{21} \sim (\sqrt{m_0})_2] > [\text{НВ} \sim \Delta_{21}] > [\text{НВ} \sim I_1(S_1)] > [\text{НВ} \sim \mu_1(S_1)] >$$

$$\xi_2(r) > 39,229 > 14,395 > 3,576 > 3,311 >$$

$$\xi_2(t) > 45,727 > 16,770 > 4,126 > 3,813 >$$

$$\xi_2(z) > 43,196 > 15,845 > 3,911 > 3,617 >$$

$$[\text{НВ} \sim I_2(S_2)] > [(\sqrt{m_0})_1 \sim I_1(S_1)] > [\text{НВ} \sim \mu_2(S_2)] >$$

$$\xi_2(r) > 3,068 > 2,767 > 2,059 >$$

$$\xi_2(t) > 3,526 > 3,170 > 2,324 >$$

$$\xi_2(z) > 3,347 > 3,012 > 2,219 >$$

$$[\Delta_{21} \sim \mu_2(S_2)] > [(\sqrt{m_0})_1 \sim I_2(S_2)] > [\text{НВ} \sim (\sqrt{m_0})_2] >$$

$$\xi_2(r) > 1,825 > 1,808 > 1,492 >$$

$$\xi_2(t) > 2,041 > 2,021 > 1,633 >$$

$$\xi_2(z) > 1,955 > 1,936 > 1,576 >$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_1(S_1)] > [\Delta_{21} \sim I_1(S_1)] > [\Delta_{21} \sim \mu_1(S_1)] >$$

$$\xi_2(r) > 1,471 > 1,110 > 1,095 >$$

$$\xi_2(t) > 1,607 > 1,148 > 1,127 >$$

$$\xi_2(z) > 1,551 > 1,130 > 1,111 >$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_2(S_2)] > [\Delta_{21} \sim I_1(S_1)] > [I_1(S_1) \sim I_2(S_2)] >$$

$$\xi_2(r) > 0,995 > 0,969 > 0,658 >$$

$$\xi_2(t) > 0,994 > 0,957 > 0,480 >$$

$$\xi_2(z) > 0,990 > 0,958 > 0,540 >$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim (\sqrt{m_0})_2].$$

$$\xi_2(r) > 0,654.$$

$$\xi_2(t) > 0,472.$$

$$\xi_2(z) > 0,534.$$

6. Мажорантний ряд кореляційних зв'язків (рівень значущості $\alpha=0,05$) за ступенем лінійності для композиту флубон-ДМ:

$$[\Delta_{21} \sim (\sqrt{m_0})_2] < [\text{НВ} \sim \Delta_{21}] < [\text{НВ} \sim I_1(S_1)] < [\text{НВ} \sim \mu_1(S_1)] <$$

$$\xi_1(r) < 0,026 < 0,070 < 0,280 < 0,302 <$$

$$\xi_1(t) < 0,023 < 0,060 < 0,242 < 0,262 <$$

$$\xi_1(z) < 0,023 < 0,063 < 0,256 < 0,277 <$$

$$[\text{НВ} \sim I_2(S_2)] < [(\sqrt{m_0})_1 \sim I_1(S_1)] < [\text{НВ} \sim \mu_2(S_2)] <$$

$$\xi_1(r) < 0,326 < 0,361 < 0,486 <$$

$$\xi_1(t) < 0,284 < 0,316 < 0,430 <$$

$$\xi_1(z) < 0,299 < 0,332 < 0,451 <$$

$$[\Delta_{21} \sim \mu_2(S_2)] < [(\sqrt{m_0})_1 \sim I_2(S_2)] < [\text{НВ} \sim (\sqrt{m_0})_2] <$$

$$\xi_1(r) < 0,548 < 0,553 < 0,670 <$$

$$\xi_1(t) < 0,490 < 0,495 < 0,612 <$$

$$\xi_1(z) < 0,511 < 0,516 < 0,635 <$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_1(S_1)] < [\Delta_{21} \sim I_1(S_1)] < [[\Delta_{21} \sim \mu_1(S_1)] <$$

$$\xi_1(r) < 0,680 < 0,901 < 0,914 <$$

$$\xi_1(t) < 0,622 < 0,872 < 0,888 <$$

$$\xi_1(z) < 0,645 < 0,885 < 0,900 <$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_2(S_2)] < [\Delta_{21} \sim I_2(S_2)] < [I_1(S_1) \sim I_2(S_2)] <$$

$$\xi_1(r) < 1,005 < 1,032 < 1,519 <$$

$$\xi_1(t) < 1,007 < 1,045 < 2,085 <$$

$$\xi_1(z) < 1,010 < 1,044 < 1,850 <$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim (\sqrt{m_0})_2].$$

$$\xi_2(r) < 1,528.$$

$$\xi_2(t) < 2,117.$$

$$\xi_2(z) < 1,871.$$

7. Мінорантний ряд кореляційних зв'язків (рівень значущості $\alpha=0,01$) за ступенем нелінійності для композиту флубон-ДМ:

$$[\Delta_{21} \sim (\sqrt{m_0})_2] > [\text{НВ} \sim \Delta_{21}] > [\text{НВ} \sim I_1(S_1)] > [\text{НВ} \sim \mu_1(S_1)] >$$

$$\xi_2(r) > 48,939 > 17,958 > 4,461 > 4,131 >$$

$$\xi_2(t) > 63,764 > 23,385 > 5,753 > 5,317 >$$

$$\xi_2(z) > 56,859 > 20,857 > 5,148 > 4,761 >$$

$$[\text{НВ} \sim I_2(S_2)] > [(\sqrt{m_0})_1 \sim I_1(S_1)] > [\text{НВ} \sim \mu_2(S_2)] >$$

$$\xi_2(r) > 3,828 > 3,452 > 2,569 >$$

$$\xi_2(t) > 4,917 > 4,420 > 3,241 >$$

$$\xi_2(z) > 4,405 > 3,965 > 2,921 >$$

$$[\Delta_{21} \sim \mu_2(S_2)] > [(\sqrt{m_0})_1 \sim I_2(S_2)] > [\text{НВ} \sim (\sqrt{m_0})_2] >$$

$$\xi_2(r) > 2,277 > 2,256 > 1,862 >$$

$$\xi_2(t) > 2,847 > 2,818 > 2,277 >$$

$$\xi_2(z) > 2,574 > 2,549 > 2,075 >$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_1(S_1)] > [\Delta_{21} \sim I_1(S_1)] > [\Delta_{21} \sim \mu_1(S_1)] >$$

$$\xi_2(r) > 1,835 > 1,385 > 1,366 >$$

$$\xi_2(t) > 2,240 > 1,600 > 1,571 >$$

$$\xi_2(z) > 2,042 > 1,487 > 1,462 >$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_2(S_2)] > [\Delta_{21} \sim I_2(S_2)] >$$

$$\xi_2(r) > 1,242 > 1,209 >$$

$$\xi_2(t) > 1,385 > 1,335 >$$

$$\xi_2(z) > 1,304 > 1,261 >$$

$$[I_1(S_1) \sim I_2(S_2)] > [(\sqrt{m_0})_1 \sim (\sqrt{m_0})_2].$$

$$\xi_2(r) > 0,821 > 0,816.$$

$$\xi_2(t) > 0,669 > 0,659.$$

$$\xi_2(z) > 0,711 > 0,703.$$

8. Мажорантний ряд кореляційних зв'язків (рівень значущості $\alpha=0,01$) за ступенем лінійності для композиту флубон-ДМ:

$$[\Delta_{21} \sim (\sqrt{m_0})_2] < [\text{НВ} \sim \Delta_{21}] < [\text{НВ} \sim I_1(S_1)] < [\text{НВ} \sim \mu_1(S_1)] <$$

$$\xi_1(r) < 0,020 < 0,056 < 0,224 < 0,242 <$$

$$\xi_1(t) < 0,016 < 0,043 < 0,174 < 0,188 <$$

$$\xi_1(z) < 0,018 < 0,048 < 0,194 < 0,210 <$$

$$[\text{НВ} \sim I_2(S_2)] < [(\sqrt{m_0})_1 \sim I_1(S_1)] < [\text{НВ} \sim \mu_2(S_2)] <$$

$$\xi_1(r) < 0,261 < 0,290 < 0,389 <$$

$$\xi_1(t) < 0,203 < 0,226 < 0,309 <$$

$$\xi_1(z) < 0,227 < 0,252 < 0,342 <$$

$$[\Delta_{21} \sim \mu_2(S_2)] < [(\sqrt{m_0})_1 \sim I_2(S_2)] < [\text{НВ} \sim (\sqrt{m_0})_2] <$$

$$\xi_1(r) < 0,439 < 0,443 < 0,537 <$$

$$\xi_1(t) < 0,351 < 0,355 < 0,439 <$$

$$\xi_1(z) < 0,389 < 0,392 < 0,482 <$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_1(S_1)] < [\Delta_{21} \sim I_1(S_1)] < [[\Delta_{21} \sim \mu_1(S_1)] <$$

$$\xi_1(r) < 0,545 < 0,722 < 0,732 <$$

$$\xi_1(t) < 0,446 < 0,625 < 0,637 <$$

$$\xi_1(z) < 0,490 < 0,672 < 0,684 <$$

$$[(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_2(S_2)] < [\Delta_{21} \sim I_2(S_2)] <$$

$$\xi_1(r) < 0,806 < 0,828 <$$

$$\xi_1(t) < 0,722 < 0,749 <$$

$$\xi_1(z) < 0,767 < 0,793 <$$

$$[I_1(S_1) \sim I_2(S_2)] < [(\sqrt{m_0})_1 \sim (\sqrt{m_0})_2].$$

$$\xi_2(r) < 1,218 < 1,225.$$

$$\xi_2(t) < 1,496 < 1,518.$$

$$\xi_2(z) < 1,406 < 1,422.$$

2.3. Загальний аналіз результатів досліджень.

1. Як видно з табл. 3 і 4, твердість НВ поверхонь металевих контртіл без та з покриттями має нелінійні кореляційні зв'язки – нелінійно впливає на шорсткість $(\sqrt{m_0})_2$ цих поверхонь після 22 км тертя та зношування, питомо інтенсивність об'ємного зношування I_1 та коефіцієнт тертя μ_1 у режимі надграничних навантажень ($S_1=0...2$ км) та питомо інтенсивність об'ємного зношування I_2 та коефіцієнт тертя μ_2 у режимі граничних навантажень ($S_2=2...22$ км) та приріст шорсткості поверхонь контртіл $\Delta_{2-1}=(\sqrt{m_0})_2-(\sqrt{m_0})_1$ зі ступенями нелінійності ξ_2 :

- від 1,278 до 1,365 (для зв'язку НВ $\sim (\sqrt{m_0})_2$)

та від 2,318 до 3,672 (для зв'язків НВ $\sim I_1$, НВ $\sim I_2$, НВ $\sim \mu_1$, НВ $\sim \mu_2$, НВ $\sim \Delta_{2-1}$) під час випробувань полімерного композиту на основі ПТФЕ + 20% УТМ-8 [флубон-15(20)];

- від 1,492 до 1,633 (для зв'язку НВ $\sim (\sqrt{m_0})_2$)

та від 2,059 до 16,770 (для зв'язків НВ $\sim I_1$, НВ $\sim I_2$, НВ $\sim \mu_1$, НВ $\sim \mu_2$, НВ $\sim \Delta_{2-1}$) під час випробувань полімерного композиту на основі ПТФЕ + 12,5% УТМ-8 + 12,5% MoS₂ (флубон-ДМ).

Тут наявно видно за силою цих нелінійних зв'язків нерівність за ξ_2 : [флубон-15(20)] < [флубон-ДМ].

2. Між вихідною шорсткістю $(\sqrt{m_0})_1$ та шорсткістю $(\sqrt{m_0})_2$ поверхонь контртіл, що утворилася в процесі 22 км тертя та зношування, існує надійний лінійний зв'язок зі ступенем лінійності ξ_1 від 1,431 до 1,812 під час випробувань флубона-15(20) та від 1,528 до 2,117 – флубона-ДМ (наявна нерівність за ξ_1 : [флубон-15(20)] < [флубон-ДМ]), при цьому, так як $r_{xy} > 0$, то зменшення вихідної шорсткості $(\sqrt{m_0})_1$ приводить до зменшення шорсткості $(\sqrt{m_0})_2$, що утворилася на поверхні контртіла після тертя та зношування полімерного композиту.

Таблиця 5

Кореляційний аналіз ($\alpha=0,05$) протизносних та антифрикційних властивостей композиту флубон-ДМ під час тертя та зношування по металевих поверхнях контргтіл

Кореляційний зв'язок	Коефіцієнт кореляції (r_p)	t_p	z_p	Ступінь лінійності			Ступінь нелінійності		
				$\xi_1(r)$	$\xi_1(t)$	$\xi_1(z)$	$\xi_2(r)$	$\xi_2(t)$	$\xi_2(z)$
НВ $\sim (\sqrt{m_0})_2$	-0,3444	-1,323	-0,359	0,670	0,612	0,635	1,492	1,633	1,576
НВ $\sim I_1 (S_1)$	-0,1437	-0,524	-0,145	0,280	0,242	0,256	3,576	4,126	3,911
НВ $\sim I_2 (S_2)$	-0,1675	-0,613	-0,169	0,326	0,284	0,299	3,068	3,526	3,347
НВ $\sim \mu_1 (S_1)$	0,1552	0,566	0,157	0,302	0,262	0,277	3,311	3,813	3,617
НВ $\sim \mu_2 (S_2)$	-0,2496	-0,929	-0,255	0,486	0,430	0,451	2,059	2,324	2,219
НВ $\sim \Delta_{21}$	0,0357	0,129	0,036	0,070	0,060	0,063	14,395	16,770	15,845
$(\sqrt{m_0})_1 \sim (\sqrt{m_0})_2$	0,7853	4,573	1,059	1,528	2,117	1,871	0,654	0,472	0,534
$(\sqrt{m_0})_1 \sim I_1 (S_1)$	0,1857	0,681	0,188	0,361	0,316	0,332	2,767	3,170	3,012
$(\sqrt{m_0})_1 \sim I_2 (S_2)$	0,2842	1,069	0,292	0,553	0,495	0,516	1,808	2,021	1,936
$\Delta_{21} \sim I_1 (S_1)$	0,4628	1,882	0,501	0,901	0,872	0,885	1,110	1,148	1,130
$\Delta_{21} \sim I_2 (S_2)$	0,5305	2,256	0,591	1,032	1,045	1,044	0,969	0,957	0,958
$\Delta_{21} \sim (\sqrt{m_0})_2$	-0,0131	-0,047	-0,013	0,026	0,023	0,023	39,229	45,727	43,196
$I_1 (S_1) \sim I_2 (S_2)$	0,7807	4,504	1,047	1,519	2,085	1,850	0,658	0,480	0,540
$(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_1 (S_1)$	0,3494	1,345	0,365	0,680	0,622	0,645	1,471	1,607	1,551
$(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_2 (S_2)$	0,5164	2,174	0,571	1,005	1,007	1,010	0,995	0,994	0,990
$\Delta_{21} \sim \mu_1 (S_1)$	-0,4695	-1,917	-0,509	0,914	0,888	0,900	1,095	1,127	1,111
$\Delta_{21} \sim \mu_2 (S_2)$	0,2816	1,058	0,289	0,548	0,490	0,511	1,825	2,041	1,955

3. Вихідна шорсткість $(\sqrt{m_0})_1$ поверхні контргтіла та приріст шорсткості її у процесі тертя Δ_{2-1} нелінійно впливають на питому інтенсивність об'ємного зношування I_1 та I_2 зі ступенем нелінійності $\xi_2=1,024-1,917$ під час випробувань зразків полімерного композиту флубон-15(20) та $\xi_2=1,110-3,170$ під час випробувань зразків полімерного композиту флубон-ДМ (як бачимо зберігається нерівність за ξ_2 ([флубон-15(20)] < [флубон-ДМ]), за виключенням зв'язку $\Delta_{21} \sim I_2$ для флубону-ДМ, для якого спостерігається лінійна залежність зі ступенем лінійності $\xi_1=1,032-1,045$ та $r_{xy} > 0$.

4. Якщо для композиту флубон-15(20) існує лінійний зв'язок між вихідною шорсткістю поверхні контргтіла $(\sqrt{m_0})_1$ та коефіцієнтом тертя μ_1 у режимі надграничних навантажень ($S_1=0...2$ км) зі ступенем лінійності $\xi_1=1,092-1,132$, а між вихідною шорсткістю поверхні контргтіла $(\sqrt{m_0})_1$ та

коефіцієнтом тертя μ_2 у режимі критичних навантажень ($S_2=2...22$ км), приростом шорсткості поверхні контргтіла Δ_{2-1} та коефіцієнтом тертя μ_1 та μ_2 існують нелінійні зв'язки зі ступенем нелінійності $\xi_2=1,088-3,626$, то для композиту флубон-ДМ між вихідною шорсткістю поверхні контргтіла та коефіцієнтом тертя μ_2 у режимі критичних навантажень існує лінійний зв'язок зі ступенем лінійності $\xi_1=1,005-1,008$, а між $(\sqrt{m_0})_1$ та μ_1 та приростом шорсткості Δ_{21} поверхні контргтіла у процесі тертя та зношування за 22 км та коефіцієнтами тертя μ_1 та μ_2 у режимі надграничних μ_1 та граничних μ_2 навантажень існують нелінійні зв'язки зі ступенем нелінійності $\xi_2=1,095-2,041$ (тут нерівність за ξ_2 інша: [флубон-15(20)] > [флубон-ДМ]).

5. Відмітимо також, що під час випробувань композиту флубон-15(20) приріст шорсткості поверхні контргтіла Δ_{2-1} в процесі тертя та зношування лінійно змінює шорсткість поверхні контргтіла

тіла $(\sqrt{m_0})_2$, що утворилася в процесі тертя та зношування за 22 км, зі ступенем рівності $\xi_1=1,148-1,219$, у той же час при випробуваннях композиту флубон-ДМ цей зв'язок сильно нелінійний ($\xi_2=39,229-45,727$). Цікаво, що між інтенсивністю зношування I_1 в режимі надграничних навантажень та I_2 в режимі граничних навантажень існує лінійний зв'язок зі ступенем лінійності $\xi_1=1,942-25,301$ [для композиту флубон-15(20)] та $\xi_1=1,519-2,085$ (для композиту флубон-ДМ) при нерівності за ξ_1 : [флубон-15(20)] > [флубон-ДМ], при цьому коефіцієнти кореляції для обох матеріалів $r_{xy} > 0$, тобто під час менших I_1 (в режимі надграничних навантажень) спостерігаються і менші I_2 (в режимі граничних навантажень), хоча така закономірність відповідає більш високим питомим навантаженням як під час випробувань у першому, так і другому режимі, що говорить про ефект післядії впливу попередніх фізико-хімічних і механічних процесів на наступні процеси.

2.4. Індивідуальний аналіз результатів досліджень.

1. Як видно з табл. 1 і 2, контргтіла (метали та стопи) без покриття за зносостійкістю (відносна характеристика) полімерного композиту на основі ПТФЕ $[(1/I_1), \times 10^{-3}]$ можна розташувати у такі мажорантні ряди:

- а) +20% карбонізованого волокна УТМ-8:
 $S_1=0...2$ км (надграничні питомі навантаження):
 $(Al-Cu-Mg-Mn) << (Fe-C) < Ti < (Cu-Zn-Pb) < (Ti-Zr)$,
 $0,2 << 5,6 < 9,1 < 12,7 < 15,4$;
- $S_2=2...22$ км (граничні питомі навантаження):
 $(Al-Cu-Mg-Mn) << (Fe-C) < Ti < (Ti-Zr) < (Cu-Zn-Pb)$,
 $0,2 << 43,7 < 63,3 < 74,1 < 80,7$;
- б) +12,5% УТМ-8 + 12,5% MoS_2 :
 $S_1=0...2$ км (надграничні питомі навантаження):
 $(Al-Cu-Mg-Mn) < Ti << (Fe-C) < (Cu-Zn-Pb) < (Ti-Zr)$,
 $0,3 < 0,5 << 5,3 < 8,9 < 26,2$;
- $S_2=2...22$ км (граничні питомі навантаження):
 $(Al-Cu-Mg-Mn) << Ti < (Fe-C) < (Ti-Zr) < (Cu-Zn-Pb)$,
 $0,3 << 11,6 < 39,1 < 96,2 < 208,3$.

Таблиця 6

Кореляційний аналіз ($\alpha=0,01$) протизносних та антифрикційних властивостей композиту флубон-ДМ під час тертя та зношування по металевих поверхнях контргтіл

Кореляційний зв'язок	Коефіцієнт кореляції (r_p)	t_p	z_p	Ступінь лінійності			Ступінь нелінійності		
				$\xi_1(r)$	$\xi_1(t)$	$\xi_1(z)$	$\xi_2(r)$	$\xi_2(t)$	$\xi_2(z)$
НВ $\sim (\sqrt{m_0})_2$	-0,3444	-1,323	-0,359	0,537	0,439	0,482	1,862	2,277	2,075
НВ $\sim I_1 (S_1)$	-0,1437	-0,524	-0,145	0,224	0,174	0,194	4,461	5,753	5,148
НВ $\sim I_2 (S_2)$	-0,1675	-0,613	-0,169	0,261	0,203	0,227	3,828	4,917	4,405
НВ $\sim \mu_1 (S_1)$	0,1552	0,566	0,157	0,242	0,188	0,210	4,131	5,317	4,761
НВ $\sim \mu_2 (S_2)$	-0,2496	-0,929	-0,255	0,389	0,309	0,342	2,569	3,241	2,921
НВ $\sim \Delta_{21}$	0,0357	0,129	0,036	0,056	0,043	0,048	17,958	23,385	20,857
$(\sqrt{m_0})_1 \sim (\sqrt{m_0})_2$	0,7853	4,573	1,059	1,225	1,518	1,422	0,816	0,659	0,703
$(\sqrt{m_0})_1 \sim I_1 (S_1)$	0,1857	0,681	0,188	0,290	0,226	0,252	3,452	4,420	3,965
$(\sqrt{m_0})_1 \sim I_2 (S_2)$	0,2842	1,069	0,292	0,443	0,355	0,392	2,256	2,818	2,549
$\Delta_{21} \sim I_1 (S_1)$	0,4628	1,882	0,501	0,722	0,625	0,672	1,385	1,600	1,487
$\Delta_{21} \sim I_2 (S_2)$	0,5305	2,256	0,591	0,828	0,749	0,793	1,209	1,335	1,261
$\Delta_{21} \sim (\sqrt{m_0})_2$	-0,0131	-0,047	-0,013	0,020	0,016	0,018	48,939	63,764	56,859
$I_1 (S_1) \sim I_2 (S_2)$	0,7807	4,504	1,047	1,218	1,496	1,406	0,821	0,669	0,711
$(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_1 (S_1)$	0,3494	1,345	0,365	0,545	0,446	0,490	1,835	2,240	2,042
$(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_2 (S_2)$	0,5164	2,174	0,571	0,806	0,722	0,767	1,242	1,385	1,304
$\Delta_{21} \sim \mu_1 (S_1)$	-0,4695	-1,917	-0,509	0,732	0,637	0,684	1,366	1,571	1,462
$\Delta_{21} \sim \mu_2 (S_2)$	0,2816	1,058	0,289	0,439	0,351	0,389	2,277	2,847	2,574

Як бачимо, розташування металевих контртіл без покриття в мажорантних рядах за зносостійкістю полімерних композитів якісно не змінюються й після додаткового введення у композит на основі ПТФЕ + УТМ-8 порошку твердого мастила MoS_2 (лише змінюються кількісні співвідношення) як в режимі надграничних, так і граничних навантажень.

2. Ст-покриття поверхні контртіла мосяжа ЛС 59-1 збільшує I_1 у 1,61 рази під час випробування флубон-15(20) та у 3,43 рази під час випробування флубон-ДМ та зменшує I_2 у 3,02 рази [флубон-15(20)] та у 1,45 рази (флубон-ДМ), у той же час Ст-покриття поверхні контртіла алюмінієвого стопу Д-16 знижує I_1 флубону-15(20) у 11,91 раз, а флубону-ДМ – у 4,44 рази під час випробувань у режимі надграничних питомих навантажень, а також знижує I_2 флубону-15(20) у 41,25 рази, а флубону-ДМ – у 108,43 рази під час випробувань у режимі граничних питомих навантажень, тобто роль MoS_2 в полімерному композиті не є однозначною.

3. Оксидация поверхні контртіла – алюмінієвого стопу Д-16 без чи разом з частинками MoS_2 приводить до зменшення I_1 флубону-15(20) у 17,80 рази та у 18,91 рази відповідно до покривної технології, а композиту флубон-ДМ – у 15,62 рази та у 17,50 рази відповідно до покривної технології під час випробувань у режимі надграничних питомих навантажень, та зменшує I_2 флубону-15(20) у 253,85 рази і 275,0 рази відповідно до покривної технології та флубону-ДМ – у 837,2 рази і 642,9 рази відповідно до покривної технології під час випробувань у режимі граничних питомих навантажень. Таким чином, оксидация і, особливо, оксидация у присутності MoS_2 поверхні контртіла – алюмінієвого стопу Д-16, є високоефективним методом підвищення зносостійкості карбопластиків без і, особливо, з наповнювачем MoS_2 .

4. Оксидация поверхні контртіла – титанового стопу ВТ 1-00 приводить до значно меншого ефекту, ніж алюмінієвого стопу Д-16: I_1 флубону-15(20) зменшується у 1,15 рази та для флубону-ДМ – у 1,03 рази під час випробувань у режимі надграничних питомих навантажень та I_2 зменшується для флубону-15(20) у 1,53 рази та у 1,13 рази для флубону-ДМ під час випробувань у режимі граничних питомих навантажень.

5. Для контртіла стопу Ti-Zr (PK-20) оксидация поверхні приводить до зменшення I_1 флубону-15(20) у 1,75 рази, а флубону-ДМ – у 1,44 рази під час випробувань у режимі надграничних питомих навантажень та зменшення I_2 флубону-15(20) у 1,96 рази, а флубону-ДМ – у 1,39 рази під час випробувань у режимі граничних питомих навантажень, у той же час покриття поверхні PK-20 Ti-N (висока НВ) привело до зниження I_1 флубону-15(20) у 2,0 рази, а флубону-ДМ – у 1,57 рази під час випробувань у режимі надграничних питомих навантажень та до зниження I_2 флубону-15(20) у

2,60 рази, а флубону-ДМ – у 2,36 рази під час випробувань у режимі граничних питомих навантажень.

6. Доповнюючи висновки [28], зауважимо, що внаслідок лазерної обробки поверхні мікротвердість зони лазерного впливу збільшилася від 3,5 до 7,6-9,3 ГПа (для титанового стопу ВТ 1-00), від 3,3 до 5,3 ГПа [для титано-алюмінієвого стопу ПТ-3В (4% Al + 2% V)] і від 3,3-3,9 до 6,8-11,0 ГПа (для титано-цирконієвого стопу РК-20), при цьому структура обробленої зони ВТ 1-00 складалася із кількох шарів: верхній – зона стоплення з $H_{100} \sim 8$ ГПа, нижній – зона термічного впливу з $H_{100} \sim 6$ ГПа.

7. Зміцнення поверхневих шарів титанових стопів у зоні стоплення, ймовірно всього, пов'язане з насиченням поверхні стопу нітрогеном та киснем, внаслідок чого утворюються нітриди і оксиди титану. Зміцнення поверхні в зоні термічного впливу пов'язане з інтенсивною термодеструкцією і рекристалізацією, що зменшує розмір зерна і перешкоджає переміщенню дислокацій.

8. Під час лазерної обробки поверхонь стопів, внаслідок нестабільності переміщення лазерного променя по поверхні, зона стоплення характеризується порушенням початкової шорсткості і нерівномірним розподілом мікронерівностей, що впливало на початковий період тертя (табл. 3 і 4). Для композиту на основі поліімиду + 20% графітованого волокна ТГН-2м зносостійкість у початковий період збільшувалася у 3,3 рази (для РК-20) і 5,5 рази (для ВТ 1-00), порівняно з композитом на основі ПТФЕ + 20% карбонізованого вуглецевого волокна. Для основного періоду тертя лазерне зміцнення не вносить суттєвих змін, порівняно з оксидуванням (табл. 3 і 4).

При переході від тертя без мащення до тертя у дистильованій воді інтенсивність зношування композиту по стопах РК-20 і ВТ 1-00 після лазерного зміцнення збільшується від 2 до 12 разів [28].

Така технологія зміцнення поверхні Ti- та Ti-Zr-стопів (контртіл) приводить до збільшення I_1 флубону-15(20) у 1,61 рази (Ti-стоп) та у 1,48 рази (Ti-Zr-стоп), а I_1 флубону-ДМ зменшується у 1,13 рази (Ti-стоп) та збільшується у 1,40 рази (Ti-Zr-стоп) під час випробувань у режимі надграничних питомих навантажень, при цьому I_2 флубону-15(20) збільшується у 3,21 рази (Ti-стоп) та зменшується у 1,90 рази (Ti-Zr-стоп), а для флубону-ДМ I_2 зменшується у 1,37 рази (Ti-стоп) та у 1,49 рази (Ti-Zr-стоп) під час випробувань у режимі граничних питомих навантажень.

Покриття поверхні контртіла сталі 45 цинком привело до зниження I_1 флубону-15(20) у 6,99 рази та флубону-ДМ – у 4,41 рази під час випробувань у режимі надграничних питомих навантажень та до зниження I_2 флубону-15(20) у 7,90 рази, а флубону-ДМ – у 36,57 рази під час випробувань у режимі граничних питомих навантажень.

Висновки

1. Пошук кореляційних зв'язків між питомими інтенсивностями об'ємного зношування (I_1), коефіцієнтами тертя (μ) карбоволокнути, отриманого за ХМА-технологією з політетрафторетилену + 20% карбонізованого за 1123 К гідратцелюлозного волокна, твердістю (НВ), вихідною ($\sqrt{m_0}$)₁ та утвореною в процесі тертя та зношування ($\sqrt{m_0}$)₂ та приростом шорсткості ($\sqrt{m_0}$)₁ поверхні металевого контртіла на основі сталі 45, мідних, алюмінієвих, титанових стопів без та з хромовим, оксидним, цинковим, MoS_2 , TiN – покриттями під час випробувань у режимах надвисоких [μ_1 , I_1] і високих [μ_2 , I_2] питомих навантажень показало, лише між: вихідною ($\sqrt{m_0}$)₁ та утвореною в процесі тертя та зношування ($\sqrt{m_0}$)₂ шорсткостями поверхонь; зміною шорсткості (Δ_2) та шорсткістю ($\sqrt{m_0}$)₂, утвореною в процесі тертя та зношування; інтенсивностями об'ємного зношування в

режимах надвисоких (I_1) та високих (I_2) питомих навантажень; коефіцієнтом тертя в режимі надвисоких питомих навантажень (μ_1) та вихідною шорсткістю поверхонь ($\sqrt{m_0}$)₁, існує тісний лінійний зв'язок, у решти випадків між величинами існує надійний нелінійний зв'язок.

2. Природа металевих стопів контртіла без покриття впливає на зносостійкість полімерного композиту таким чином (у ряду зносостійкості зростає зліва направо): Al << Fe < Ti < Ti-Zr < Cu (у режимі високих навантажень).

3. Хромові, цинкові покриття, оксидация поверхні металічного контртіла може приводити до збільшення або зменшення зносостійкості суміжного полімерного композиційного матеріалу, при цьому режим оксидации поверхні (звичайний або за лазерною технологією) значно впливає на зносостійкість композиту.

4. Введення у покриття металеві поверхні контртіла мікрочастинок твердих мастил (MoS_2 , TiN) приводить до збільшення зносостійкості полімерного композиційного матеріалу.

Література

1. А.А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы (Химия, Москва, 1974).
2. А.А. Конкин, Термостойкие и негорючие волокна. Жаростойкие углеродные волокна (Химия, Москва, 1978).
3. Г.А. Сиренко, В.П. Сви́дєрський, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов, Антифрикционные термостойкие полимеры (Техніка, Київ, 1978).
4. Г.А. Сиренко, Антифрикционные карбопластики (Техніка, Київ, 1985).
5. Г.О. Сиренко, Створення антифрикційних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. ... докт. техн. наук (Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, Київ, 1997).
6. J.P. Giltrow, J.D. Lancaster, Nature, 214 (5093), 1106 (1967).
7. J.P. Giltrow, J.D. Lancaster, Wear, 16 (5), 359 (1970).
8. T. Tzukizoe, N. Ohmae, Tribology International, 8 (4), 171 (1975).
9. T. Tzukizoe, N. Ohmae, Proc. Intern. Conf. on Wear of materials (St. Luis: Amer. Soc. Mech. Eng., 1977), P. 518.
10. T. Tzukizoe, N. Ohmae, Frict. and Wear Polym. Compos., Amsterdam, 205 (1986).
11. T. Tzukizoe, N. Ohmae, Industrial Lubrication and Tribology, 28 (1), 19 (1976).
12. Z. Eliezer, V.D. Kxanna, M.F. Amateau, Wear, 51 (3), 169 (1978).
13. J. Metals and Mater, 2 (5), 285 (1968).
14. D. Play, M. Godet, Colleges Internationaux du C. N. R. S., 233 – Polimeres et Lubrification, (233), 413 (1975).
15. L. Eliezer, C.H. Romage, H.G. Rylander, R.H. Flowers, M.F. Amateau, Wear, 49 (1), 119 (1978).
16. J.D. Lancaster, Tribology International, 12, 65(1979).
17. I.C. Rosehnan, D. Tabor, J. Phys. D. Appl. Phys., 9 (17), 2517 (1976).
18. T. Tzukizoe, N. Ohmae, Trans. ASME, 99 (Ser.F, 4), 401 (1977).
19. E. Rabinowicz, Friction and wear of materials (Wiley, New-York, 1965).
20. Г.О. Сиренко, Ю.Д. Пахомов, Фізика і хімія твердого тіла, 15 (2), 380 (2014).
21. Sung Nak-Ho, Suh Nam P., Wear, 53 (1), 129 (1979).
22. N.P. Suh, Wear, 5A, 5 (1974).
23. Betts Scott, Dackow John, Murray Frank, ASLE Proc. 2nd Int. Conf. Solid. Lubr. (Denver Colo, Park Ridge, 111, 1978), P. 195.
24. Г.О. Сиренко, Ю.Д. Пахомов, Фізика і хімія твердого тіла, 15 (1), 173 (2014).
25. Г.О. Сиренко, В.П. Сви́дєрський, Л.Я. Мідак, О.С. Дробот, Проблеми трибології, 2, 63 (2004).
26. Г.О. Сиренко, Л.М. Солтис, В.П. Сви́дєрський, Б.О. Таланкін, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, XV, 150 (2012).

27. Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, О.С. Дробот, Л.В. Караванович, Фізика і хімія твердого тіла, 6 (2), 317 (2005).
28. Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, Л.В. Базюк, Фізика і хімія твердого тіла, 6 (4), 692 (2005).
29. Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, О.С. Дробот, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (4), 929 (2009).
30. О.М. Бялік, В.С. Черненко, В.М. Писаренко, Ю.Н. Москаленко, Металознавство (Політехніка, Київ, 2002).
31. П. Мюллер, П. Нойман, Р. Шторм, Таблицы по математической статистике (Финансы и статистика, Москва, 1982).
32. М.Н. Степнов, Статистическая обработка результатов механических испытаний (Машиностроение, Москва, 1972).

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Солтис Любов Михайлівна – кандидат хімічних наук, член-кореспондент Академії технологічних наук України, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Складанюк Марія Богданівна – провідний інженер, старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Сулима Ірина Володимирівна – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

УДК 544.643.076.2:661.666.1

Н.І. Нагірна, В.І. Мандзюк

Електрохімічна інтеркаляція йонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Вперше проведено комплексне дослідження процесу електрохімічної інтеркаляції йонів літію у пористий вуглецевий матеріал, отриманий із рослинної сировини, та встановлено закономірності впливу подальшої термохімічної модифікації на його структурні, морфологічні та електропровідні властивості, а також питомі енергетичні параметри літійових джерел струму з електродами на його основі. З'ясовано, що процес електрохімічної інтеркаляції йонів літію у пористий вуглецевий матеріал носить багатостадійний характер, який пов'язаний з формуванням поверхневого твердотілого шару та утворенням неперервного ряду сполук вкорінення виду Li_xC . Досліджено кінетику електрохімічних процесів у пористих вуглецевих матеріалах та визначено коефіцієнт електростимульованої дифузії йонів літію у структурі вуглецевого матеріалу. Сформовано лабораторні джерела струму на основі пористого вуглецевого матеріалу, енергетична ємність яких становить більше 150 мА·год./г впродовж 90 заряд / розрядних циклів.

Ключові слова: нанопористий вуглецевий матеріал, морфологія, фрактальна структура, електрохімічна інтеркаляція, літійові джерела струму.

N.I. Nagirna, V.I. Mandzyuk

Electrochemical Intercalation of Lithium Ions into Nanoporous Carbon Material

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

A complex study of the lithium ions electrochemical intercalation process into porous carbon material (PCM), derived from plant material, carried out for the first time in the thesis and the regularities of effect of production regimes and further modification of PCM on its structural, morphological, and conductive properties, as well as the specific energy parameters of lithium power sources based on it are set. It is found out that the structure of carbon material is formed at the first structural level by mass fractal aggregates formed from primary carbon nanoclusters and surface fractal aggregates regardless of the obtaining and modification conditions. It is shown that an increase in the temperature and time of thermal modification leads to the effective development of the mesoporous structure which accounts for 50% of the total pore volume and a maximum of pore size distribution is located close to 4 nm. It is explored that the lithium ions electrochemical intercalation process into PCM is the step-wise character that is associated with the formation of the solid electrolyte interface and forming a continuous series of insertion compounds such as Li_xC . The kinetics of the electrochemical processes in PCM is investigated and coefficient of electro-stimulated diffusion of lithium ions in the structure of the carbon material is defined. The laboratory power sources based on PCM having a capacity over 150 mA·h/g during 90 charge / discharge cycles are developed.

Key words: nanoporous carbon material, morphology, fractal structure, electrochemical intercalation, lithium power sources.

Стаття поступила до редакції 10.04.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

Процес електрохімічної інтеркаляції йонів літію у вуглецеві матеріали (ВМ) залежить, в значній мірі, від їх кристалічної структури та морфології. За останні десятиліття різні види ВМ (від криста-

лічних до розупорядкованих) були протестовані як аноди в літій-йонних джерелах струму. На даний час тільки графіт, як природного, так і синтетичного походження, найбільш широко використовується в електрохімічних джерелах струму, що випускаються промисловістю. Проте, невисока

теоретична питома ємність графіту (372 мА·год./г) та проблеми, які виникають під час його використання (значні зміни об'єму під час інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію, що приводять до втраченої питомої ємності) зумовили пошук нових ВМ, у яких ці явища відсутні чи зведені до мінімуму. Стрімкий розвиток ринку електронних пристроїв на сьогоднішній день ставить завдання пошуку вуглецевих електродів, що мають значно вищі значення питомої енергії та питомої потужності і меншу необоротну ємність. До таких матеріалів належать пористі вуглецеві матеріали (ПВМ), отримані із полімерів та сировини природного походження. Недоліком синтетичних ВМ, одержаних на основі органічних полімерів, є їх висока вартість та шкідливий вплив на навколишнє середовище під час одержання. ПВМ, які отримані із сировини рослинного походження (цукрового очерету, деревини, шкаралупи кокосів, фруктових кісточок, лущиння рису, арахісу, сої тощо), є більш перспективними із-за хімічної чистоти, екологічності, достатньої сировинної бази та її відновлюваності, низької собівартості, простоти переробки. Їх застосування, як електродів літєвих джерел струму (ЛДС), дало можливість досягти високих значень питомої ємності, яка перевищує 1000 мА·год./г. Проте, на даний час дослідження щодо використання даних матеріалів у пристроях генерації електричної енергії є недостатніми і не дають цілісної картини перебігу процесів струмоутворення, що не дозволяє, у свою чергу, прогнозувати перспективи їх подальшого використання. Тому, на даний час необхідним і актуальним стають дослідження впливу умов одержання та структурної модифікації ПВМ на його морфологічні та електропровідні параметри, а, відповідно, і на кінетику процесу електрохімічної інтеркаляції йонів літію в ПВМ та питомі енергетичні параметри ЛДС з електродами на його основі, що і складає предмет даних досліджень.

Аналітичним оглядом щодо сучасного стану використання ВМ у ЛДС виявлено структурні особливості ВМ та основні методи їх одержання. Проаналізовано механізми інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію у ВМ, з'ясовано основні чинники, які приводять до формування поверхневого твердотілого шару (ПТШ) на вуглецевих електродах, висвітлено закономірності кінетики процесу інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію у вуглецеві електроди. Зроблено висновок про відсутність комплексних досліджень ПВМ, отриманих із рослинної сировини, а саме: не з'ясований взаємозв'язок між структурою, морфологією і електропровідними параметрами матеріалу та питомими енергетичними характеристиками ЛДС, сформованих на їх основі.

Метою дослідження є з'ясування впливу умов одержання ПВМ та їх подальшої термохімічної модифікації на структуру, морфологію та кінетичні параметри струмоутворюючих процесів у ЛДС

із електродами на їх основі.

Поставлена мета передбачає розв'язання таких наукових завдань:

1) дослідження впливу температури карбонізації, термічної та хімічної модифікації ПВМ на його структурні, морфологічні та електропровідні властивості;

2) встановлення взаємозв'язку між морфологічними та енергетичними параметрами електродів ЛДС на основі ПВМ;

3) оптимізація режимів термічної та хімічної модифікації ПВМ для забезпечення високих питомих енергетичних параметрів ЛДС;

4) дослідження кінетики процесу електрохімічної інтеркаляції йонів літію в системі С / І М LiBF₄ (γ-бутиролактон) / Li;

5) виготовлення та апробація лабораторних зразків ЛДС на основі ПВМ.

I. Експериментальна частина

1.1. **Об'єкт дослідження:** структура, морфологія, електропровідність вуглецевих матеріалів; енергетичні параметри ЛДС на їх основі [1].

1.2. **Предмет дослідження:** пористі вуглецеві матеріали, отримані із рослинної сировини, та ЛДС, сформовані на їх основі.

1.3. **Матеріали та методи випробування.**

Описано технологічні способи отримання та термохімічної модифікації ПВМ, методи дослідження фізико-хімічних властивостей матеріалів та енергетичних параметрів ЛДС з електродами на їх основі: X-променевої дифрактометричний аналіз; малокутове X-променеве розсіяння; низькотемпературна порометрія; спектроскопія комбінаційного розсіяння світла; метод диференціального термічного та термогравіметричного аналізу; просвічуюча електронна мікроскопія у поєднанні з мікроскопом з аналізом; метод гальваностатичного заряду / розряду; спектроскопія електродного імпедансу; циклічна вольтамперометрія; гальваностатичне переривчасте титрування; методи математичної обробки результатів експерименту.

Кристалічна будова ПВМ досліджена методом X-променевого дифрактометричного аналізу, а їх фрактальна структура – методом малокутового X-променевого розсіяння (МКХР) з використанням дифрактометра ДРОН-3 в SiK_α-випромінюванні, під час відбивання монохроматизованого променя від площини (200) монокристалу LiF у режимі проходження пучка X-променевого випромінювання через зразок.

Пористість ПВМ вивчалась методом низькотемпературної адсорбції / десорбції азоту з використанням автоматичного сорбтометра Quantachrome Autosorb (Nova 2200e).

Оптичні властивості ПВМ досліджувалися методом мікро-комбінаційного розсіяння світла (мікро-КРС). Джерело випромінювання – Ar⁺/Kr⁺ лазер із довжиною хвилі 488,0 нм. Вимірювання

проводилися в геометрії зворотного розсіювання за допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin-Yvon T-64000, оснащеного конфокальним мікроскопом Olympus BX41.

Струмоутворюючі процеси за участю йонів літію та ПВМ досліджувалися у триелектродних елементах на основі літійвмісного електроліту (1 М LiBF₄ в γ-бутиролактоні) в гальваностатичному режимі за густиною струму 40 мкА/см² (2 мА/г) на восьмиканальній автоматичній установці TIONIT P2.00-xx.

Кінетику процесу струмоутворення вивчали методом спектроскопії електродного імпедансу (CEI) у діапазоні частот 10⁻²-10⁵ Гц, а потенціодинамічні дослідження проводилися в діапазоні 3,3-0,01 В за швидкістю сканування 0,5 мВ/с на амплітудно-частотному аналізаторі Autolab-PGSTAT / FRA-2.

II. Результати та обговорення

У цій частині статті представлені результати досліджень впливу температури гідротермальної карбонізації рослинної сировини на структуру, морфологію та електропровідність ПВМ, а також з'ясований вплив цих характеристик на питомі енергетичні параметри ЛДС з електродами на їх основі.

2.1. **Гідротермальна карбонізація вихідної сировини** проводилася у температурному інтервалі T = 873 - 1373 К за тиском водяної пари 0,6-0,8 МПа.

За даними X-променевого структурного аналізу ПВМ мають наноморфну структуру. Встановлено, що збільшення температури карбонізації зумовлює появу, поряд з аморфною фазою, графітових кристалітів розміром 2-3 нм і формування розвинутої пористої структури. Більш детальну інформацію про пористу структуру ВМ отримано методом МКХР. Спектри інтенсивності розсіяння зразків I(s) (де s – хвильовий вектор) мають форму монотонно спадних залежностей на всьому кутовому інтервалі вимірювання (рис. 1), що свідчить про хаотичний розподіл неоднорідностей густини (пор) і відсутність кореляції у їх взаємному розміщенні. За даними МКХР було визначено константу Порода, інтегральний інваріант Порода, ефективний радіус мікропор та питому поверхню матеріалу. Результати обчислень показали (табл. 1), що найбільше значення питомої поверхні S досягається термообробкою вихідної сировини за температури 1173 К. Подальше підвищення температури зумовлює збільшення розмірів пор і, відповідно, зменшення питомої поверхні.

2.2. **Окрім визначення параметрів пористої структури ПВМ, методом МКХР була досліджена їх фрактальна будова.** Для цього криві інтенсивності розсіяння будували у логарифмічних координатах ln I(s) = f{ln(s)} (рис. 2). Для кривих інтенсивності розсіювання зразків, отриманих за

температур карбонізації 973-1373 К, характерною особливістю є наявність трьох ділянок з різною залежністю інтенсивності від хвильового вектора. В інтервалі (s₂, s_{max}) розсіяння X-променів здійснюється поверхнею мікропор та нанокластерами вуглецю. В інтервалі (s₁, s₂) ці залежності мають лінійний характер, а їх нахил змінюється від n₁ = 2,65 до n₁ = 2,00 при зміні температури карбонізації від 973 до 1373 К. Оскільки 1 < n₁ < 3, то такий хід кривих інтенсивності вказує на формування масових (об'ємних) фрактальних агрегатів, сформованих з первинних вуглецевих нанокластерів. Їх фрактальна розмірність дорівнює D_v = n₁. Значення s₂ дозволяє дати оцінку розміру нанокластерів за формулою L₀ ≈ 2π / s₂ (табл. 1). Лінійний характер залежностей I(s) спостерігається і в діапазоні хвильових векторів (s_{min}, s₁), однак їх нахил змінюється від n₂ = 3,90 (для T = 973 К) до n₂ = 3,40 (для T = 1373 К). Оскільки 3 < n₂ < 4, то в даній кутовій ділянці спостерігається розсіяння поверхнею фрактальних агрегатів, розмірність яких дорівнює D_s = 6 - n₂.

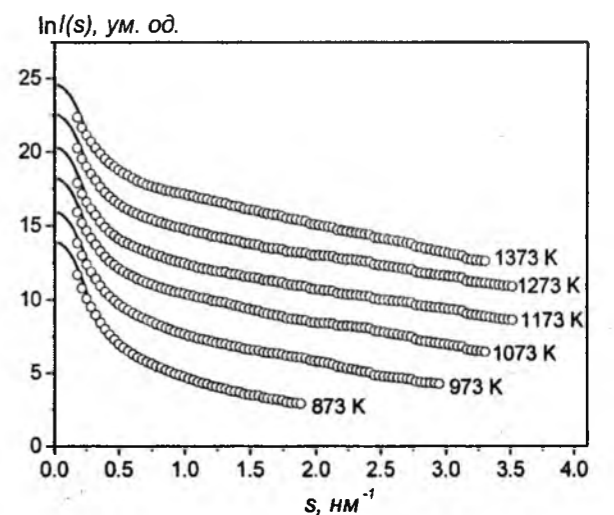


Рис. 1. Спектри МКХР у координатах ln I(s) = f(s): точки – експеримент, суцільна крива – розрахунок за допомогою програми GNOM.

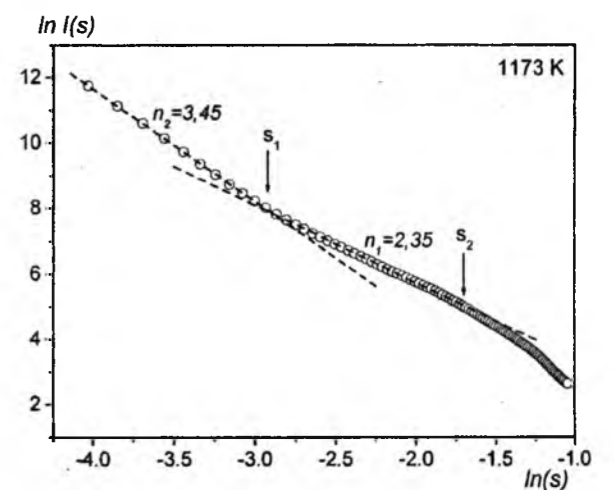


Рис. 2. Типовий спектр МКХР у координатах ln I(s) = f{ln(s)}.

Таблиця 1
Параметри пористої і фрактальної структури ПВМ

T, K	S, м ² /г	L ₀ , нм	R _p , нм	R _g , нм	D _v	D _s
873	355	10,0	5,03	12,6	—	—
973	366	3,1	4,09	12,4	2,65	2,10
1073	539	3,0	2,93	12,6	2,60	2,55
1173	707	3,4	2,32	12,7	2,35	2,55
1273	698	2,7	2,35	12,4	2,45	2,55
1373	346	4,8	4,05	12,5	2,00	2,60

Таблиця 2
Структурно-сорбційні характеристики ПВМ

T, K	S, м ² /г	S _{micro} , м ² /г	S _{ext} , м ² /г	V, см ³ /г	V _{micro} , см ³ /г	d, нм
873	357	282	75	0,186	0,119	2,087
923	407	354	53	0,193	0,149	1,893
973	374	338	36	0,174	0,143	1,850
1023	343	292	51	0,166	0,123	1,937
1073	382	338	44	0,182	0,143	1,908
1123	331	314	17	0,148	0,131	1,783
1173	265	185	80	0,151	0,078	2,282
1223	168	96	72	0,116	0,040	2,674
1273	45	34	11	0,031	0,014	2,743
1323	24	18	6	0,018	0,008	3,012
1373	12	9	3	0,011	0,005	3,062

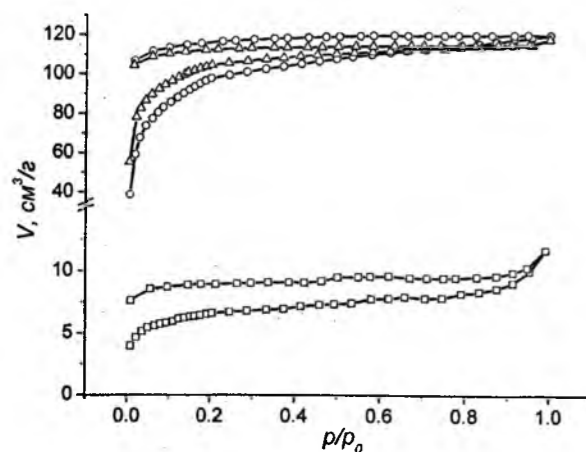


Рис. 3. Ізотерми сорбції азоту ПВМ з температурою карбонізації: 873 К (-○-), 1073 К (-Δ-), 1323 К (-□-).

Зразки, які отримані за температур карбонізації 1073-1373 К, характеризуються близькими значеннями розмірності фрактальної поверхні. У зразку, отриманому за температури 973 К, розмірність поверхні наближається до 2, що відповідає рівній (нефрактальній) поверхні. Для оцінки розмірів фрактальних кластерів проводили екстраполяцію кривих інтенсивності до $s = 0$ за допомогою програми GNOM (рис. 1). Встановлено, що радіус інерції кластерів R_g змінюється в межах 12-13 нм (табл. 1).

2.3. Оскільки в ЛДС електрохімічні процеси протікають тільки в тій частині електродного матеріалу, поверхня якого контактує з електролітом, то крім інформації про загальну пористість ПВМ, необхідно знати й величину його відкритої пористості. У цьому плані інформативним є метод низькотемпературної порометрії, який базується на отриманні ізотерм адсорбції / десорбції азоту. Встановлено, що ізотерми адсорбції азоту для ПВМ (рис. 3), одержаних в інтервалі температур карбонізації 873-1173 К, належать до I типу згідно класифікації IUPAC і є характерними для мікропористих твердих тіл, що мають відносно малу зовнішню поверхню.

2.4. Для ПВМ, отриманих за більш високих температур, ізотерми адсорбції належать до II типу, що є характерним для непористих адсорбентів. Кількісний аналіз ізотерм сорбції дав можливість розрахувати значення питомої поверхні S, поверхні мікропор S_{micro} і мезопор S_{ext} загального об'єму пор V, об'єму мікропор V_{micro} та середнього діаметра пор d (табл. 2). Як видно з табл. 2, ПВМ, які одержані в діапазоні температур 873 - 1173 К, характеризуються достатньо високим значенням питомої поверхні, величина якої зменшується під час збільшення температури. При досягненні температур T > 1223 К питома поверхня зменшується більше, ніж на порядок. При цьому зменшується також загальний об'єм пор і об'єм мікропор: в діапазоні температур 873-1123 К частка мікропор становить 64-88 %, тоді як за більш високих температур їх вміст не перевищує 50 %. Така закономірність пов'язана із фізико-хімічними процесами, що відбуваються під час карбонізації вихідної сировини: видалення летких компонентів на стадії циклізації, ароматизації та поліконденсації приводить до формування розвиненої мікропористої структури із слабо вираженою зовнішньою поверхнею. Під час підвищення температури має місце перехід від стадії поліконденсації ароматичних молекул до стадії першої карбонізації, під час якої починається формування вуглецевих шарів та утворення первинних зародків графіту. Внаслідок цього кількість мікропор зменшується, відбувається їх злиття з переходом у мезопори та формування мікрочастинок непористого ПВМ.

2.5. Співставляючи дані табл. 1 і табл. 2, можна виявити наявність у ПВМ відкритої і закритої пористості. Зокрема, в діапазоні температур

873-973 К значення питомої поверхні зразків, які одержані вказаними методами, майже співпадають, що вказує на домінування у даних зразках відкритої пористості (частка відкритих пор становить майже 100 %). Під час збільшення температури карбонізації частка відкритих пор зменшується також для ПВМ, отриманих за температур 1073 і 1173 К, до 72 і 36 % відповідно. Для ПВМ, одержаних за температури 1273-1373 К, частка відкритих пор становить всього 6,3-4,9 %. За даними розподілу пор за розмірами (РПР), одержаними методами ВЖН та DFT, слідує, що у досліджуваних зразках домінують мікропори, максимум яких лежить в околі d = 1,4 нм, причому об'єм мікропор залишається незмінним навіть у матеріалі, одержаному за температури 1173 К. Вище цієї температури об'єм мікропор зменшується на порядок.

2.6. Однією з основних вимог, яким повинні задовольняти електродні матеріали, є їх висока електропровідність. Проведені методом СЕІ дослідження ПВМ показали, що збільшення температури карбонізації вище 973 К приводить до суттєвого зростання електропровідності матеріалу (рис. 4). Це зумовлено тим, що за нижчих температур карбонізації має місце неповне вигорання органічної основи вихідної сировини та незавершене формування складного каркасу із сконденсованих ароматичних груп, утворених із атомів вуглецю. Як наслідок, загальний опір частинок ПВМ, який визначається опором окремої частинки і контактним опором між ними, залишається достатньо високим: значення провідності у даному діапазоні температур становить 0,31-1250 мкОм⁻¹·м⁻¹.

Під час підвищення температури до 1273 К спостерігається збільшення питомої електропровідності ПВМ до величини 24,23 Ом⁻¹·м⁻¹, а за температури 1373 К її значення дорівнює 17,38 Ом⁻¹·м⁻¹.

2.7. Для встановлення причин зміни питомої електропровідності ПВМ під час збільшення температури карбонізації були записані та проаналізовані спектри мікро-КРС. В одержаних спектрах виявлені інтенсивні G- (~1500-1630 см⁻¹) і D1 (~1355-1380 см⁻¹)-смуги, які відповідають E_{2g} і A_{1g} коливним модам атомів вуглецю з sp² типом хімічного зв'язку відповідно. Встановлено, що зменшення повної ширини цих смуг на половині висоти вказує на збільшення ступеня графітизації ПВМ, і як наслідок, зростання його питомої електропровідності. Крім того, у спектрах ПВМ виявлені додаткові D3- і D4-смуги, які вказують на наявність аморфного вуглецю та розорієнтованих кристалітів графіту. Незначне зменшення питомої електропровідності за високих температур пов'язане, за даними ІЧ-спектроскопії, із появою на поверхні ПВМ [≡C-OH і ≡C=O] функціональних груп, які збільшують бар'єр під час переносу електронів.

2.8. На основі ПВМ були виготовлені електроди дослідних джерел струму. Результати досліджень струмоутворюючих процесів у ЛДС засвід-

чують, що вкорінення йонів літію в ПВМ носить стабільний характер: на розрядних кривих (рис. 5) можна виділити 3-4 ділянки з різним кутом нахилу, на кожній з яких швидкість перебігу електрохімічних процесів є відмінною. Встановлено, що найбільше значення питомої ємності C_n мають ЛДС на основі ПВМ, одержаного за температури карбонізації 1023 К (табл. 3). З'ясовано також, що частка питомої ємності ε_{поч}, яка витрачена в інтервалі напруг 2,8-0,5 В, задовільно корелює із величиною питомої поверхні ПВМ. Це вказує на те, що за певних напруг основні електрохімічні процеси пов'язані з перебігом електрохімічних реакцій на межі розділу фаз електроліт/ПВМ. Спостерігається також відповідність між часткою питомої ємності ε_{платос} витраченої за напруг, менших 0,5 В, та розмірами нанокластерів, з яких сформовано ПВМ.

2.9. За даними циклічної вольтамперометрії, перший розряд ЛДС на основі ПВМ пов'язаний із деградацією розчинника та утворенням на поверхні катодного матеріалу поверхневого твердотільного шару (ПТШ). Формування ПТШ на поверхні ПВМ підтверджується результатами X-променевого дифрактометричного аналізу, згідно якого на дифрактограмі можна чітко виділити 2 піки в околі 38,6 та 44,9°, що відповідають фазі LiF, яка характеризується кубічною симетрією (просторова група Fm $\bar{3}$ m).

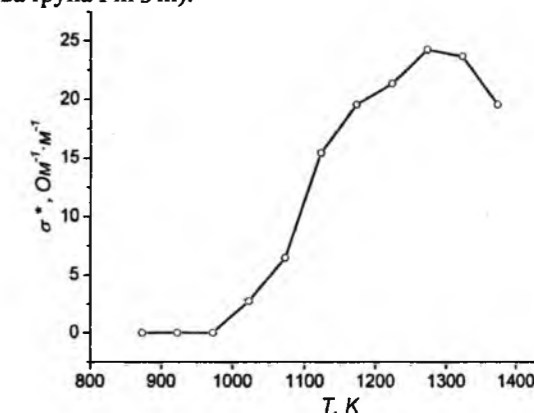


Рис. 4. Залежність повної електропровідності ПВМ від температури карбонізації.

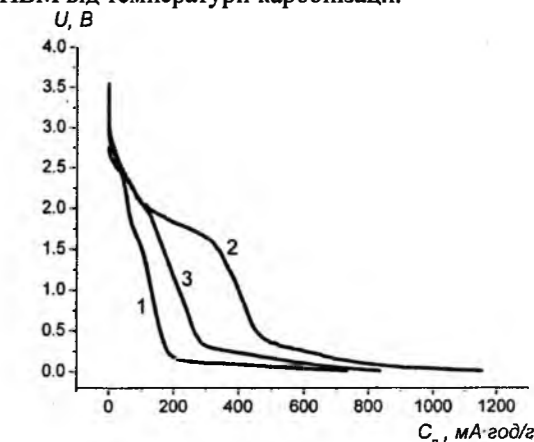


Рис. 5. Розрядні криві електрохімічних елементів на основі ПВМ, отриманих за температур 873 К (1), 1073 К (2) і 1373 К (3).

Таблиця 3
Енергоємні параметри ЛДС на основі ПВМ

T, K	x	C _n , мА·год./г	E _n , Вт·год./кг	E _{поч.} , %	E _{плато.} , %
873	0,33	730	325	39	61
923	0,36	800	445	37	63
973	0,39	866	575	30	70
1023	0,51	1138	690	28	72
1073	0,46	1025	779	45	55
1123	0,44	984	977	53	47
1173	0,27	593	643	54	46
1223	0,26	571	500	52	48
1273	0,24	545	553	55	45
1323	0,39	877	754	48	52
1373	0,37	835	547	34	66

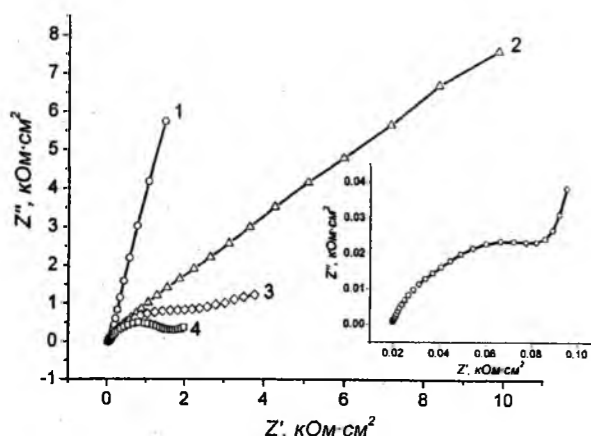


Рис. 6. Діаграми Найквіста електрохімічної системи на основі ПВМ: 1 – x = 0,025; 2 – x = 0,078; 3 – x = 0,112; 4 – x = 0,141 (вставка відображає високочастотну ділянку діаграми Найквіста за x = 0,025).

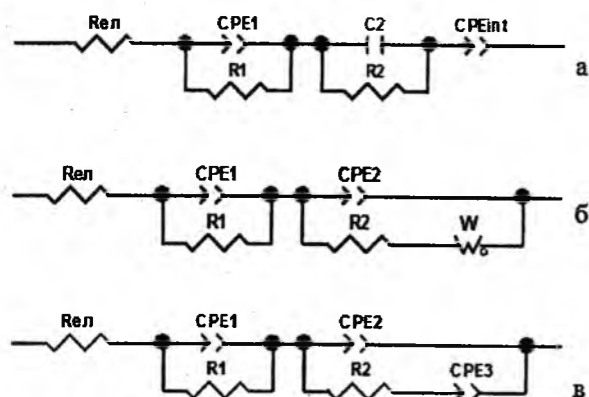


Рис. 7. ЕЕС, що відображають процес струмотворення за участю йонів літію.

Слід зазначити, що процес електрохімічного вкорінення йонів літію в ПВМ носить необоротний характер: для всіх ПВМ після першого циклу необоротна ємність становить понад 80 %, тоді як після другого циклу її значення зменшується в середньому до 50 %. При цьому значення зарядної ємності залишається практично незмінним, що пов'язане із протіканням оборотних електрохімічних процесів типу $xLi^+ + xe^- + C \rightarrow Li_xC$.

2.10. Додаткова інформація про перебіг електрохімічних процесів була одержана методом SEI. Електрохімічне джерело для досліджень було виготовлене на основі ПВМ, отриманого за температури карбонізації 1023 К. Для інтерпретації діаграм Найквіста (рис. 6) були використані еквівалентні електричні схеми (ЕЕС), які приведені на рис. 7.

Аналіз залежностей параметрів ЕЕС від ступеня інтеркаляції x дозволяє змоделювати електрохімічні процеси в ЛДС. Процес струмотворення можна умовно розділити на 4 стадії. Перша стадія ($0 < x < 0,078$) відповідає процесу накопичення йонів літію на поверхні ПВМ та початку формування ПТШ (рис. 7, а). На другій і третій стадії ($0,078 \leq x < 0,141$) вся поверхня ПВМ покривається ПТШ і відбувається зростання його товщини (рис. 7, б). При значеннях $x > 0,141$ (рис. 7, в), поряд із процесами, що відбуваються на поверхні, має місце формування фаз вкорінення типу Li_xC за рахунок інтеркаляції йонів літію в об'єм частинок ПВМ (4 стадія).

На основі даних SEI було також визначено коефіцієнти електростимульованої дифузії йонів літію D. Аналіз зміни коефіцієнта дифузії D від ступеня вкорінення x (рис. 8) свідчить про його монотонний спадний характер як на початку процесу вкорінення ($0,025 < x < 0,078$), коли має місце співіснування на поверхні ПВМ ділянок, вільних від плівки ПТШ ($D_1 = 2 \cdot 10^{-8} - 4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ – крива 1), та покритих нею ($D_2 = 1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ – крива 2), так і за $x \geq 0,078$, коли поверхня ПВМ повністю покривається плівкою ПТШ, геометричні розміри якої під час зростання x також збільшуються ($D_3 = 2 \cdot 10^{-11} - 6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ – крива 3). Різкий спад значень D_1 і D_2 (на 2-3 порядки) на початковому етапі електрохімічного процесу відповідає формуванню приповерхневого шару, збагаченого вкоріненними йонами літію, електростатична взаємодія яких утруднює процес подальшої інтеркаляції.

Незначне зменшення параметра D_3 , яке відображається кривою 3, свідчить про стабілізацію процесу проникнення йонів літію в електродний матеріал. Для перевірки достовірності одержаних методом SEI значень коефіцієнта дифузії, його величина визначалась також методом гальваностатичного переривчастого титрування (ГСПТ). Проведені розрахунки підтвердили, що дійсно спостерігається зменшення значення D ($D_3 = 1,5 \cdot 10^{-8} - 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$) під час зростання ступеня інтеркаляції x.

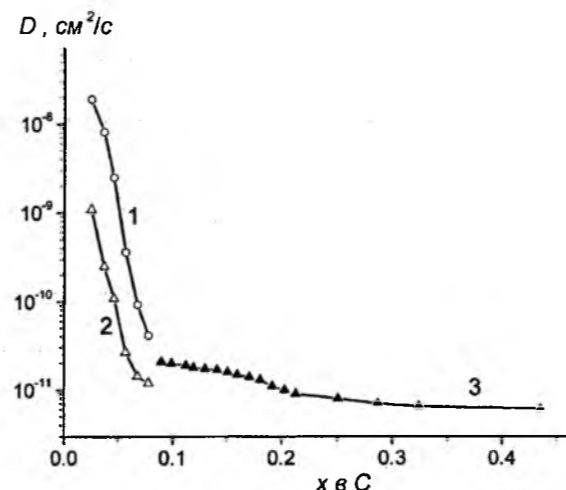


Рис. 8. Залежність коефіцієнта дифузії йонів літію від ступеня інтеркаляції x під час їх вкорінення у ПВМ (1), плівку ПТШ (2) та у структуру ПТШ + ПВМ (3).

2.11. З'ясований вплив термічної модифікації та хімічного відмивання ПВМ, отриманого гідротермальною карбонізацією за температури 1023 К, на його структуру і морфологію та встановлено взаємозв'язок між умовами термічної модифікації (температура і час) і хімічної обробки (вид травника) на енергоємні параметри електродів на його основі. Досліджена також можливість використання ПВМ як анодів для вторинних ЛДС.

2.12. На основі даних МКХР (табл. 4) встановлено, що термічна модифікація вихідного матеріалу приводить до суттєвого збільшення питомої поверхні та розвитку пористої структури.

З'ясовано, що при $T_{\text{мод}} = 573 \text{ К}$ у зразках формується високодисперсна об'ємна фрактальна структура, що утворена вуглецевими нанокластерами, розмір яких становить $L_1 = 4-9 \text{ нм}$. Поряд з

нею виникає менш високодисперсна структура, яка сформована із кластерів розмірами $L_2 = 16-25 \text{ нм}$. Збільшення температури модифікації до 673 і 773 К приводить також до зростання об'єму пор та їх питомої поверхні. Під час тривалої термообробки (більше 2,5 год.) утворюються кластери радіусом $R_c = 12-16 \text{ нм}$, які, у свою чергу, сформовані із нанокластерів радіусом $r_c = 1,5-3 \text{ нм}$. Зростання тривалості модифікації приводить не тільки до збільшення розмірів вуглецевих наночастинок, але й до переходу від фрактальної до рівної поверхні поділу фаз, яка має розмірність $D_s = 2$.

Аналіз кривих інтенсивності розсіяння X-променів ПВМ, модифікованих за температури 873 К, свідчить також про розсіяння на міжфазній фрактальній поверхні. Характерно, що збільшення тривалості термообробки не змінює фрактальної розмірності поверхні ($D_s = 2,55-2,60$). Досліджувані матеріали також можна розглядати як двофазні пористі структури, що утворені з вуглецевих кластерів радіусом $R_c = 15-16 \text{ нм}$, які, у свою чергу, сформовані з нанокластерів радіусом $r_c = 2,0-2,5 \text{ нм}$, та порами з розвинутою фрактальною поверхнею. Значне зростання об'єму пор та питомої поверхні термічно модифікованих ПВМ підтверджується результатами низькотемпературної порометрії (табл. 5).

2.13. Із отриманих даних слідує, що термічна модифікація ПВМ приводить до значного зростання його питомої поверхні. Цей ефект найяскравіше виражений для температур 673 і 773 К, для яких дані величини збільшуються майже у 2 рази. Така ситуація пов'язана, насамперед, із частинним вигоранням приповерхневих шарів частинок вуглецю, що приводить до розкриття замкнутої пористості матеріалу. Дещо іншою є ситуація із розвитком мезопористої структури ПВМ. Якщо для зразків вуглецю, модифікованих за температур

Таблиця 4

Параметри пористої і фрактальної структури термічно модифікованих ПВМ

t _{мод} , год.	T _{мод} = 573 К			T _{мод} = 673 К			T _{мод} = 773 К			T _{мод} = 873 К		
	S, м²/г	D _v	D _s	S, м²/г	D _v	D _s	S, м²/г	D _v	D _s	S, м²/г	D _v	D _s
0,25										777		2,6
0,5	785	2,7	2,2	634	2,4	2,8	665	–	2,5	788	–	2,55
0,75										853	–	2,6
1	729	–	–	657	–	2,7	774	–	2,4	847	–	2,6
1,5	805	2,5	2,3	694	–	2,4	767	–	2,2			
2	773	2,5	2,3	734	–	2,2	806	–	2,0			
2,5	755	2,55	2,7	832	–	2,1	915	–	2,0			
3	768	2,4	2,7	795	–	2,0	912	–	2,0			

Для вихідного матеріалу S_n = 529 м²/г; D_v = 2,4; D_s = 2,6.

Таблиця 5

Параметри пористої структури термічно модифікованих ПВМ

$T_{\text{мод}}, \text{K}$	$t_{\text{мод}}, \text{год.}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{micro}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ext}}, \text{м}^2/\text{г}$	$\frac{S_{\text{micro}}}{S}, \%$	$V, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{micro}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{meso}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\frac{V_{\text{micro}}}{V}, \%$	$d, \text{нм}$
вихідний	–	343	292	51	86	0,166	0,123	0,043	74	1,937
573	0,5	361	339	51	94	0,158	0,145	0,013	92	1,746
	1	443	425	18	96	0,179	0,174	0,005	97	1,620
	1,5	434	410	24	95	0,179	0,163	0,016	91	1,654
	2	439	418	21	95	0,180	0,166	0,014	92	1,643
	2,5	451	424	27	94	0,184	0,164	0,020	89	1,637
	3	450	423	27	94	0,188	0,168	0,020	89	1,672
673	0,5	433	380	53	88	0,175	0,165	0,010	84	1,752
	1	513	453	60	88	0,232	0,179	0,053	77	1,809
	1,5	542	478	74	88	0,260	0,191	0,069	73	1,917
	2	573	500	73	87	0,285	0,203	0,085	71	1,990
	2,5	614	504	110	82	0,398	0,205	0,193	52	2,595
	3	652	535	117	82	0,413	0,215	0,198	52	2,538
773	0,5	526	463	63	88	0,252	0,186	0,066	74	1,913
	1	623	522	101	84	0,354	0,211	0,143	60	2,274
	1,5	616	519	97	84	0,361	0,211	0,150	58	2,344
	2	653	550	103	84	0,384	0,223	0,161	58	2,350
	2,5	586	492	94	84	0,350	0,200	0,150	57	2,387
	3	479	404	75	84	0,294	0,165	0,129	56	2,459
873	0,25	465	411	54	88	0,217	0,165	0,052	76	1,867
	0,5	497	464	33	93	0,221	0,184	0,037	83	1,778
	0,75	464	441	23	95	0,194	0,172	0,022	87	1,672
	1	457	439	18	96	0,189	0,171	0,018	90	1,650

673 і 773 К, кількість та об'єм мезопор по відношенню до вихідного матеріалу зростає в декілька разів (від 0,043 см³/г до 0,198 см³/г), то модифікація за температур 573 і 873 К, навпаки, зумовлює їх зменшення (від 0,043 см³/г до 0,018 см³/г). Слід вважати, що температура 573 К є недостатньою для ефективного вигорання слабозв'язаних атомів вуглецю та злиття дрібних мікропор у мезопори. У той же час, під час модифікації за температури 873 К створюються значні градієнти температур в об'ємі зерен ПВМ, внаслідок чого відбувається трансформація їх структури, найбільш ймовірно, це зумовило ущільнення графенових шарів та зближення частинок одна до одної, що приводить до зменшення діаметру пор та спричиняє перехід мезопор у мікропори. На користь останнього свідчать і дані за визначення середнього діаметру пор,

згідно з якими його значення зменшується від 1,937 нм (вихідний зразок) до 1,650 нм ($t_{\text{мод}}=3$ год.).

Термічна модифікація ПВМ приводить також до змін у РПР. Найбільш помітні зміни характерні для зразків, модифікованих за температур 673 і 773 К впродовж 2-3 год.: поряд із максимумом в околі 1,4 нм, який відповідає мікропорам, з'являється відносно широкий пік (від 2,8 нм до 5 нм) із максимумом при 4 нм, що відповідає мезопорам, частка яких сягає до 50 %.

2.14. Порівняння даних МКХР та низькотемпературної порометрії дало можливість встановити, що найбільш суттєво термічна модифікація сприяє розвитку відкритої пористої структури за температур 673 і 773 К – частка відкритих пор α зростає від 65 до 82 %. Температура 573 К є недостатньою для ефективного формування мезопори-

стої структури (α зменшується до 55 %). Для зразків, модифікованих за 873 К, основною причиною зменшення параметра α (від 65 до 54 %) є ущільнення структури ПВМ. Це приводить як до збільшення мікропористості, так і до формування ультрамікропор та закриття частини відкритих пор. Збільшення температури модифікації ПВМ (573, 673 і 773 К) приводить також до зменшення їх питомої електропровідності (рис. 9). Це зумовлено розвитком мікро- і мезопористої структури. Поява значної кількості пор у частинках вуглецю збільшує кількість і величину бар'єрів для переносу заряду як у самій частинці, так і в контактній частинці, що, у свою чергу, зумовлює зменшення їх питомої електропровідності. Іншою причиною зменшення питомої електропровідності є збільшення вмісту кисню на поверхні частинок вуглецю. Підтвердженням цього явища є результати мікрозондового аналізу хімічних первнів: у спектрах вихідного зразка виявлено карбон (88-94 ат. %), кисень (5-11 ат. %), силіцій (до 0,2 ат. %), калій (до 0,1 ат. %), натрій (до 0,3 ат. %), кальцій (до 0,3 ат. %), ферум (до 1,2 ат. %), магній (до 0,1 ат. %).

Під час збільшення температури і тривалості модифікації ПВМ відбувається зростання концентрації кисню на поверхні від 8 до 15 %; концентрація інших домішкових атомів практично не змінюється.

Для ПВМ, модифікованих за температури 873 К, питома електропровідність, навпаки, зростає (рис. 9, крива 4). Основною причиною цього явища є ущільнення та упорядкування структури матеріалу за рахунок переходу мезопор у мікропори, у результаті чого покращуються контакти між частинками. Гальваностатичні дослідження

дали можливість з'ясувати вплив термічної модифікації ПВМ на енергоємні параметри ЛДС з електродами на його основі (табл. 6).

Як видно з даних табл. 6, максимальні значення питомої ємності та енергії має електрохімічна система на основі ПВМ, модифікованих за температур 673 і 773 К впродовж 2,5 год. Під час їх використання в ЛДС величина питомої ємності та енергії зростає в 1,3 та 2,3 рази відповідно по відношенню до вихідного матеріалу.

2.15. Аналогічний взаємозв'язок між морфологічними параметрами ПВМ і величиною питомої ємності спостерігається під час дослідження процесів струмоутворення з використанням методу циклічної вольтамперометрії.

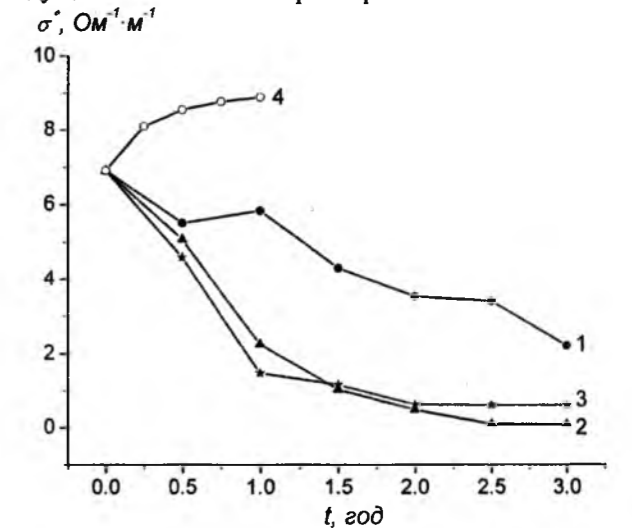


Рис. 9. Залежність питомої електропровідності ПВМ від тривалості модифікації за температур 573 (1), 673 (2), 773 (3) і 873 К (4).

Таблиця 6

Енергоємні параметри ЛДС на основі термічно модифікованих ПВМ

$t_{\text{мод}}, \text{год.}$	$T_{\text{мод}} = 573 \text{ K}$			$T_{\text{мод}} = 673 \text{ K}$			$T_{\text{мод}} = 773 \text{ K}$			$T_{\text{мод}} = 873 \text{ K}$		
	x	C_n	E_n	x	C_n	E_n	x	C_n	E_n	x	C_n	E_n
0,25										0,479	1070	1249
0,5	0,308	687	423	0,297	664	452	0,470	1049	831	0,439	981	858
0,75										0,434	969	985
1	0,313	698	493	0,301	673	641	0,452	1010	800	0,421	941	785
1,5	0,367	820	597	0,324	724	705	0,432	966	1058			
2	0,304	678	586	0,439	980	971	0,649	1449	1297			
2,5	0,285	637	579	0,676	1511	1559	0,672	1500	1620			
3	0,348	778	654	0,556	1243	1337	0,504	1126	1257			

Розмірність питомої ємності C_n – мА·год./г; питомої енергії E_n – Вт·год./кг.
Для вихідного матеріалу $x = 0,51$; $C_n = 1138$ мА·год./г; $E_n = 690$ Вт·год./кг.

Найбільш суттєві зміни у кількості перенесеного заряду спостерігаються для ПВМ, що мають розвинену мезопористу структуру. Зокрема, за $t_{\text{мод}}=2,5$ год. величина питомої ємності під час першого розряду зростає більш, ніж у 2,5 рази по відношенню до вихідного матеріалу, а її значення під час заряду ЛДС залишається практично незмінним. Необоротна ємність для даних матеріалів становить 65-80 %, причому її величина не корелює із значенням питомої поверхні та об'ємом пор ПВМ.

2.16. Для з'ясування особливостей кінетики процесу інтеркаляції йонів літію в термічно модифікований ПВМ ($T_{\text{мод}} = 673$ К, $t_{\text{мод}} = 2,5$ год.) проводили дослідження методом СЕІ. За результатами досліджень встановлено, що процес вкорінення йонів літію носить багатадний характер. За $0 < x < 0,187$ має місце формування ПТШ на поверхні частинок вуглецю. При подальшому збільшенні x відбувається зростання товщини плівки ПТШ і формування фаз типу Li_xC . ЕЕС, яка моделює електрохімічні процеси в досліджуваній системі, є аналогічною до схеми, наведеної на рис. 7а, проте, для кращого наближення теоретичної моделі до експериментальної, в ній ємність C_2 замінена елементом постійної фази ємнісного типу CPE_2 .

Слід зазначити, що найбільш суттєво змінюються параметри елементів ЕЕС (порівняно із параметрами схеми, що описують електрохімічні процеси в ЛДС на основі вихідного матеріалу), що відображають перенесення заряду у структурі частинок вуглецю – опір перенесення заряду та дифузійні обмеження зменшуються. Таким чином, розкриття внутрішньої пористості та утворення значної кількості мезопор у поєднанні з формуванням досконалого за структурою ПТШ (його опір на завершальній стадії вкорінення становить ~ 135 Ом·см² порівняно із 1,18 кОм·см² для вихідного матеріалу) створює більш сприятливі кінетичні умови для вкорінення йонів літію в модифікований ПВМ. Підтвердженням цього є також результати по визначенню коефіцієнта дифузії йонів літію D . Для модифікованого ПВМ, коефіцієнт дифузії йонів літію під час зростання ступеня інтеркаляції x зменшується також на 3 порядки ($D = 5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-11}$ см²/с), проте він є більшим у 2 рази порівняно з вихідним матеріалом. Розрахунок коефіцієнта дифузії методом ГСПТ дав близькі до вищенаведених результатів: значення цього коефіцієнту лежить в межах $9 \cdot 10^{-9} - 2,7 \cdot 10^{-11}$ см²/с.

2.17. Щоб з'ясувати, яким чином впливає стан поверхні ПВМ (наявність на поверхні різного роду функціональних груп та неорганічних домішок і включень) на величину розрядної ємності ЛДС, була проведена хімічна обробка ПВМ, отриманого за температури карбонізації 1023 К, в хлоридній, флуоридній та нітратній кислотах. Як видно із результатів МКХР, наведених у табл. 7, найбільш суттєво на пористість вихідного зразка

впливає хімічна обробка нітратною кислотою і в меншій мірі – флуоридною.

У результаті обробки кисневмісними та безкисневмісними кислотами питома поверхня ПВМ зменшується, а радіус пор, відповідно, зростає. Це пов'язано, насамперед, із травленням приповерхневого шару частинок вуглецю, що приводить до його вирівнювання, зменшення шорсткості (фрактальності) і переходу мікропор в мезопори. Для ПВМ, відмитого у хлоридній кислоті, питома поверхня, навпаки, зростає. Причиною цього, найбільш ймовірно, є те, що хлоридна кислота сильніше розчиняє домішкові атоми та інші сполуки поверхні ПВМ та слабше – приповерхневі ділянки вуглецю. На часткове вирівнювання поверхні вказують дослідження фрактальної структури ПВМ. Для всіх зразків фрактальна розмірність поверхні D , по відношенню до вихідного матеріалу зменшується. Крім цього, спостерігається формування об'ємних та поверхневих фрактальних структур у зразках, оброблених у хлоридній та флуоридній кислотах. Менші значення розмірності об'ємних фракталів (табл. 7) спостерігається в матеріалі, обробленого в хлоридній кислоті, що відповідає більш розвинутій пористій структурі. Зменшення параметрів пористої структури хімічно оброблених ПВМ підтверджується і результатами низькотемпературної порометрії (табл. 7). Хімічна обробка також зменшує частку відкритих пор у загальній пористості матеріалу: від 65 % до 32 % під час обробки хлоридною кислотою і до 8 % – плавиковою кислотою. Це пов'язано як із структурними перетвореннями в об'ємі і на поверхні частинок вихідного матеріалу, так і зі зменшенням концентрації функціональних груп на поверхні. За даними ІЧ-спектроскопії в спектрах ПВМ спостерігається як зменшення інтенсивності смуг, що відповідають валентним коливанням $O-H$ спиртових і фенольних груп на поверхні ПВМ (у ділянці 3000-3800 см⁻¹), деформаційним коливанням $C=O$ в $COOH$ -групах (1425 см⁻¹), валентним коливанням $C=C$ ароматичних кілець (1590 см⁻¹), так і зникнення смуг, що пов'язані, насамперед, із бічними деформаційними коливаннями $C-H$ -груп, розташованих на краях ароматичних площин (< 800 см⁻¹), коливаннями $=CH_2$ -груп (876 см⁻¹) та валентними $C-H$ коливаннями в асиметричних і симетричних CH_2 -групах (положення максимуму в околі 2925 і 2850 см⁻¹ відповідно). Зменшується також концентрація домішкових атомів: за даними мікрозондового аналізу первнів повністю видаляються атоми магнію, калію, натрію і кальцію, а кількість атомів силіцію і феруму зменшується до 0,1 ат. %.

2.18. За результатами гальваностатичних досліджень, хімічна обробка ПВМ приводить до зменшення питомої ємності C_n та енергії E_n . Після обробки ПВМ хлоридною, флуоридною і нітратною кислотами значення питомої ємності ПВМ

Таблиця 7
Параметри пористої і фрактальної структури хімічно оброблених ПВМ

Реагенти обробки	МКХР				Низькотемпературна порометрія				
	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$R_p, \text{ нм}$	D_v	D_s	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{micro}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_p, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$R_p, \text{ нм}$
без обробки	529	1,9	2,4	2,6	343	292	0,166	0,123	1,937
<i>HCl</i>	626	2,2	2,10	2,25	202	109	0,102	0,045	2,029
<i>HF</i>	360	4,2	2,60	2,35	29	0	0,034	0	4,643
<i>HNO₃</i>	91	14,6	–	2,00	–	–	–	–	–

становить 700, 545 і 625 мА·год./г відповідно, а питомої енергії – 715, 450 і 470 Вт·год./кг відповідно. Основними причинами спаду розрядної ємності є зменшення питомої поверхні хімічно оброблених ПВМ і, як наслідок, ємності, затраченої на формування ПТШ, а також зменшення концентрації функціональних груп на поверхні ПВМ. За даними циклічної вольтамперометрії процес електрохімічної інтеркаляції йонів літію є необоротним. Величина необоротної ємності після першого циклу становить 86 % (для *HCl*), 87 % (для *HF*) і 93 % (для *HNO₃*). На наступних циклах заряд / розряду її величина зменшується. Величина оборотної ємності залишається незмінною.

Оцінка коефіцієнта дифузії йонів літію в хімічно оброблених ПВМ методом ГСПТ дала наступні результати. Для матеріалів, оброблених хлоридною і флуоридною кислотами, величина D під час зростання ступеня інтеркаляції знаходиться в межах $4 \cdot 10^{-9} - 3 \cdot 10^{-11}$ та $2 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-11}$ см²/с відповідно. Після обробки нітратною кислотою коефіцієнт дифузії на початковій стадії вкорінення зменшується приблизно на порядок і становить $4 \cdot 10^{-10}$ см²/с. На завершальному етапі його значення дорівнює $2 \cdot 10^{-11}$ см²/с.

2.19. Для з'ясування можливості використання ПВМ як анодів вторинних ЛДС, були сформовані лабораторні джерела струму в корпусах типорозміру CR2016. Як електроліт використовували 1 М розчин $LiPF_6$ у суміші розчинників – етиленкарбонат / диметилкарбонат / диетиленкарбонат у співвідношенні 1 : 1 : 1. Густина струму становила $C/20$ (де $C = 372$ мА·год./г). Для дослідження були вибрані ПВМ, карбонізований за температури 1023 К, та термічно модифікований ($T_{\text{мод}} = 673$ К, $t_{\text{мод}} = 2,5$ год.) і хімічно оброблений ПВМ. Встановлено, що для всіх зразків при першому розряді питома ємність перевищує 450 мА·год./г. Починаючи з другого циклу, як зарядна, так і розрядна ємності різко зменшуються до 130-250 мА·год./г, проте гістерезис між зарядною і розрядною кривими зменшується, що вказує на поступову стабілізацію структури електрода і його перебудову в процесі циклювання. Із результатів заряд / розрядних досліджень також витікає, що величина необоротної ємності все ще залишається високою (від

110 мА·год./г для ПВМ, обробленого флуоридною кислотою, до 419 мА·год./г для ПВМ, обробленого нітратною кислотою).

Основною причиною, що приводить до значної необоротної ємності, є формування пасивуючої плівки ПТШ. Очевидно, чим більшою є питома поверхня ПВМ, тим більше витрачається заряду на формування ПТШ. Зокрема, для карбонізованого ПВМ, значення питомої поверхні якого становить 343 м²/г, необоротна ємність дорівнює 207 мА·год./г (36 %), тоді як для термічно модифікованого ПВМ з питомою поверхнею 586 м²/г – 375 мА·год./г (59 %). Із результатів досліджень також витікає, що питома ємність, починаючи з другого циклу, зменшується майже у два рази. При подальшому циклюванні відмінність у значеннях зарядної і розрядної ємності зменшується, а кулонівська ефективність перевищує 95 %. Найменше значення необоротної ємності має вторинне ЛДС на основі ПВМ, обробленого у флуоридній кислоті – після 93 заряд / розрядних циклів її величина становить 66 %. Найбільше значення необоротної ємності характерне для термічно модифікованого – 86 % (85 циклів) та обробленого нітратною кислотою – 91 % (90 циклів) ПВМ. Таким чином, тривале циклювання не приводить до зміни заряд-розрядних характеристик електрода, що вказує на високу стабільність електрохімічних характеристик анодних матеріалів на основі ПВМ та можливість їх використання в літій-йонних джерелах струму.

Висновки

1. Встановлений взаємозв'язок між технологічними умовами отримання ПВМ і його кристалічною структурою, морфологією та фрактальною будовою. З'ясовано, що у діапазоні температур карбонізації вихідної сировини 873-973 К значення питомої поверхні, отримані методами МКХР і низькотемпературної порометрії, співпадають, що вказує на домінування у даних зразках відкритої пористості (частка відкритих пор становить близько 100 %). Під час збільшення температури карбонізації від 1073 до 1173 К частка відкритих пор

зменшується до 72 і 36 % відповідно, а за температури 1273-1373 К становить 6,3-4,9 %.

2. З'ясовано, що структура вуглецевого матеріалу на першому найнижчому структурному рівні утворена масовими фрактальними агрегатами, сформованими з первинних вуглецевих нанокластерів розміром 2,7-4,8 нм, та поверхневими фрактальними агрегатами. Збільшення температури карбонізації приводить до зменшення масової фрактальної розмірності ($D_v=2,65-2,00$) та збільшення поверхневої фрактальної розмірності поверхневих фракталів ($D_s=2,10-2,60$), які формують загальну структуру пор. При цьому поверхнева фрактальна розмірність відкритої пористої структури зменшується ($D_s=2,57-2,17$), що вказує на утворення практично рівної (нефрактальної) поверхні.

3. Термічна модифікація ПВМ приводить до збільшення об'єму і площі поверхні пор. За температур модифікації 673 і 773 К впродовж 2-3 год. внаслідок розширення та злиття мікропор спостерігається інтенсивне утворення мезопористої структури, частка якої становить до 50 % від загального об'єму пор, а максимум у розподілі пор за розмірами знаходиться в околі 4 нм. При цьому отриманий матеріал, залежно від температури модифікації, сформований вуглецевими кластерами радіусом 7-13 нм, що складаються із нанокластерів радіусом 1,5-3 нм. Збільшення тривалості модифікації приводить як до збільшення розмірів вуглецевих наночастинок і фрактальних кластерів, так і зумовлює перехід від фрактальної до рівної поверхні поділу ($D_s=2$).

4. Збільшення температури карбонізації ПВМ, отриманого із рослинної сировини, приводить до зростання ступеня графітизації, в результаті чого його питомою електропровідність зростає на 6 порядків. Термічна модифікація за температур 573, 673 і 773 К зумовлює зменшення провідності ПВМ у 3-80 разів за рахунок значного розвитку мікро- і мезопор, які збільшують число і величину бар'єрів для переносу заряду як у самій частинці, так і на контакті між частинками, а також збільшують вміст хімічно зв'язаного кисню на поверхні частинок ПВМ у середньому від 8 до 15 %.

5. Показано, що процес електрохімічної інтеркаляції йонів літію в ПВМ носить багатостадійний характер. У діапазоні напруг 3,2-0,5 В електрохімічні процеси пов'язані з формуванням ПТШ, який, за даними X-променевого дифрактометричного аналізу, відповідає фазі LiF (просторова група $Fm\bar{3}m$). За напругами, менших за 0,5 В, відбувається формування неперервного ряду нестехіометричних сполук вкорінення типу Li_xC згідно реакції: $xLi^+ + xe^- + C \rightarrow Li_xC$. Встановлено, що значення питомої ємності на першому етапі корелює з величиною питомої поверхні ПВМ, а на другому – із розмірами нанокластерів, з яких сформовано ПВМ.

6. Встановлено, що максимальне значення питомої ємності (1138 $mA \cdot год./г$) має електрохімічна система на основі ПВМ, одержаного за температури карбонізації 1023 К. Термічна модифікація цього матеріалу за температур 673 і 773 К впродовж 2,5 год. дозволяє підвищити питому ємність на 30 % за рахунок суттєвого зростання його питомої поверхні і, як наслідок, збільшення частки заряду, витраченого на формування ПТШ.

7. З'ясовано кінетичні особливості перебігу електрохімічних процесів у ЛДС на основі вихідного та термічно модифікованого ПВМ у діапазоні частот $10^{-2} - 10^5$ Гц, запропоновано еквівалентні електричні схеми, які дозволяють задовільно моделювати спектр імпедансу у всьому частотному діапазоні. Отримано залежності параметрів еквівалентної схеми від рівновагового потенціалу (складу) Li_xC -електроду. Розраховано коефіцієнт дифузії йонів літію в електродному матеріалі, значення якого лежить у межах $10^{-8} - 10^{-12}$ cm^2/s . Достовірність цих даних підтверджується результатами гальваностатичного переривчастого титрування, згідно з якими дана величина під час зростання ступеня інтеркаляції зменшується від 10^{-8} до 10^{-11} cm^2/s .

8. На основі ПВМ сформовано вторинні ЛДС у корпусах типорозміру CR2016, зарядна ємність яких за струмом $C/20$ зберігається на рівні 150 $mA \cdot год./г$ впродовж більш, ніж 90 заряд / розрядних циклів.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше проведено комплексне дослідження процесу електрохімічної інтеркаляції йонів літію в ПВМ, отриманий із рослинної сировини (кісточка абрикосу), та встановлено закономірності впливу режимів отримання та подальшої термохімічної модифікації ПВМ на його структурні, морфологічні та електропровідні властивості, а також питомі енергоємні параметри ЛДС на його основі.

2. Вперше з'ясовано, що зростання температури карбонізації приводить до зменшення масової фрактальної розмірності від 2,65 до 2,00 та збільшення загальної поверхневої фрактальної розмірності від 2,10 до 2,60. При цьому поверхнева фрактальна розмірність відкритої пористої структури зменшується від 2,57 до 2,17, що вказує на формування практично плоскої (нефрактальної) поверхні. Термічна модифікація ПВМ у температурному інтервалі 573-873 К впродовж 0,25-3 год. приводить до збільшення розмірів вуглецевих наночастинок і фрактальних кластерів, а також зменшення шорсткості його поверхні.

3. Встановлена залежність між енергоємними параметрами ЛДС, виготовлених на основі ПВМ, та його структурою і морфологією. Підібрано оптимальні режими отримання та модифікації ПВМ ($T_{карб.} = 1023$ К, $T_{мод.} = 623$ К, $t_{мод.} = 2,5$ год.),

при яких електрохімічна система $C / 1 M LiBF_4$ (у-бутиролактон) / Li має максимальне значення питомої ємності ($C_{ном.} = 1510$ $mA \cdot год./г$).

4. З'ясовано, що зростання ступеня графітизації вуглецевого матеріалу під час збільшення температури карбонізації від 873 до 1373 К зумовлює зростання питомої електропровідності більш, ніж на 6 порядків. Термічна обробка ПВМ за температури 573, 673 і 773 К в атмосфері повітря, внаслідок інтенсивного утворення мікро- і мезопор та формування на поверхні частинок з $=C-OH$ і $=C=O$ груп, приводить до зменшення питомої електропровідності в 3-80 разів.

5. Досліджено кінетику електрохімічного вкорінення йонів літію в ПВМ та з'ясовано багатостадійний характер цього процесу. У діапазоні напруг до 0,5 В електрохімічні процеси пов'язані з деструкцією електроліту та утворенням на поверхні частинок вуглецю плівкової фази LiF (просторова група $Fm\bar{3}m$). При менших напругах відбувається формування сполук вкорінення типу Li_xC згідно реакції: $xLi^+ + xe^- + C \rightarrow Li_xC$.

Практичне значення отриманих результатів

1. Результати комплексного дослідження фрактально-пористої структури ПВМ, сформованої під впливом термохімічної модифікації, можуть бути використані у промисловому виробництві вуглецю, що має наперед задані властивості.

2. Визначено оптимальні умови отримання та термохімічної модифікації нанопористих ВМ, які забезпечують високі енергетичні параметри електродів ЛДС.

3. Сформовано лабораторні зразки літєвих джерел електричної енергії на основі нанопористого ВМ, які витримують більше 90 заряд / розрядних циклів струмом $C/20$ із збереженням зарядної ємності на рівні 150 $mA \cdot год./г$.

4. Результати досліджень можуть бути використані під час викладання спеціальних курсів циклу "Фізика і хімія поверхні", "Електрохімія", "Адсорбція і пориста структура твердих тіл", "Хімія наноматеріалів" тощо.

Література

1. Н.І. Нагірна, Електрохімічна інтеркаляція йонів літію у нанопористий вуглецевий матеріал (Дис. на здобуття наук. ступ. к.ф.-м.н., Івано-Франківськ, 2013).
2. В.І. Мандзюк, Ю.О. Кулик, Н.І. Нагірна, І.А. Климишин, І.М. Будзуляк, Фізика і хімія твердого тіла, 14 (1), 154 (2013).
3. В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Н.І. Нагірна, Б.І. Рачій, Фізична інженерія поверхні, 11 (1), 112 (2013).
4. В.І. Мандзюк, Ю.О. Кулик, Н.І. Нагірна, І.П. Яремій, Фізика і хімія твердого тіла, 13 (3), 616 (2012).
5. В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, Ю.О. Кулик, Р.П. Лісовський, Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наукових праць. Фізика. Електроніка, 2 (1), 85 (2012).
6. В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, В.В. Стрельчук, С.І. Будзуляк, І.М. Будзуляк, І.Ф. Миронюк, Б.І. Рачій, Фізика і хімія твердого тіла, 13 (1), 94 (2012).
7. В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, Р.П. Лісовський, Б.І. Рачій, Я.Т. Соловко, Р.І. Мерена, Вісник національного університету "Львівська політехніка". Електроніка, (708), 84 (2011).
8. В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, Східноєвропейський журнал передових технологій, 4/8 (64), 42 (2013).
9. V.I. Mandzyuk, N.I. Nagirna, V.A. Povazhnyi, L.V. Golovko, V.I. Rachiy, Матеріали XIII Міжнародної конференції "Фізика і технологія тонких плівок та наносистем" (Івано-Франківськ, 2011), С. 171.
10. N.I. Nagirna, V.I. Mandzyuk, V.I. Rachiy, Materials of the mediterranean-east-europe meeting "Multifunctional nanomaterials (NanoEuroMed 2011)" (Uzhgorod, 2011), P. 198.
11. В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012), С. 392.
12. Н.І. Нагірна, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Б.І. Рачій, Р.І. Мерена, Матеріали XII Міжнародної конференції "Фундаментальні проблеми преобразования энергии в литиевых электрохимических системах" (Краснодар, 2012), С. 188.
13. V.I. Mandzyuk, I.M. Budzulyak, N.I. Nagirna, V.I. Rachiy, Матеріали XIV Міжнародної конференції "Фізика і технологія тонких плівок та наносистем" (Івано-Франківськ, 2013), С. 226.

Нагірна Надія Іванівна – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник.

Мандзюк Володимир Ігорович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки.

ІСТОРИЯ ХІМІЇ

УДК 546.11

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, І.Ю. Старко

Хронологія відкриттів, пов'язаних із Гідрогеном. Частина 2. Відкриття XIX – XXI століть

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

На основі аналізу багаточисельних літературних джерел наведено хронологію історичних відкриттів, пов'язаних з Гідрогеном (XIX-XXI століть). До відкриттів XIX століття належать: електроліз води (Ніколсон, Карлайль), створення першого двигуна внутрішнього згорання (де Ріваз), який працював на суміші водню і кисню, винайдення «лампи Деберейнера», виявлення Гідрогену на Сонці (Кірхгоф, Бунзен), відкриття розчинності водню у паладії (Грем), зрідження водню (Пікте, Ольшевський, Врублевський) тощо. До відкриттів XX століття належать: застосування методу гідрогенізації рослинних олій (Норман), введення шкали рН (Сьоренсен), відкриття синтезу амоніаку (Габер), відкриття орто- та параводню тощо. Окремі розділи присвячені історії відкриття ізоотопів Гідрогену (Дейтерію та Тритію) та використання водню у повітроплаванні. Дана стаття містить також огляд сучасного стану та тенденцій розвитку робіт в області водневої енергетики, паливних елементів, металгідридних сполук як перспективних акумуляторів водню, описано дослідження, присвячені отриманню металічного водню.

Ключові слова: Гідроген, водень, протій, дейтерій, тритій, газ, гідрид-йон, гідроксоній, воднева енергетика, паливний елемент, металічний водень.

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, I.Yu. Starko

Timeline of Discoveries Related to Hydrogen. Part 2. Discoveries of the XIX – XXI Centuries

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

Based on the analysis of numerous references the historical timeline of discoveries related to hydrogen (XIX -XXI centuries) it was considered. Prior to the opening of the nineteenth century include: electrolysis of water (Nicholson, Carlisle), creating the first internal combustion engine (de Rivaz), who worked on a mixture of hydrogen and oxygen, the invention of "lamp Döbereiner", detection of hydrogen in the Sun (Kirchhoff, Bunsen), opening the solubility of hydrogen in palladium (Graham), liquefaction of hydrogen (Pictet, Olszewski, Vrublyevskyy) and others. Prior to the opening of the twentieth century include: the use of the method of hydrogenation of vegetable oils (Norman), the introduction of a pH scale (Sørensen), synthesis of ammonia (Haber), the opening of ortho- and para-hydrogen and others. Separate chapters are devoted to the history of the discovery of isotopes of hydrogen (deuterium and tritium) and the use of hydrogen in aeronautics. This article provides an overview of the current state and trends of work in the field of hydrogen energy, fuel cells, metal hydride compounds as promising hydrogen batterie, described research on obtaining metallic hydrogen.

Key words: hydrogen, prothium, deuterium, tritium, gas, hydride ion, hydrogen energy, hydroxonium, fuel cells, metallic hydrogen.

Стаття постуила до редакції 19.09.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

I. Відкриття XIX століття

1. У 1800 р. Уільям Ніколсон та Ентоні Карлайль розклали воду на кисень і водень, пропускаючи через неї електричний струм. Вода стала першою речовиною, яку піддали електролізу [1].

З 1800 р. водень використовувався у водяному газі (суміші водню і карбон (II) оксиду) для освітлення і як добавка до міського газу (суміші метану, карбон (II) оксиду та водню) для опалення. Ці гази замінили природний газ як енергоносії у середині XX століття [1].

2. У 1803 р. англійський хімік та фізик Джон Дальтон (1766-1844) (рис. 1) висунув основні положення хімічної атомістики, стверджуючи, що матерія складається з атомів і що всі зразки тієї чи іншої сполуки складаються із комбінації атомів.

Для візуалізації своєї теорії Дальтон використовував власну систему символів, представлену в підручнику «Новий курс хімічної філософії», опубліковану у 1808 р. Продовжуючи дослідження, Дальтон через деякий час опублікував таблицю відносних атомних мас шести первнів – Гідрогену, Оксигену, Нітрогену, Карбону, Сульфору, Фосфору, прийнявши масу Гідрогену за 1. На рис. 2 зображено символ Гідрогену, який використав Дальтон.



Рис. 1. Джон Дальтон (1766 – 1844).

ELEMENTS			
○ Hydrogen 1	⊙ Strontian 86	○ Oxalic	
⊖ Azote 5	⊙ Barytes 66	○ Citric	
● Carbon 5	⊙ Iron 56	○ Acetic	
○ Oxygen 7	⊙ Zinc 66	○ Tartaric	
⊙ Phosphorus 9	⊙ Copper 56		
⊕ Sulphur 13	⊙ Lead 90		
⊙ Magnesia 20	⊙ Silver 190		
⊙ Lime 24	⊙ Gold 190		
⊙ Soda 26	⊙ Platina 190		
⊙ Potash 42	⊙ Mercury 187		

Рис. 2. Знак Гідрогену (а) та знаки хімічних первнів і сполук із вказаними атомними масами Джона Дальтона (б) («Новий курс хімічної філософії», 1808 р.).

3. У 1807 р. французький винахідник Франсуа Ісаак де Ріваз (1752-1829) побудував перший двигун внутрішнього згорання з електричним запалюванням, який працював на суміші водню і кисню [2] і описав його у французькому патенті, опублікованому в 1807 р. У 1808 р. він встановив його в примітивний робочий автомобіль (рис. 3).

У 1812-1815 р.р. Г. Деві визнав Гідроген невід'ємною складовою частиною кислот всупереч Лавуазьє, який вважав таким Оксиген (звідси назва *oxygen*, від грецького οξύς γενέσθαι – той, що народжує кислоту) [3].

4. У 1823 р. Йоганн Деберейнер (1780-1849) (рис. 4) винайшов першу кишенькову запальничку для запалювання сигар, яка отримала назву «лампа Деберейнера» (рис. 5, 6) [1]. Це був перший пристрій для отримання водню, впроваджений у масове виробництво (було продано більше 20000 таких запальничок). Водень, отриманий за реакцією цинку із сульфатною кислотою, проходив над губчастою платиною і миттєво реагував з киснем з утворенням води на поверхні металу. Внаслідок виділення тепла запалювався водень газової фази і з'являлося полум'я. Так зване каталітичне горіння

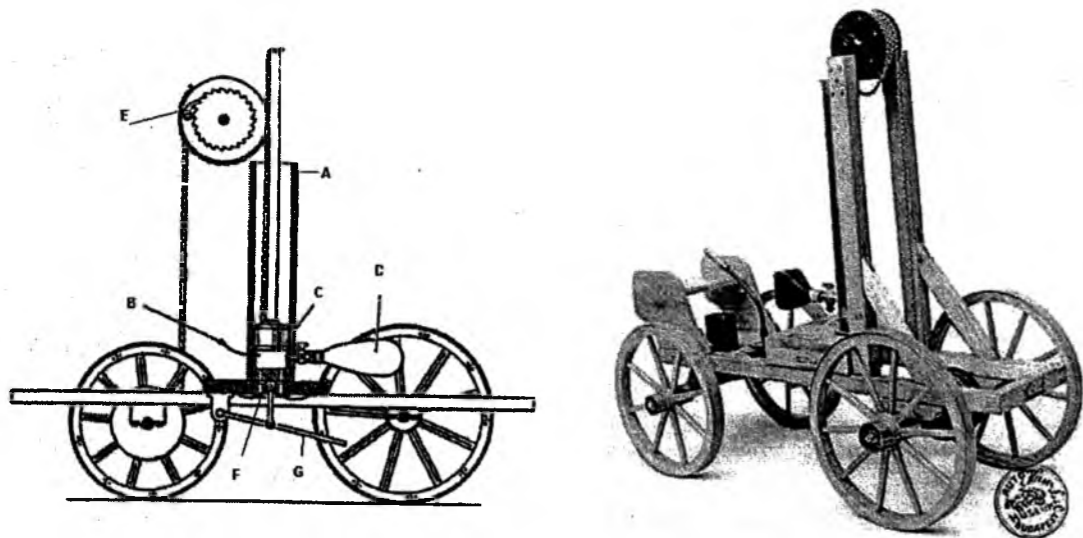


Рис. 3. Автомобіль де Ріваза, описаний у патенті 1807 року.



Рис. 4. Йоганн Вольфганг Деберейнер (1780 – 1849).

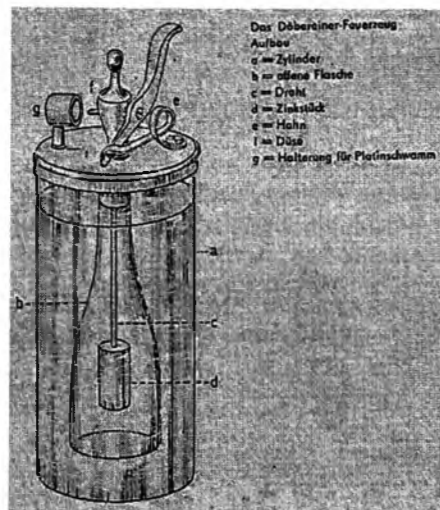


Рис. 5. Схема «Лампи Деберейнера» [8].



Рис. 6. «Лампа Деберейнера» (фото із приватної колекції, Німеччина) [8].

на поверхні металу-катализатора – це один з найважливіших фізичних ефектів взаємодії метал-водень, що лягло в основу виробництва наступних пристроїв. Враховуючи вартість платини, можна собі уявити, якою розкішшю була запальничка в ті часи. Тільки дуже багаті курці могли дозволити собі її, всі інші як і раніше обходилися сірниками. Крім того, «запальничка Деберейнера» була не дуже зручною, оскільки вона не була пристосована для того, щоб тримати її в руках. Запальничка була скоріше настільною. Тим не менш, вона вважалася справжньою ознакою високого статусу її власника [4-7].

5. У 1861 р. Гюстав Кірхгоф та Роберт Бунзен проаналізували спектр випромінювання Сонця і виявили Гідроген як основну складову Сонця (рис. 7) [9].

У 1866 р., після відкриття металу паладію у 1803 р. В. Воластоном, Томас Грем відкрив дивовижно високу розчинність водню у паладії [10]

слідом за А. Сент-Клер Девілем і Л. Трустом, які виявили в 1863 р. дифузію водню через нагріті до червоного кольору платину чи залізо [3]. І якщо на той час дане відкриття мало більше науковий інтерес, то на сьогодні це є основою для перспективних технологій зберігання водню у гідридах металів.

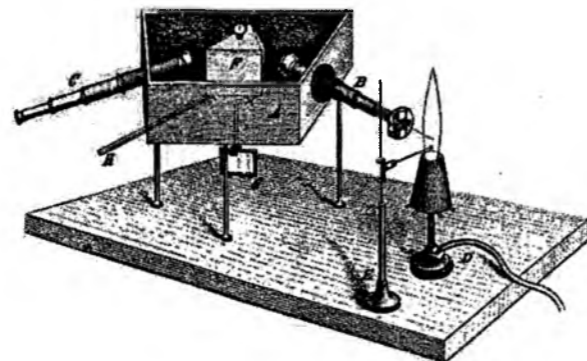


Рис. 7. Спектроскоп Кірхгофа-Бунзена [9].



Рис. 8. Рауль-П'єр Пікте (1846 – 1929).



Рис. 10. Джеймс Дьюар (1842 – 1923).



Рис. 9. Ольшевський К.С. (1846 – 1915).

У 1878 р. Гідроген був виявлений спектроскопічно в хромосфері Сонця англійським астрономом Джозефом Норманом Лок'єром [3].

6. У рідкий стан водень вперше був перетворений у 1878 р. швейцарським фізиком Рауль-П'єром Пікте (1846-1929) (рис. 8) у Швейцарії, але йому не вдалося отримати водень у вигляді постійної рідини [11].

У 1884 р. польський вчений Ольшевський Кароль Станіслав (1846-1915) (рис. 9) у лабораторії у Кракові також добився зрідження водню, досягнувши рекордно низької температури -225°C (48 K), але не зміг зберегти рідину [12].

У 1885 р. польський фізико-хімік Зігмунд Врублевський визначає фізичні властивості водню:

критичну температуру $T_k=33\text{ K}$; критичний тиск $p_k=13,3\text{ атм}$; точку кипіння $T_{\text{кип}}=23\text{ K}$ [13]. І тільки 10 травня 1898 р. французький фізик Джеймс Дьюар (1842-1923) (рис. 10) [14] удосконалив процес настільки, що стало можливим отримувати рідкий водень у достатній для вивчення його властивостей кількості: за допомогою свого винаходу – посудини Дьюара¹ (рис. 11). У Королівському інституті Лондона шляхом регенеративного охолодження він отримав рідкий водень у кількості, достатній для спостереження меніска [15]. До цього інші дослідники спостерігали лише утворення туману і дрібних крапель водню. Газ водень охолоджували рідким азотом під тиском 180 атм, потім розширювали через клапан в ізолювану посудину, яку також охолоджували рідким азотом. Розширений водень давав 20 см³ рідкого водню, тобто використовувався близько 1% водню. За допомогою своєї посудини Дьюар у 1899 р. зміг отримати **твердий водень**.

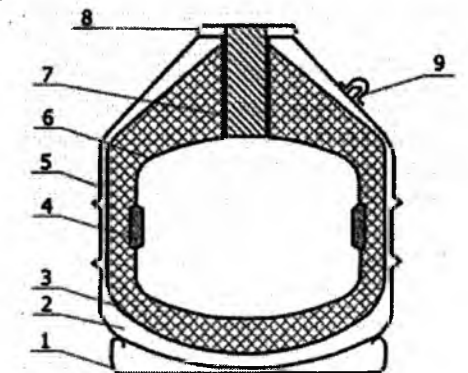


Рис. 11. Схема посудини Дьюара: 1 – підставка; 2 – вакуумна порожнина; 3 – теплоізоляція; 4 – адсорбент; 5 – зовнішня посудина; 6 – внутрішня посудина; 7 – горловина; 8 – кришка; 9 – трубка для створення вакууму.

¹Посудина Дьюара – посудина з подвійними стінками, між якими створено вакуум [не менш $1,33\text{ мН/м}^2$ (мПа) (10^{-5} мм рт. ст.)], що забезпечує високу теплоізоляцію речовини, яка знаходиться всередині посудини [16].



Рис. 12. Гейке Камерлінг-Оннес (1853 – 1926).

А вже голландському фізику Гейке Камерлінг-Оннесу (1853-1926) (рис. 12) вдалося налагодити отримання рідкого водню у значних кількостях. Його заводська устава виробляла 4 літри рідкого водню за годину. Для створення устави було потрібно все мистецтво підготовлених Камерлінг-Оннесом техніків: механіків – для створення помп, складувів – для виготовлення прозорих судин, крізь стінки яких можна було б спостерігати за поведінкою речовин за низьких температур тощо [17].

7. Національне управління з аеронавтики і дослідження космічного простору (НАСА) [англ. National Aeronautics and Space Administration (NASA)] є найбільшим користувачем рідкого водню у Світі. Вони славляться безпечним поводженням з воднем. Заснована у 1958 р. НАСА у США зробила значний внесок в історію водню. NASA використовує рідкий водень як паливо в космічних кораблях і виділяє величезні кошти на проекти, мета яких – розробка безпеки та поліпшення надійності всіх водневих систем.

8. У 1885 р. швейцарський фізик і математик Йоганн Якоб Бальмер (1825-1898) вказав, що довжини хвиль видимої частини спектра атома Гідрогену зв'язані між собою простою залежністю, вираженою формулою Бальмера. Це дозволяє визначити довжини хвиль всіх ліній спектральної серії Гідрогену, названої його ім'ям – *серією Бальмера* [18].

У 1859 р. російський учений Микола Миколайович Бекетов (1827-1911) виявив витіснення металів з розчинів їхніх солей воднем під тиском. Першою публікацією з даної теми було повідомлення «Замітка про дію водню за різних тисків на металеві розчини», зроблена на основі дослідів, виконаних у лабораторії Дюма в Сорбонні та повідане в лютому 1859 р. у Французькій академії наук. Через півстоліття відомий хімік Пауль



Рис. 13. Вільгельм Норман (1870 – 1939).

Вальдо скаже про цю статтю: «коротка, але чудова робота» [19].

У 1888 р. російський фізик й електротехнік Дмитро Олександрович Лачинов (1842-1902) першим запропонував електролітичний спосіб отримання і промислового виробництва водню і кисню [20].

II. Відкриття ХХ століття

1. У 1901 р. німецький хімік Вільгельм Норман (1870-1939) (рис. 13) застосував метод гідрогенізації для перетворення рідких рослинних олій у тверді жири. Цей процес був запатентований у Німеччині у 1902 р. та в Англії («Спосіб перетворення ненасичених жирних кислот або їх гліцеридів у насичені сполуки» у 1903 р., патент № 1515) (рис. 14). Суть цього процесу полягала у тому, що рослинні жири (олії) нагрівалися до певної температури за участю каталізатора (йони кальцію або нікелю). Вигнуті за формою молекули ненасичених жирних кислот розпрямлялися і склеювалися між собою. Таким чином, рослинний жир ставав твердим і перетворювався на маргарину. А вже через десять років відома нині своєю побутовою хімією американська компанія «Проктор енд Гембл» випустила на ринок «Crisco» – тверде масло для приготування страв, створене за технологією хіміка Нормана. Саме з 1911 р. розпочалася поступова, але немінуча експансія твердих масел та маргаринів на продуктовий ринок, які за собівартістю були відчутно дешевші від натуральних масел, і термін їх зберігання був довшим. Попит на таку продукцію був величезним. Саме на гідрогенізованих рослинних жирах виросла американська імперія швидкого харчування та напівфабрикатів. Лише через півсторіччя виникли підозри, що трансжири, які виникають в процесі гідрогенізації, мають негативний вплив на здоров'я людини [21].

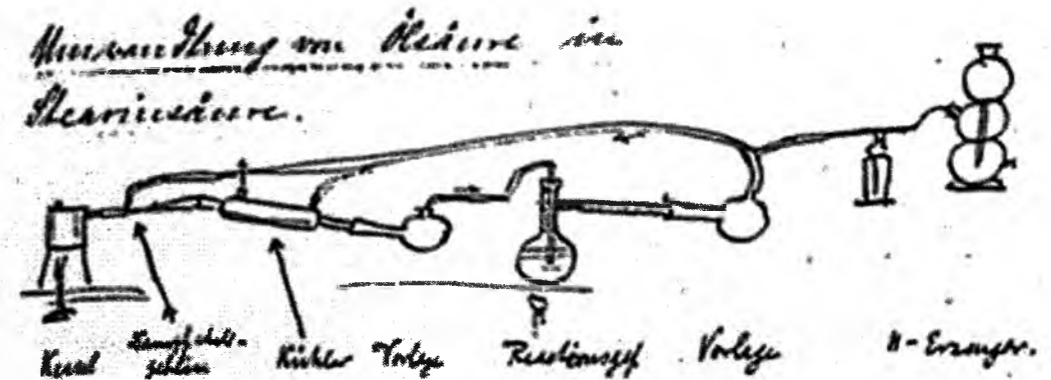


Рис. 14. Екскіз лабораторного пристрою, зроблений Норманом. Назва перекладається як «Перетворення олеїнової кислоти у стеаринову кислоту». Реагент знаходиться у круглодонній колбі в центрі рисунка, а нікелевий каталізатор розміщений у шийці цієї посудини.



Рис. 15. Фріц Габер (1868 – 1934)



Рис. 16. Перша сторінка патенту, отриманого Фріцом Габером на синтез амоніаку із атмосферного азоту.

2. У 1908 р. німецький фізик Фрідріх Пашен (1865-1947) виявив у інфрачервоній частині спектру Гідрогену серію ліній, передбачену незадовго до цього Вальтером Рітцем; названу його ім'ям – *серією Пашена*.

У 1909 р. датський хімік Сьорен Сьоренсен (1868-1939) ввів у використання шкалу рН для визначення концентрації йонів Гідрогену. Свої дослідження він опублікував у двох статтях одночасно у Німеччині та Франції [22, 23].

У 1909 р. німецький хімік Фріц Габер (1868-1934) (рис. 15) відкрив каталітичний процес, який дозволив синтезувати амоніак (NH_3) з простих речовин водню та азоту (рис. 16). Він отримав Нобелівську премію з хімії за це відкриття. Проте Нобелівська премія Фріца Габера була предметом суперечок, тому що Габер був також і винахідником газу фосгену COCl_2 , який використовували під час Першої світової війни (від цього газу загинуло сотні тисяч солдатів). Відчуваючи докори сумління, дружина Габера покінчила життя самогубством. Карл Бош зумів розширити лабораторні масштаби габерівського синтезу до промислового виробництва. Після Першої світової війни інші промислово розвинені країни налагодили синтез амоніаку, внаслідок чого досить швидко зросло споживання водню [1].

У 1914 р. американський фізик Теодор Лайман (1874-1954) відкрив спектральну лінію в ультрафіолетовій частині спектра Гідрогену (*серія Лаймана*) [24].

У 1916 р. німецький фізик і математик Арнольд Зоммерфельд (1868-1951) уточнив модель атома Бора й створив теорію тонкої структури спектра Гідрогену.

У 1920 р. У. Латімер і У. Роудбуш (а також М. Харгінс у 1921 р.) вперше описали водневі зв'язки у воді [25].

У 1923 р. датський фізикохімік Йоханнес Ніколас Бренстед визначив кислоту як частинку, здатну втрачати протон: $\text{A} \leftrightarrow \text{B} + \text{H}^+$ [3, 26].

У 1924 р. Р. Мекке спектроскопічно відкрив орто- і параводень [27, 28], їх квантово-механічна інтерпретація дана німецьким фізиком Вернером Гейзенбергом (Хайзенбергом) у 1927 р. [29].

У 1929 р. Карл Фрідріх Бонгоффер і Пол Гартек вперше здійснили синтез параводню, розробили простий та чутливий метод для виявлення орто- та параводню і виявили низку характерних відмінностей обох модифікацій [30-33].

У 1930 р. німецький астроном Альбрехт Отто Йоганнес Унзолд (1905-1995) пояснив грануляцію сонячної поверхні як результат конвекції в шарі часткової йонізації Гідрогену [34].

У 1931 р. В. Хібер і Ф. Лейтерт синтезували перший гідридокомплекс перехідного металу [3].

У 1932 р. американський фізикохімік Луїс Плак Гаммет (1894-1987) ввів функцію (шкалу) кислотності H_0 для визначення сили дуже сильних кислот [35].

У 1935 р. американський фізик-теоретик Юджин Вігнер та Хіллард Гантінгтон передбачили існування металічного водню [36].

У 1946 р. вперше зафіксований сигнал ЯМР на протонах у зразках речовини американським фізиком Едвардом Мілсом Пьорселлом (1912-1997) та його співробітниками [37], за що у 1952 р. йому була присуджена Нобелівська премія з фізики.

У 1947 р. вперше синтезований $LiAlH_4$, який виявився дуже зручним відновником (американські хіміки А. Фінхольт, А. Бонд, Г. Шлезінгер) [38].

У 1951 р. американський фізик Едвард Мілс Пьорселл (1912-1997) вперше зареєстрував радіовипромінювання нейтрального Гідрогену в міжзоряному просторі на довжині хвилі 21 см (1420 Гц) [39]. Це явище було передбачене теоретично Гендріком Кристоффелем ван де Гулстом й іншими, і було вперше зареєстровано в 1951 р. трьома незалежними групами радіоастрономів – американською, голландською та австралійською. Проте, американська група першою повідомила про свої висновки. Пьорселл припустив, що це випромінювання може стати своєрідним «спостережальним вікном» у астрономічних дослідженнях міжзоряного простору, – до цього часу вже скрізь вважалося, що міжзоряний простір містить хмари водню, але він не випромінює в оптичному діапазоні і тому недоступний для спостережень. У тому ж році Пьорселл спільно з Г. Юїнем встановили радіоантену на даху Лайманівської фізичної лабораторії в Гарварді, і космічне випромінювання було зафіксоване. Згодом радіотелескопи дозволили визначити загальну структуру нашої Галактики – Чумацького Шляху [40, 41].

У 1955 р. американський фізик Уїлліс Юджин Лемб (1913-2008) (рис. 17) одержав Нобелівську премію, за відкриття, що пов'язані з тонкою структурою спектру Гідрогену. Він також досліджував тонку структуру рівнів енергії атомів Гідрогену й Дейтерію методами радіоспектроскопії, виявив зсув рівнів енергії, названий його ім'ям – Лембів зсув. Відкриття мало величезне значення для квантової теорії матерії.

У 1960-х роках групами Дж. Ола і Р. Гіллеспі систематично вивчені надкислоти (в 10^7 - 10^{19} разів



Рис. 17. Уїлліс Юджин Лемб (1913 – 2008).

більш сильніші, ніж сульфатна кислота). А у 1966 р. у лабораторії Дж. Ола виник термін «магічна кислота» для неводної системи H_2SO_3F/SbF_5 [3].

У 1976-1979 р.р. А. Сімон виявив міжвузольний атом Н в HNb_6I_{11} ; пізніше був виявлений інкапсульований (тобто розташований всередині поліедра) атом Н у поліядерних октаедричних карбонілах, наприклад у $[HRu_6(CO)_{18}]$ і $[HCo_6(CO)_{15}]$ [3].

У 1984 р. Г. Кубас відкрив стійкі комплекси перехідних металів з дігапто-дигідрогеном (η^2-H_2) [42]. Цей результат швидко призвів до відкриття цілого ряду подібних комплексів, таких як $Cr(H_2)(CO)_5$ [43] та $[Fe(H_2)(H)(dppe)_2]^+$ [44]. Були переглянуті раніше описані сполуки, наприклад, комплекс $RuH_4(PPh_3)_3$, описаний у 1968 р., був класифікований як дигідрогеновий комплекс.

Бурхливий розвиток фізики твердого тіла в ХХ столітті сприяв розвитку нових твердотільних пристроїв, у склад яких входить Гідроген. Прикладами є гідрогенчутливі сенсори [наприклад, палладій-металоксидні напівпровідникові структури (Pd-MOS-структури)] [45-47] та металічні системи, аморфізовані Гідрогеном [48-49].

У 1995 р. створено гідридні «розумні» дзеркала (це дзеркала, які здатні перемикатися між станом пропускання та станом відображення) [50].

III. Відкриття ХХІ століття

1. У 2000 р. продемонстровано надтекучість водню за 0,15 К [51].

У 2004 р. Єгор Бабаєв і Асле Судбо (Asle Sudbo) з Норвезького Університету Науки і Технології, а також Ніл Ешкрофт (Neil Ashcroft) з Корнельського Університету показали, що водень під дією високого тиску утворює металічну (тобто таку, яка містить вільні носії електричного заряду) рідину з протонів і електронів, здатну утворити

два надстани: надпровідний і надтекучий (нульовий електричний опір і нульова в'язкість) або металевий надтекучий (нульова в'язкість, але ненульовий електричний опір) [52].

2. У 2006 р. фізики створили неможливу, здавалося би, структуру – прозорий *твердий стоп молекулярного водню і молекулярного кисню* [53]. Учені помістили зразок води між алмазними наковальнями і створили в ньому тиск у 17225 МПа. Вода перетворилася на лід. Після цього автори досліду направили на установку високоенергетичні Х-промені. Радіація зруйнувала хімічні зв'язки між Оксигеном і Гідрогеном у воді, а потім Оксиген і Гідроген сформували молекули O_2 і H_2 . Вийшов кристалічний стоп з «несумісних» (визначення Венді Мао) у такому вигляді молекулярних водню і кисню. Властивості цього стопу тільки розпочали вивчати. Зокрема, зберігаючи тиск в устаті на рівні 10 тисяч атмосфер, його піддавали різним температурним змінам, Х- та лазерному опроміненню – матеріал залишався стабільним.

3. У 2008 р. вийшла спільна робота італійських і німецьких фізиків-теоретиків [54], в якій стверджується, що, завдяки електрон-фононному механізму утворення куперовських пар, критична температура переходу T_c молекулярного водню з *металевого в надпровідний стан* може досягати рекордного на даний момент значення 242 К. Правда, при цьому має бути величезний тиск – 450 ГПа, що приблизно в 4,5 млн. разів більше земного атмосферного тиску.

4. У 2009 р. з'явилась теоретична робота американо-російської команди вчених [55], в якій автори, використовуючи комп'ютерне моделювання, показали, що *гідриди літію* можуть допомогти вирішити проблему «металізації» водню (рис. 18).

Чисельні розрахунки, виконані вченими, свідчать про існування семи гідридів літію із загаль-

ною формулою LiH_n ($n =$ від 2 до 8) з металевим характером їх електричної провідності. У нормальних фізичних умовах ці сполуки «жити» не можуть, проте надсильне стиснення робить літєві гідриди метастабільними, а деякі з них – навіть квазістабільними речовинами. Як стверджують дослідники, щоби гідриди літію стали стійкими або майже стійкими металами, до них потрібно застосувати тиск приблизно 100 ГПа. Ця величина, по-перше, в 4 рази менша за ту, що вимагається для чистого водню, а по-друге, що саме головне, знаходиться в діапазоні тисків, які спокійно отримують статичним шляхом [55].

Пошук металічного водню триває ще із 1935 р., коли Вігнер та Хантінгтон передбачили його існування. У 2011 р. автори статті [56] повідомляли про перехід молекулярного водню у металевий стан за тиску ~ 270 ГПа і температури 300 К. Проте у 2012 р. інші дослідники [57] піддали ці дані сумніву.

IV. Водень у повітроплаванні

1. Оскільки водень – надзвичайно легкий газ (він у 14 разів легший за повітря), то коли ним надуть гумову кульку – вона злетить угору. Цю властивість водню використовували у ХVIII столітті для наповнення повітряних куль і дирижаблів. Вперше це зробив фізик Жак Шарль (1746-1823) (рис. 19), тому кулі з воднем французи назвали *шарльєрами*. Він побудував першу повітряну кулю з паперу та заповнив її 25 м³ водню. Перша така куля, яка не несла ніякого вантажу, здійнялась із Марсового поля в Парижі 27 серпня 1783 р., піднялась на висоту близько 914 м і за 45 хвилин пролетіла 20 км. Водень для цієї мети добували за реакцією заліза та сульфатної кислоти. Після приземлення у передмісті Парижа, вона була зруйнована переляканими селянами [1].

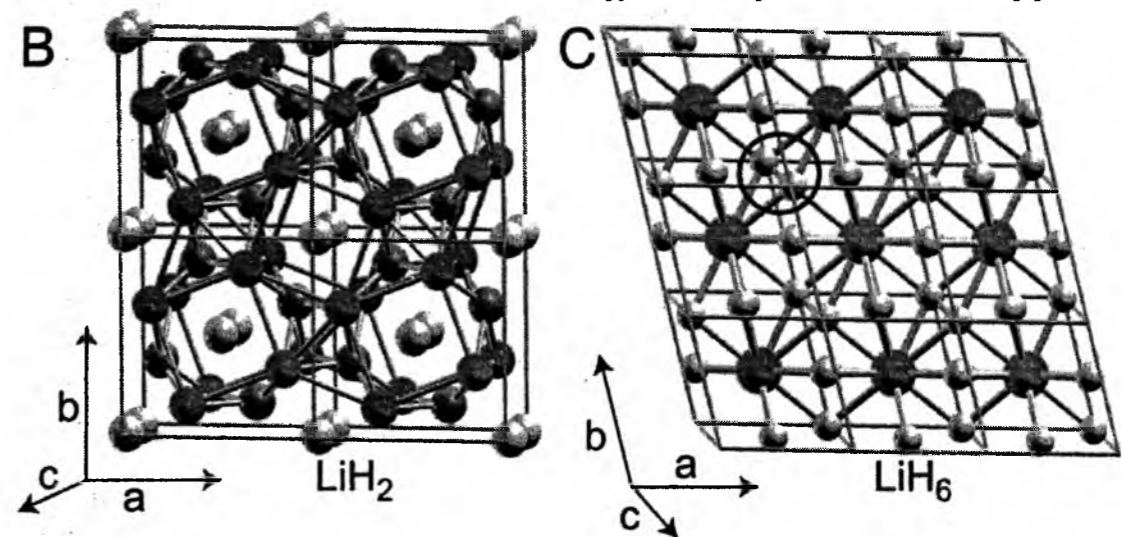


Рис. 18. Кристалічна гратка металевих LiH_2 і LiH_6 під тиском 150 ГПа. Світлі кульки – атоми Літію, темні кульки – атоми Гідрогену. Можна сказати, що обидва гідриди літію являють собою стоп двох металів: перший метал утворюють хімічно зв'язані атоми літію і Гідрогену, другий – атоми, об'єднані в молекулу H_2 (на правому рисунку обведено одне з таких молекулярних об'єднань H_2).



Рис. 19. Жак Александр Сезар Шарль (1746-1823).



Рис. 21. Луї Бернар Гітон де Морво (1737 – 1816).

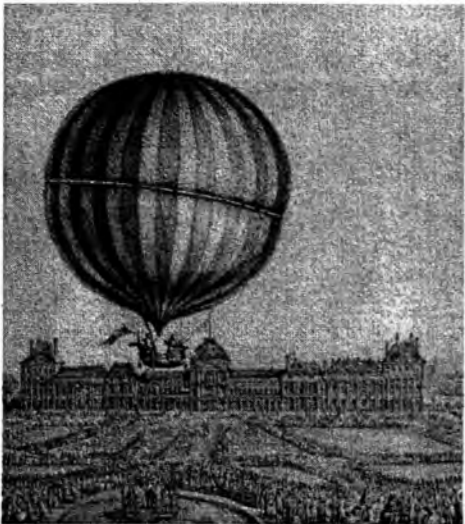


Рис. 20. Перший політ повітряної кулі наповненої воднем Жака Шарля та братів Робертів (1 грудня 1783).



Рис. 22. Битва під Флерюсом (на задньому плані аеростат «l'Entreprenant», наповнений воднем) – перше використання повітряної кулі з воднем у військових цілях, що вплинуло на результат битви.

У грудні 1783 р. Шарль у супроводі фізика Франсуа Робера у присутності 400 тисяч глядачів здійснили перший політ на повітряній кулі, заповненій воднем (рис. 20). Гей-Люссак (також разом з фізиком Жаном Батистом Біо) поставив у 1804 р. рекорд висоти, здійнявшись на 7000 метрів.

2. На той час водень використовували для наповнення аеростатів французької революційної армії. У 1790 р. французький хімік Луї Бернар Гітон де Морво (1737-1816) (рис. 21) першим налагодив виробництво водню для повітряних куль і навіть організував корпус аеростатів, які були використані для спостереження за переміщенням військ супротивника. Коли на молоду республіку напали австрійські війська, французький спостерігач піднявся на аеростаті на недосяжну висоту і регулював вогнем артилерії. Французи виграли бій [58].

3. Битва під Флерюсом (фр. Fleurus) – одна з вирішальних битв за Нижні країни, що відбулася 26 червня 1794 р. у ході Війни першої коаліції, що стала частиною Французьких революційних воєн. За допомогою першого в історії використання аеростата «l'Entreprenant» французький маршал Жан-Батист Журдан зміг керувати французькими військами більш оперативно, ніж саксонський принц Фрідріх-Йосія Кобург австрійськими та нідерландськими військами (рис. 22) [59].

4. Проте водень горючий. Саме його горючість стала основною причиною першої повітряної трагедії. Більше того, його суміші з повітрям вибухають, а суміш водню з киснем називають навіть «гримучим газом». І все ж привабливість водню як легкодоступного плавучого газу переважала не-

безпеку його займання на протязі 150 років повітроплавання. І ось 6 травня 1937 р. під час посадки в Лейкхерсті (штат Нью Джерсі, США) загорівся і впав на землю гігантський німецький *дирижабль «Гінденбург»* (LZ-129) (у ньому було 190 000 кубометрів водню), який здійснював трансатлантичний переліт з Німеччини (рис. 23). Загибло 36 осіб. На цьому завершилося застосування водню у повітроплаванні, його замінюють гелієм або гарячим повітрям [60, 61].

У російсько-японську війну (1904-1905 р.р.) російський вчений О.І. Горбов (1859-1939) запропонував отримувати водень дією лугів на алюміній, а в період Першої світової війни – під час взаємодії лугів із кремнієм. У військово-польових умовах ці методи мали величезну перевагу, оскільки алюміній та кремній легко транспортувались, а другий компонент – вода зовсім не потребувала перевезення і завжди була на місці приготування водню.

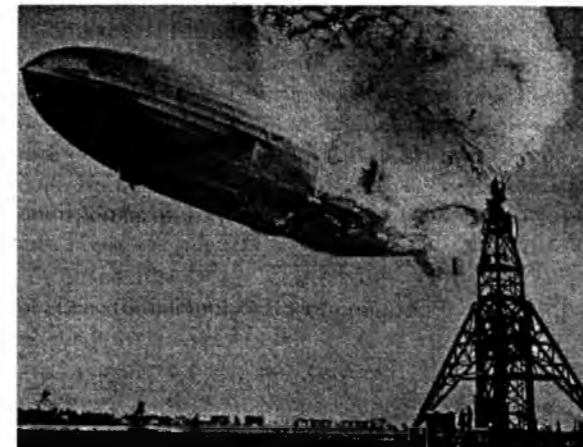


Рис. 23. Катастрофа найбільшого у світі німецького пасажирського дирижабля «Гінденбург» (6 травня 1937 р.).



Рис. 24. Гарольд Клейтон Юрі (1893 – 1981).

V. Історія відкриття ізотопів Гідрогену

1. Водень є дивовижним первнем у тому плані, що його ізотопи відрізняються низкою фізичних і хімічних властивостей. У свій час подібна відмінність надавала декому із вчених привід розглядати ізотопи Гідрогену у якості самостійних первнів та шукати для них спеціальні місця у Періодичній системі. Тому історія відкриття ізотопів Гідрогену є особливо цікавою, будучи ніби своєрідним продовженням історії відкриття первня Гідрогену.

За основним ізотопом Гідрогену закріпилась назва «*протій*». Це єдиний випадок, коли ізотопи одного і того ж первня мають різні назви і символи (H, D і T). Частка протію складає 99,99 %, решта – дейтерій; тритій міститься у надзвичайно малій кількості.

Виявити ізотопи Гідрогену вчені безуспішно намагались у 20-х роках нашого століття, і поступово склалась думка, що Гідроген ізотопів не має. У 1931 р. було зроблене припущення, що все ж у Гідрогені присутній важкий ізотоп з масовим числом 2. А оскільки він повинен був бути вдвічі важчий за масою від свого легкого побратима, то вчені спробували виділити важкий Гідроген фізичними методами.

2. У 1932 р. американці Гарольд Юрі, Фердинанд Брікведде і Джордж Мьорфі проводили тривале випаровування рідкого водню і у залишку спектроскопічним методом знайшли шуканий важкий ізотоп з атомною масою рівною 2 [62-65]. Дослідження проводили у Колумбійському університеті в США. За це відкриття Г.К. Юрі (1893-1981) (рис. 24) був нагороджений Нобелівською премією в 1934 р. Незабаром після цього, Дж.Н. Льюїс приготував важку воду, D₂O, електролізом води. На катоді йони Гідрогену H⁺ розряджаються швидше, ніж йони дейтерію D⁺. Після тривалого електролізу електроліт збагачується важкою водою. У атмосфері дейтерій був виявлений тільки у 1941 р. Назва «*дейтерій*» (лат. Deuterium, D) походить від гр. «дейтерос», що означає «другий, інший».

3. Коли в 1939 р. став відомий принцип дії атомної бомби і розпочалися пошукові роботи ядерної зброї, науковці зрозуміли, що важка вода може бути використана як сповільнювач в ядерних реакторах для виробництва ядерного палива. Тому важка вода перетворилась з об'єкту наукового інтересу на стратегічний матеріал найвищого політичного значення. Ще у 1934 р. у Веморку (Норвегія), на заводі компанії Norsk Hydro була побудована перша промислова установка, здатна виробляти важку воду в якості побічного продукту виробництва добрив. Вона мала потужність 12 тонн за рік. Під час Другої світової війни, щоб запобігти розробці нацистами ядерної зброї, союзники вирішили знищити завод по виробництву важкої води. Мішенню диверсії стала електростан-

ція (60 МВт) на водоспаді Р'юкан у Телемарку (Норвегія). До початку німецького вторгнення у Норвегію 9 квітня 1940 р. «Друге бюро» (французька воєнна розвідка) вивезла 185 кг важкої води із заводу у нейтральну частину Норвегії. Фізик Фредерік Жоліо-Кюрі (1900-1958) отримав дозвіл на перевезення всього норвезького запасу, 185 кг, до Франції. Ця операція відбулася незадовго до німецької окупації Норвегії. Із Франції він був переданий до Англії. Німецькі спроби розробити атомну бомбу не вдалися через відсутність важкої води, і виробництво у Р'юкан було перезапущене. Проте двічі воно знищувалося, спочатку британськими командними одиницями та членами Німецького руху опору, а пізніше знову британським повітряним нальотом [1].

4. Наступний ізотоп з масовим числом 3 – тритій (від гр. «tritos» – третій) – є радіоактивним і був відкритий у 1934 р. в Англії. «Надважкий Гідроген» ^3H (тритій) синтезували Марк Оліфант (1901-2000) (рис. 25), Пол Гартек (1902-1985) (рис. 26) та Ернест Резерфорд (1871-1937) (рис. 27) бомбардуванням дейтерованої ортофосфатної кислоти D_3PO_4 і $(\text{ND}_4)_2\text{SO}_4$ дейтронами за реакцією $^2\text{D} + ^2\text{D} = ^3\text{T} + ^1\text{H}$. [66, 67]. Ядро тритію є нестабільним і випромінює β -частинки. У 1939 р. Л. Альварес і Р. Корног виявили радіоактивність тритію, передбачену Т. Боннером у 1938 р. Тритій утворюється під час ядерних реакцій у верхніх шарах атмосфери. Природний вміст тритію дуже низький: концентрація тритію у атмосферному водні та у природних водах складала один атом на 10^{15} атомів протію та один атом на 10^{18} атомів протію відповідно [67]. Присутність тритію в атмосфері була доведена у 1950 р. Гартеком та Фалтінгсом [68], та у 1951 р. у природних водах Гроссе та ін. [69]. Атмосферні випробування ядерної зброї у 1950-х та 1960-х роках значно підвищили його вміст, оскільки Тритій є найважливішою складовою ядерної зброї.

5. 1 березня 1954 р. США підірвали першу 15-мегатонну водневу бомбу (найпотужнішу в історії американських ядерних випробувань) на крихітному атолі Бікіні на Маршалових островах. Бомба була у тисячу разів потужніша за скинуту на Хіросіму. Через три тижні з'ясувалося, що в цей час японська риболовецька шхуна, яка називалася «Lucky Dragon» («Щасливий дракон»), була неподалік (на відстані 129 км) від тестової зони. 23 члени її екіпажу постраждали від променевої хвороби. Вони були в числі тих 264 чоловік, які випадково зазнали радіації через вибух (хоча насправді цифра була значно більшою). Усе це викликало гучний міжнародний скандал [1, 70].

VI. Паливні елементи. Воднева енергетика

1. У 1839 р. англійський вчений сер Вільям Гров (1811-1839) (рис. 28) сконструював «газову



Рис. 25. Марк Оліфант (1901 – 2000).



Рис. 26. Пол Карл Марія Гартек (1902 – 1985).



Рис. 27. Ернест Резерфорд (1871 – 1937).



Рис. 28. Вільям Роберт Гров (1811 – 1896).

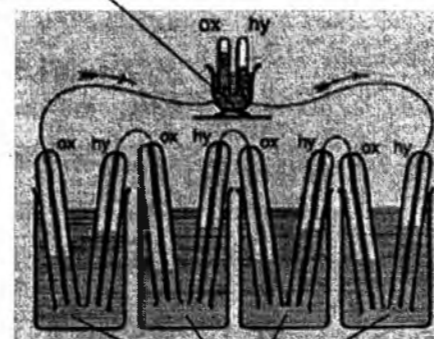


Рис. 29. Перший паливний елемент Грова, який складався із чотирьох гальванічних елементів (зовнішній вигляд та принцип дії). В якості електроліту використовувалася розведена сульфатна кислота, а в якості електродів – платина. У верхній частині скляних циліндрів електрод контактував з воднем (H₂) і киснем (O₂) відповідно. Струм, який виникав, знову використовувався для електролізу води [74].

вольтову батарею», яка була прототипом паливних елементів (рис. 29). Його експеримент ґрунтувався на факті, що проходження електричного струму через воду розкладає її на складові частини – водень та кисень. Тоді Гров провів зворотну реакцію – сполучення водню та кисню з метою вироблення електричної енергії та води [71]. Проте вчений не міг задовго до відкриття першого начала термодинаміки та введення поняття про енергію оцінити важливість своїх дослідів.

Термін «паливний елемент» був введений у науковий обіг пізніше, у 1889 р., Людвігом Мондом та Карлом Лангером, які, без сумніву, сконструювали справжній перший паливний воднево-кисневий елемент [72]. Вони встановили, що обернений до газів бік електродів повинен залишатися сухим. Подальший розвиток їхніх робіт затримався, оскільки вони не змогли знайти активних електродних матеріалів, дешевших за платину [73].

Проте перетворення паливних елементів у потужні джерела струму викликало чимало труднощів, і у 1866 р. був створений перший електромашичний генератор, який перетворював будь-який тип механічної енергії в електричну. Таким чином, паливні елементи втратили своє значення в якості генераторів електроенергії і надалі не вдосконалювалися аж до середини ХХ століття [1].

2. У 1938 році доктор Френсіс Томас Бекон (рис. 30), інженер Кембріджського університету, у Великій Британії розпочав своє дослідження водневих паливних елементів. До нього дослідники використовували пористі електроди із платини та сульфатну кислоту в електролітній ванні. Він змінив платинові електроди на більш дешевий нікель, а сульфатну кислоту на луг – гідроксид калію (в якому корозія електродів є значно меншою). Це був по суті перший лужний паливний елемент (ЛПЕ), названий «паливний елемент Бекона» [75].

Проте Бекону знадобилося 27 років, щоб удосконалити свій паливний елемент і в 1959 р. він продемонстрував 5-кіловатний паливний елемент, який здатний був забезпечити енергією зварювальний апарат. У жовтні того ж 1959 р. Harry Karl Ihrig



Рис. 30. Дослідник Томас Бекон поряд зі своїм паливним елементом.

продемонстрував трактор потужністю в 14,72 кВт, який став першим у світі транспортним засобом, що отримував живлення від паливного елемента.

Значно пізніше паливні елементи потужністю до 1 кВт стали використовуватися NASA у 1960-х роках для американських програм «Джеміні» та «Аполлон», у 80-і – 10 кВт для «Шаттла» та совітського «Бурану». Паливні елементи були використані для більш ніж 100 місій космічних апаратів NASA. NASA прорахували, що використовувати ядерний реактор було б занадто ризиковано, а звичайні акумулятори або сонячні батареї займають занадто багато простору. Крім того, водневі паливні елементи могли одночасно постачати корабель електроенергією, а екіпаж – водою. Паливні елементи також використовуються на підводних човнах [76].

Від 90-х років і донині триває розробка паливних елементів потужністю від 1 кВт до 10 МВт для стаціонарної автономної енергетики. Крім того, під сучасну пору розробляються портативні джерела електроенергії (потужність менше 100 Вт) для комп'ютерів, стільникових телефонів, фотоапаратів тощо. Як паливо у них використовується спирт – метанол, з якого одержують водень [77].

3. У 1970-х роках увага науковців була спрямована на нетрадиційні енергоносії. Розробляється концепція «водневої енергетики» (Дж. Бокріс, К. Марчетті, Д.П. Грегори, Т. Везіроглу та ін.). Хоча вперше використання водню як енергоносія описав у 1955 р. Едвард Юсті (1904-1986) (рис. 31) [78-80]. У цей час виходить ряд публікацій [81-84]. Зокрема, 1975 р. Джон Бокріс написав монографію «Energy, the solar hydrogen alternative» (Енергія, сонячно-воднева альтернатива). А в Україні вийшов переклад відомої книги Везіроглу Т.Н. (рис. 32) та ін. «Сонячно-воднева енергетика. Сила, яка здатна врятувати Землю» [85].

У 1990 р. почала функціонувати перша фабрика на сонячній енергії «Solar-Wasserstoff-Bayern» з виробництва водню. У 1993 р. побудований перший автобус на водневих паливних елементах. У 1999 р. у Гамбурзі (Німеччина) відкрито першу у світі заправочну водневу автомобільну станцію.

У 2001 р. відбулася демонстрація першого балону IV покоління для зберігання водню, стиснутого до 70 МПа.

Проте однією із проблем, яка перешкоджає широкому використанню водню як енергоносія, є пошук матеріалів для його зберігання та транспортування. Метал-гідридні батареї були першими матеріалами на основі Гідрогену, призначеними для зберігання енергії, тому що велика кількість

водню має бути збережена в одному з його електродів. Проривом у цій галузі науки та техніки було відкриття дешевого стопу металу LaNi_5 з чудовими можливостями для зберігання водню (Philips, Eindhoven) [87].

Проте матеріали для зберігання водню для застосування в автомобілях повинні мати більшу ємність зберігання водню. Пошуки ще тривають, проте проривом на шляху створення таких матеріалів є відкриття Богдановичем у 1996 р. титанвісних алюмогідридів, які є перспективними акумуляторами водню [88].

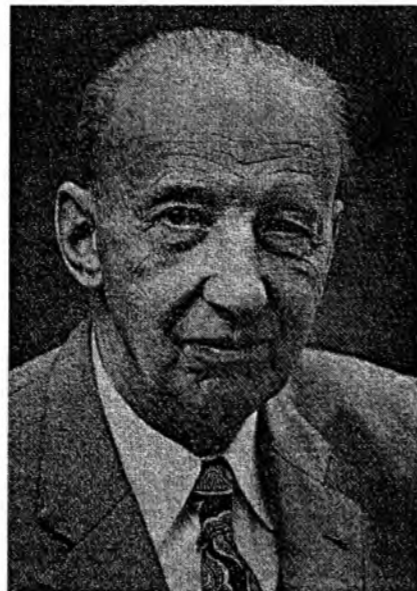


Рис. 31. Едвард Юсті (1904 – 1986).



Рис. 32. Везіроглу Т. Неджат [86].

Література

1. A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, Hydrogen as a Future Energy Carrier (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008).
2. E. Eckermann, World History of the Automobile (Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 2001).
3. Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо, Химия элементов. В 2-х томах (БИНОМ, Москва, 2008).

4. P.M.D. Collins, Platinum Metals Rev., 30 (3), 141 (1986).
5. J.W. Dobereiner, Platinum Metals Rev., 9 (4), 136 (1965).
6. J.W. Döbereiner, Zur Chemie des Platins in wissenschaftlicher und technischer Beziehung (P. Balz, Stuttgart, 1836).
7. G.B. Kauffman, Chem. Educator, 4, 186 (1999).
8. R. Hoffmann, American Scientist, 86 (4), 326 (1998).
9. G. Kirchhoff, R. Bunsen, Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff), 110 (6), 161 (1860).
10. T. Graham, Phil. Trans. R. Soc. Lond., 156, 399 (1866).
11. Г.Ф. Диогенов, История открытия химических элементов (краткие очерки) (Госуд.учеб.-педагог.изд-во Мин.просвещения РСФСР, Москва, 1960).
12. Encyklopedia Polski (Encyclopedia of Poland) (Ryszard Kluszczyński, Kraków, 1996).
13. M. Kucharski, Zygmunt Florenty Wroblewski. Szkic o zyciu i tworczości (Uniwersytetu Jagiellonskiego, Krakow, 1997).
14. J. Dewar, Collected Papers of Sir James Dewar (University Press, Cambridge, 1927).
15. J. Dewar, Proceedings of the Royal Society of London. Ser. A., 111 (759), (1926).
16. П.И. Воскресенский, Техника лабораторных работ (Химия, Москва, 1973).
17. Ю.А. Храмов, Физики: биографический справочник (Наука, Москва, 1983).
18. J.J. Balmer, Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie, 25, 80 (1885).
19. Н.О. Мчедлов-Петросян, Вісник Харківського національного університету. Хімія, 43 (976), 268 (2011).
20. В.Г. Хомяков, В.П. Машовец, Л.Л. Кузьмин, Технология электрохимических производств (Гос. науч.-тех. издательство химической литературы, Москва, 1949).
21. <http://www.dgfett.de/history/normann/laborbuch/index.php>.
22. Sørensen S. P. L., Biochemische Zeitschrift, 21, 131 (1909).
23. Sørensen S.P.L., Enzymstudier II. Om Maalingen og Betydningen af Brintionkoncentrationen ved enzymatiske Processer. Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet, 8, 1909, 1-153 + 373-7.
24. T. Lyman, The Spectroscopy of the Extreme Ultra-Violet (Longmans, Green and Co, New York, 1914).
25. W.M. Latimer, W.H. Rodebush, J. Am. Chem. Soc., 42 (7), 1419 (1920).
26. В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова, Выдающиеся химики мира (Высшая школа, Москва, 1991).
27. R. Mecke, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 28 (1), 261 (1924).
28. R. Mecke, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 31 (1), 709 (1925).
29. W. Heisenberg, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 41 (8-9), 239 (1927).
30. P. Häussinger, R. Lohmüller, A.M. Watson, Hydrogen / in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 40 volumes. – Weinheim: Wiley-VCH. John Wiley & Sons, Inc., 2002. – 30080 p.
31. K.F. Bonhoeffer, P. Harteck, Naturwissenschaften, 17 (11), 182 (1929).
32. K.F. Bonhoeffer, P. Harteck, Naturwissenschaften, 17 (18/19), 321 (1929).
33. K.F. Bonhoeffer, P. Harteck, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 35 (9), 621 (1929).
34. A. Unsöld, Ueber die Balmerserie des Wasserstoffs im Sonnenspektrum (Springer, Berlin, 1930).
35. L.P. Hammett, A.J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., 54 (7), 2721 (1932).
36. E. Wigner, H.B. Huntington, Journal of Chemical Physics, 3 (12), 764 (1935).
37. E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound, Phys. Rev., 69 (1-2), 37 (1946).
38. A.E. Finholt, Jr.A.C. Bond, H.I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 69 (5), 1199 (1947).
39. H.I. Ewen, E.M. Purcell, Nature, 168 (4270), 356 (1951).
40. Лауреаты Нобелевской премии, Энциклопедия (Москва, 1992).
41. В.К. Воронов, П.З. Сагдеев, Основы магнитного резонанса (Иркутск, 1995).
42. G.J. Kubas, R.R. Ryan, B.I. Swanson, Journal of the American Chemical Society, 106 (2), 451 (1984).
43. R.L. Sweany, Journal of the American Chemical Society, 107 (8), 2374 (1985).
44. R.H. Morris, J.F. Sawyer, M. Shiralian, Journal of the American Chemical Society, 107 (19), 5581 (1985).
45. I. Lundstrom, Sensor and Actuators, 1, 403 (1981).
46. H.M. Dannelun, L.-G. Petersson, D. Soderberg, Applications of Surface Science, 17 (3), 259 (1984).
47. J. Fogelberg, I. Lundstrom, L.G. Petersson, Physica Scripta, 35, 702 (1987).
48. K. Samwer, Physics Reports, 161 (1), 1 (1988).
49. K. Samwer, Journal of the Less Common Metals, 140, 25 (1988).
50. J.N. Huiberts, R. Griessen, J.H. Rector, R.J. Wijngaarden, J.P. Dekker, D.G. de Groot & N.J. Koeman, Nature, 380, 231 (1996).
51. W.L. Mao, H. Mao, Y. Meng, P.J. Eng, M.Y. Hu, Science, 314 (5799), 636 (2006).
52. S. Grebenev, B. Sartakov, J.P. Toennies, Science, 289 (5484), 1532 (2000).
53. E. Babaev, A. Sudbo, N.W. Ashcroft, Nature, 431, 666 (2004).

54. P. Cudazzo, G. Profeta, A. Sanna, A. Floris, A. Continenza, S. Massidda, E.K.U. Gross, *Physical Review Letters*, 100 (25), 257001 (2008).
55. E. Zurek, R. Hoffmann, N.W. Ashcroft, A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, *PNAS*, 106, 17640 (2009).
56. M.I. Eremets, I.A. Troyan, *Nature Materials*, 10 (12), 927 (2011).
57. W.J. Nellis, A.L. Ruoff, I.F. Silvera, *Journal of Physics: Condensed Matter*, (2012).
58. А.М. Голуб, Загальна та неорганічна хімія. У 2-х томах. Т.1 (Вид-во Київського ун-ту, Київ, 1968).
59. О.А. Старосельская-Никитина, *Очерки по истории науки и техники периода французской буржуазной революции 1789-1794 (АН СССР, Москва, 1946)*.
60. J. Duggan, LZ 129 "Hindenburg": The Complete Story (Zeppelin Study Group, Ickenham, UK, 2002).
61. W.W. Lace, *The Hindenburg disaster of 1937* (Chelsea House, New York, 2008).
62. H.C. Urey, F.G. Brickwedde, G.M. Murphy, *Phys. Rev.*, 39 (1), 164 (1932).
63. H.C. Urey, F.G. Brickwedde, G.M. Murphy, *Phys. Rev.*, 40 (1), 1 (1932).
64. G.D. Considine, P.H. Kulik, *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*. Three Volume Set, 10th edition. - V.1 (Wiley-Interscience. A John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008).
65. G.B. Considine, *Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry*. 5th edition (Wiley-Interscience. A John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2005).
66. M.L.E. Olliphant, P. Harteck, O.M. Rutherford, *Proc. R. Soc. Lond.*, 144, 692 (1934).
67. M. Kakiuchi, *Hydrogen: Inorganic Chemistry / in King R.B. Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Second Edition. (John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, England; Hoboken, NJ, 2005).
68. P. Harteck, V. Faltings, *Nature*, 166, 1109 (1950).
69. A.V. Grosse, W.M. Johnston, R.L. Wolfgang, W.F. Libby, *Science*, 113, 2923 (1951).
70. <http://www.nuclearclaimstribunal.com/testing.htm>.
71. W.R. Grove, *Phil. Mag.*, 14, 139 (1839).
72. L. Mond, C. Langer, *Proc. R. Soc. Lond.*, 46, 296 (1889).
73. Э. Юсти, А. Винзель, *Топливные элементы* (Мир, Москва, 1964).
74. W. Ostwald, *Elektrochemie* (Von Veit & Comp., Leipzig, 1896).
75. F.T. Bacon, *The High-Pressure Hydrogen-Oxygen Fuel Cell* (Reinhold Publ, Corp., N.-Y., 1960).
76. http://inventors.about.com/od/fstartinventions/a/Fuel_Cells.htm.
77. Г. Ковтун, Є. Полункін, Паливний елемент – основа водневої енергетики, *Вісн. НАН України*, 3, 78, (2006).
78. E.J. Justi, *Akad. Wiss. Lit. (Mainz)*, 1955).
79. E. Justi, A. Winsel, *Naturwissenschaften*, 47 (13), 289 (1960).
80. E. Justi, *Naturwissenschaften*, 48 (16), 537 (1961).
81. J. Bockris, *Energy - The Solar Hydrogen Alternative* (Australia and New Zealand Book Co., 1975).
82. J. Bockris, E. Justi, *Wasserstoff, die Energie für alle Zeiten: Konzepte. Sonnen-Wasserstoff-Wirtschaft* (Pfriemer, München, 1980).
83. J. Bockris, T.H. Veziroğlu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 8 (5), 323 (1983).
84. J. Bockris, E.W. Justi, *Wasserstoff – die Energie für alle Zeiten* (Gütersloh, Bauverlag, 1988).
85. Д.О.М. Бокріс, Т.Н. Везіроглу, Д. Сміт, *Сонячно-воднева енергетика* (Видавництво ІПМ НАНУ, Київ, 2006).
86. <http://www.iahe.org>.
87. H.J.H. Van Deutekom, P. Eindhoven, *Patent file 7702259* (The Netherlands, 1977).
88. B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *Journal of Alloys and Compounds*, 253-254, 1 (1997).

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Старко Ірина Юрївна – студентка 4 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

УДК 546.21

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, М.Р. Лясковська

Оксиген: хронологія історичних відкриттів. Частина 2. Дослідження кисню та сполук Оксигену у XIX – XXI століттях

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

На основі аналізу літературних джерел інформації наведено хронологію історичних відкриттів, пов'язаних з Оксигеном. У XIX столітті вперше отримано гідроген пероксид, озон, рідкий кисень. XX століття відоме відкриттям та дослідженням озонлізу алкенів, доведенням існування озону в атмосфері та руйнівного впливу на озоновий шар фреонів, розробкою ракетного двигуна, в якому окисником виступав рідкий кисень, відкриттям ізотопів ^{17}O і ^{18}O в земній атмосфері, синглетного стану молекули O_2 , створенням моделі води Бернала-Фавлера, відкриттям оборотних кисневих комплексів, синтезом краун-етерів, відкриттям епсилон-, дзета- та дельта-фаз кисню. XXI століття ознаменувалося з'ясуванням магнітної природи дельта-фази O_2 , отриманням металічного кисню та виявленням у космосі молекулярного кисню.

Ключові слова: Оксиген, кисень, озон, гідроген пероксид, озоновий шар, рідкий кисень, синглетний кисень, краун-етер, $\delta\text{-O}_2$, $\zeta\text{-O}_2$, $\epsilon\text{-O}_2$, металічний кисень.

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, M.R. Lyaskovska

Oxygen: Chronology of Historical Discoveries. Part 2. Investigation of Oxygen and its Compounds in XIX – XXI Centuries

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Based on the analysis of the literature shown the chronology of historical discoveries related to oxygen. In the nineteenth century first obtained hydrogen peroxide, ozone, liquid oxygen. Twentieth century known for the discovery and study the alkenes's ozonoliz, proof of the existence of ozone in the atmosphere and the damaging effects of CFCs on the ozone layer, the development of rocket engine in which liquid oxygen oxidizing agent acted, the discovery of isotopes ^{17}O and ^{18}O in the Earth's atmosphere, the singlet state of O_2 molecules, creating models of water of Bernal-Fowler, the discovery of reversible oxygen complexes, the synthesis of crown-ethers, opening epsilon-, zeta- and delta-phases of oxygen. XXI century saw clarifying the nature of the magnetic delta-phase O_2 , receiving metallic oxygen and detection in space the molecular oxygen.

Key words: oxygen, ozone, hydrogen peroxide, ozone layer, liquid oxygen, singlet oxygen, crown-ether, $\delta\text{-O}_2$, $\zeta\text{-O}_2$, $\epsilon\text{-O}_2$, metallic oxygen.

Стаття поступила до редакції 14.10.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

1. У 1800 р. англійський хімік Вільям Ніколсон (1753-1815) (рис. 1) та англієць Ентоні Карлайль (1768-1842) (рис. 2) провели електролітичний розклад води на водень та кисень, а потім синтез води взаємодією водню та кисню (з вибухом) [1].

За описом А. Вольти Е. Карлайль зібрав першу в Англії електричну батарею (рис. 3), що складалася з 17 пар цинкових і срібних кружечків, між якими знаходилася смужка вовняної тканини, просо-

ченої розчином луку. За допомогою цієї батареї Ніколсон і Карлайль виявили явище розкладання води струмом на водень і кисень і встановили, що об'єми водню і кисню відносяться як 2:1. Цей дослід був повторений і чітко пояснений Г. Деві в 1806 р. [2, 3].

2. У 1818 р. французький хімік Луї Жак Тенар (1777-1857) (рис. 4) вперше отримав гідроген пероксид [4]. Він отримав його взаємодією барій пероксиду із нітратною кислотою. Пізніше було



Рис. 1. Вільям Ніколсон (1753 – 1815).



Рис. 2. Ентоні Карлайль (1768 – 1842).



Рис. 4. Луї Жак Тенар (1777 – 1857).

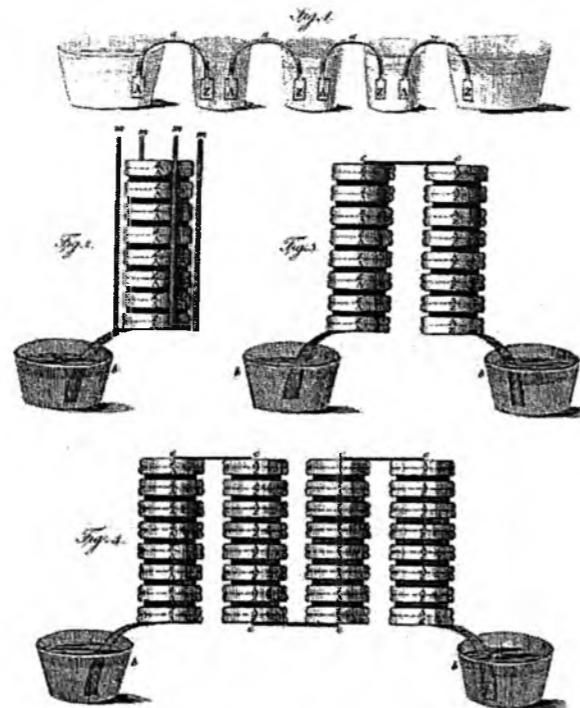


Рис. 3. Електрична батарея Алессандро Вольти: «ланцюг із чашок» (верхня частина), і «стовпчастий апарат» (середня і нижня частини).

удосконалено цей процес заміною нітратної на хлоридну кислоту, з подальшим додаванням сульфатної кислоти для осадження побічного продукту – барій сульфату. Процес Ж. Тенара використовувався з кінця XIX до середини XX століття [5].

3. У 1840 р. швейцарський хімік Крістіан Фрідріх Шьонбейн (1799-1868) (рис. 5) під час дослідження окиснення білого фосфору та електролізу води виділив хімічним шляхом озон. Про існування озону було відомо з 1785 р. з дослідів голландського фізика Мартіна ван Марума з пропускання електричної іскри через повітря. При цьому повітря набуває характерного запаху та окисдаційних властивостей, а також здатність діяти на ртуть за звичайної температури, внаслідок чого вона втрачала свій блиск та починала прилипати до скла. Проте ван Марум вважав, що утворюється особлива «електрична матерія» і не описав озон як нову речовину.

Шьонбейн описав хімічні методи отримання озону і дав йому назву від гр. $\delta\zeta\epsilon\upsilon\nu$ («пахну») через його характерний запах. Він порівняв властивості кисню в газовому стані після пропускання через нього електричних іскор та кисню, виділеного електролітично, та пояснив зміну фізичних і хімічних властивостей видозміненого кисню тим, що він під час обробки електричними іскрами переходить в інший молекулярний стан. Озону присвячена його книга «Отримання озону хімічними способами» (нім. *Ueber die Erzeugung des Ozon auf chemischem Wege*) (Базель, 1844). Він показав здатність озону витісняти йод з калій йодиду [5, 6] за реакцією:

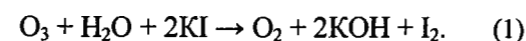


Рис. 5. Крістіан Фрідріх Шьонбейн (1799 – 1868).



Рис. 6. Карл Вільгельм Сіменс (1823 – 1883).

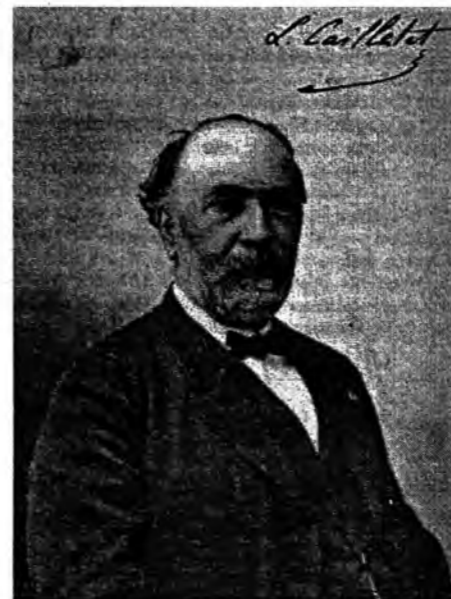


Рис. 7. Луї Поль Кайєте (1832 – 1913).



Рис. 8. Рауль-П'єр Пікте (1846 – 1929).

У 1865 р. швейцарський фізик і хімік Жак-Луї Соре (1827-1890) вперше описав структуру озону як триатомну алотропну модифікацію Оксигену і запропонував для нього формулу O_3 [7-9], що було підтвержене Шьонбейном у 1867 р. [10].

У 1848 р. англійський фізик Майкл Фарадей виявив парамагнітні властивості кисню [1].

У 1857 р. німецький винахідник Вернер фон Сіменс (1823-1883) (рис. 6) сконструював першу установку для отримання озону в електричному розряді (озонаторі) [11]. А у 1901 р. фірмою «Сіменс» побудована перша гідроелектрична станція з озонаторною установкою у Вісбанді. Вже в 1907 р. був побудований перший завод з озонування води в місті Бон Вуаяж (Франція) для потреб міста Ніцци. У 1911 р. була введена в експлуатацію станція озонування питної води в Санкт-Петербурзі. З тих пір озонування дозволяє отримувати незаражену питтєву воду [1, 12, 13].

4. У 1877 р. французький хімік Луї-Поль Кайєте (1832-1913) (рис. 7) у Франції і женецький фізик Рауль Пікте (1846-1929) (рис. 8) у Швейцарії незалежно один від одного різними методами отримали рідкий кисень (рис. 9, 10) [14, 15].

Багато засідань Французької академії наук були пов'язані зі знаменними подіями в історії науки і техніки. Засідання 24 грудня 1877 р. з повним правом можна віднести до історичних, не дивлячись на те, що повідомлення, зроблене дуже урочисто секретарем Академії М. Дюма, підтвердилося надалі лише частково. М. Дюма почав свій виступ пророкою цитатою А. Лавуазьє про можливість переходу за достатньо низької температури всіх газів у рідкий стан. Після цього він зачитав два повідомлення. Першим з них був лист гірничого інженера із Шатільона на Сені Л. Кайєте про те, що 2 грудня йому вдалося перевести у рідкий стан один з постійних газів – кисень. Слідом за цим була оголошена телеграма зі Швейцарії від женецького фізика Рауля Пікте, датована 22 грудня: «Сьогодні отриманий рідкий кисень за тиску 32 МПа і температури -140°C , досягнутої під час використання сульфур діоксиду та карбон діоксиду».

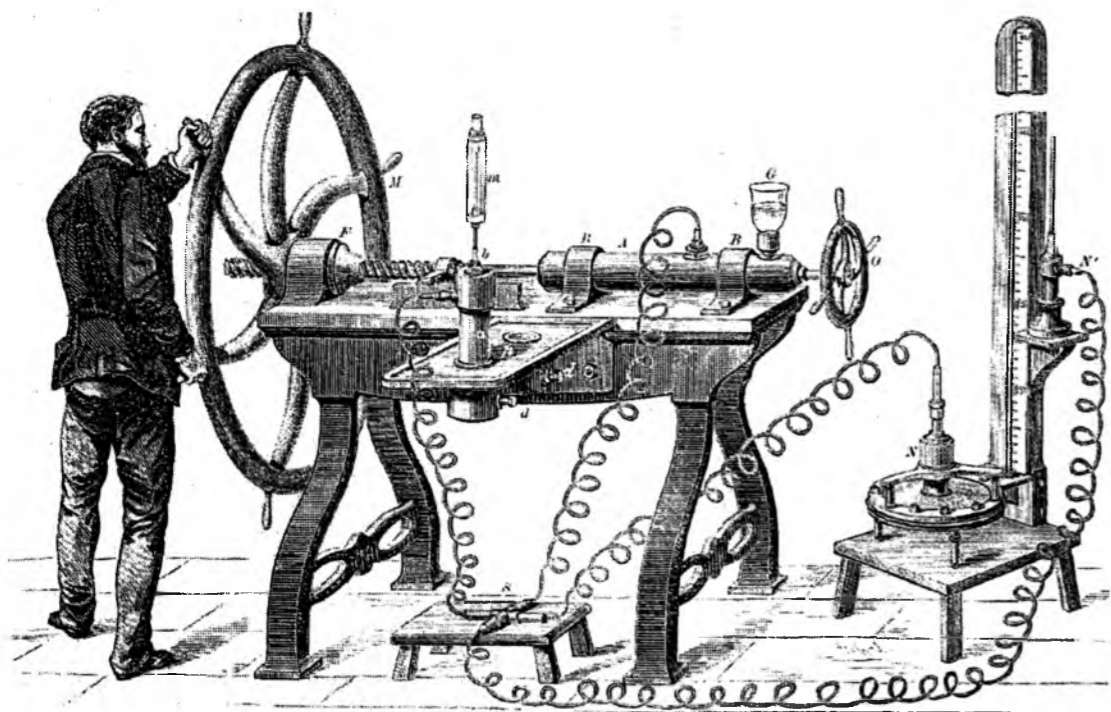


Рис. 9. Установа Кайєте для зрідження газів.

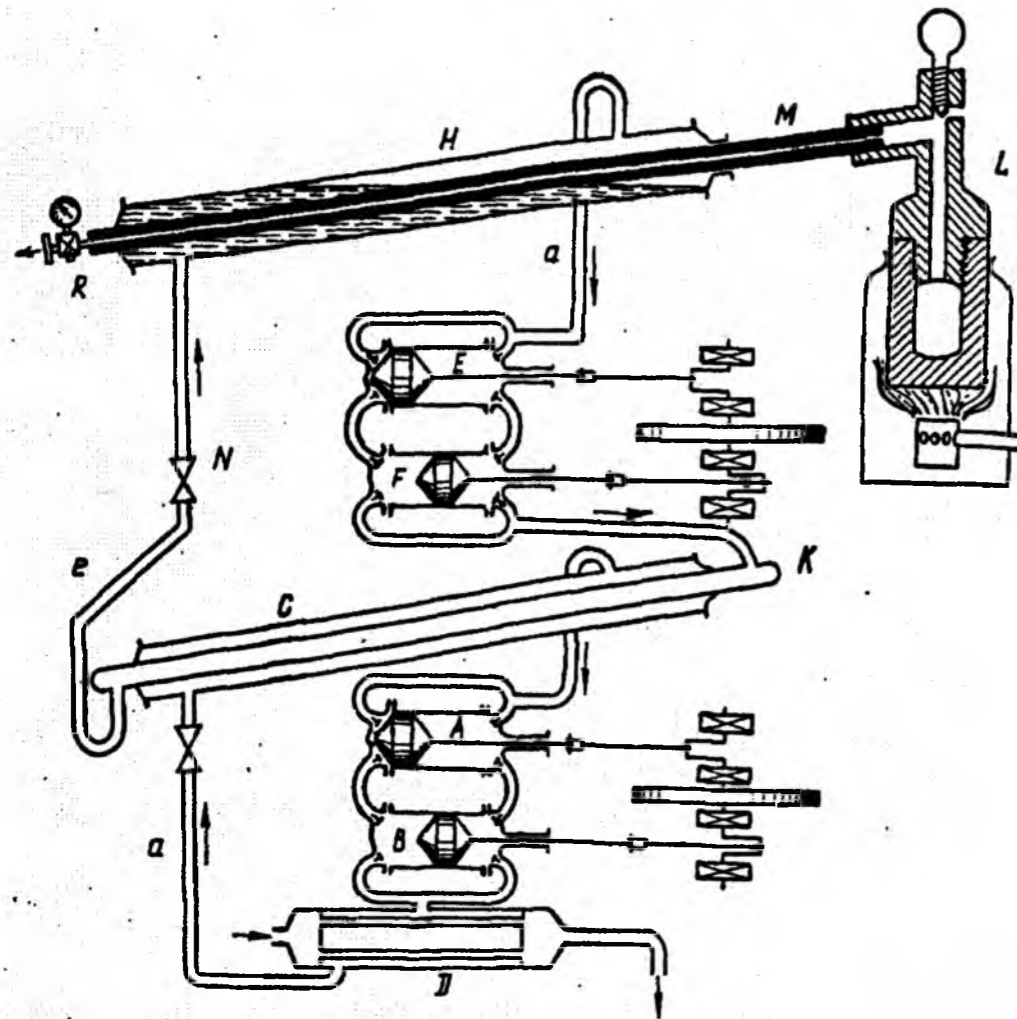


Рис. 10. Установа Пікте для зрідження газів.

Практично обидва сенсаційних результати були досягнуті одночасно, особливо якщо врахувати, що кожен з них вимагав тривалої підготовки. Проте питання про пріоритет тут, як і в інших аналогічних випадках, не знімається. За правилами Французької академії наук датою для встановлення пріоритету служить зафіксований день, коли було відправлено письмове повідомлення до Академії. Л. Кайєте закінчив свою роботу раніше, ніж Пікте; 2 грудня він надіслав лист з описом своїх результатів у Париж Сен-Клер Девілло, який, отримавши його 3 грудня, тут же доставив листа секретарю Академії, який офіційно зафіксував цю дату. Затримка з оголошенням листа Кайєте пов'язана з обставиною, яка характеризує його автора з найкращої сторони. Він був одним з кандидатів на виборах у члени-кореспонденти Академії, які були призначені на 17 грудня, і не хотів, щоб на результат виборів вплинуло повідомлення про нове наукове досягнення; більш етичним, на його думку, було брати участь у них «на рівних».

Досягнення і Кайєте, і Пікте заслуговують високої оцінки. Характерно, що способи, якими вони прийшли до однакового результату, були абсолютно різними, але в кожному були паростки нових майбутніх напрямків низькотемпературної техніки [15]. Проте було отримано кілька крапель рідкого кисню (у вигляді туману), у результаті чого неможливо було провести певні дослідження [1, 16].

Але ні одному, ні іншому так і не вдалося досягти заповітної мети – потримати в руках і продемонструвати цілому світу посудину з рідким киснем. Це не було випадковістю. Обидва методи – і Кайєте, і Пікте – у принципі не могли дати цей результат. Потрібен був інший підхід. Член академії Жамен у доповіді Академії наук 24 грудня 1877 р. сказав: «Тепер доведено можливість перетворення кисню в рідину або тверде тіло. Про це свідчать ці два досліди, причому дослід Пікте дещо доповнює дослід Кайєте ... Проте мати можливість бачити рідину або туман, не вмюючи те чи інше зібрати – це ще не все. Ще доведеться проробити в цьому відношенні заключну роботу, яка буде полягати в тому, щоб зберегти кисень у рідкому стані за температури його кипіння ...» [15].

Це зробили і отримали, нарешті, зріджені «постійні гази» через 6 років інші дослідники – ще маловідомі польські професори Краківського університету Зігмунд Врублевський (1845-1888) (рис. 11) і Кароль Ольшевський (1846-1915) (рис. 12) 29 березня 1883 року [15, 17].

Базою для експериментів послужила установа Кайєте, яка вже випускалася у той час у Парижі фірмою «Дюкрете». Вона була закуплена Врублевським, який вже мав деякий досвід роботи з нею (рис. 13) [15].

Якщо відволіктися від другорядних деталей, то стане очевидним, що причина «напівудачі» і Кайєте, і Пікте полягала в тому, що температури випаровування холодоагентів у ступенях поперед-

нього охолодження були недостатньо низькими. Для того, щоб досягти мети, потрібно було набагато знизити тиск відсмоктуваних парів. У кінцевому рахунку ще існував і діяв стереотип, який залишився від колишніх часів: «сильніше стиснути, а охолодженням допомогти». Врублевський і Ольшевський його подолали. Діючи за зворотним принципом – «сильніше охолодити, а тиском допомогти», вони досягли позитивного результату. Секретар Паризької академії, той же Дебре, який першим дізнався про результати Кайєте і Пікте, 9 квітня 1883 р. отримав телеграму: «Рідкий кисень отриманий, він безбарвний, як карбонатна кислота, через кілька днів отримаєте повідомлення».



Рис. 11. Зігмунд Врублевський (1845 – 1888).



Рис. 12. Кароль Станіслав Ольшевський (1846 – 1915).

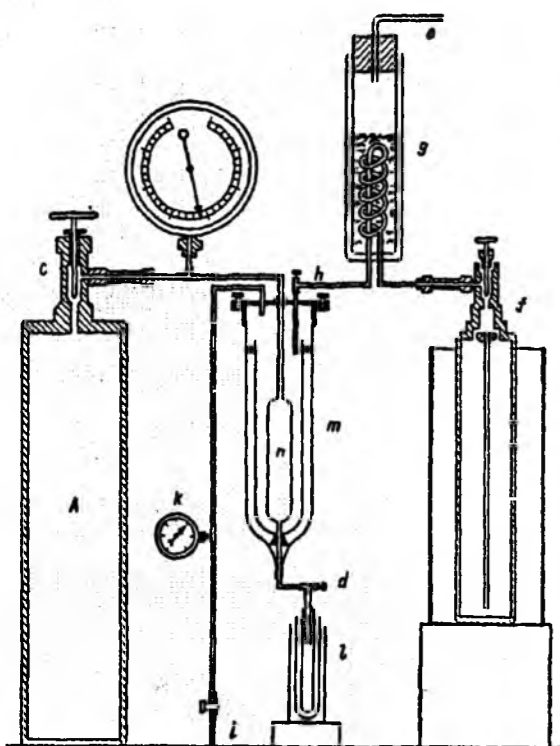


Рис. 13. Установа Врублевського і Ольшевського для зрідження кисню.

Треба зауважити, що у визначенні кольору рідкого кисню його «батьки» помилилися. Він насправді блакитний, а в товстому шарі має дуже красиве інтенсивне блакитне забарвлення. Але, маючи в своєму розпорядженні малу кількість рідини, його можна і не побачити. Врублевський і Ольшевський зробили 16 квітня спільну доповідь на зборах Паризької академії. Їх досягнення, таким чином, було офіційно визнано науковою спільнотою [15].

У 1886 р. англійський фізик Джеймс Дьюар (1842-1923) (рис. 14), намагаючись перевершити Врублевського та Ольшевського, повторив їх дослід і на основі тієї ж методики, що й вони, він домогся першого досягнення – отримав вперше твердий кисень [15]. Цей рекорд відповідав температурі 53 К. Крім того, Дьюар у цей час зробив іншу роботу, яка підготувала умови для зрідження водню: він розробив посудину для зберігання зріджених газів з високоякісною ізоляцією, названі надалі *посудиною Дьюара* (рис. 15).

Саме ця посудина дала можливість Дьюару проводити свої знамениті лекції, на яких він демонстрував ефектні досліди зі зрідженими газами. Дьюар, безсумнівно, володів неабиякими даними не тільки актора, але і режисера; його «кріовістави», як їх можна було б назвати, викликали широкий резонанс серед вченої (і тим більше невченої, у тому числі і світської) публіки. Кожен іменитий член Королівського суспільства вважав своїм обов'язком побувати на цих лекціях; незмінно їх відвідувала і леді Дьюар. Лектор майстерно знаходив такі повороти теми та форми дослідів, які здійснювали найбільше враження на аудиторію.



Рис. 14. Джеймс Дьюар (1842 – 1923).

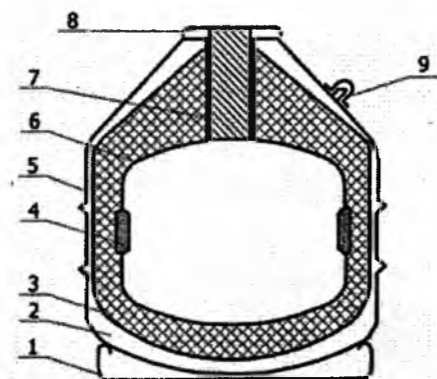
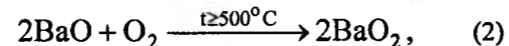


Рис. 15. Схема посудини Дьюара: 1 – підставка; 2 – вакуумна порожнина; 3 – теплоізоляція; 4 – адсорбент; 5 – зовнішня посудина; 6 – внутрішня посудина; 7 – горловина; 8 – кришка; 9 – трубка для створення вакууму.

Саме Дьюар розробив такі «номери», як заморожування в рідкому кисні рослин і комах, гумових трубок з подальшим їх розколюванням, витягування мелодійного дзвону з глухого за звичайних температур свинцевого дзвіночка після його заморожування, ковка твердої ртуті, світіння замороженого цукру тощо, які увійшли потім до постійного репертуару всіх подібних демонстрацій [15].

У 1886 р. почалося промислове виробництво газового кисню (з BaO_2) в утвореній двома французькими братами Артуром і Леоном Брінами компанією «Brin's Oxygen Company, Ltd.». Барій оксид за температури близько 540°C здатен реагувати з киснем повітря, утворюючи барій пероксид:



який під час подальшого підвищення температури може знову розкладатись на барій оксид та кисень. У кінці 19 століття у ряді країн існували установи продуктивністю 6-40 м³/год., які ґрунтувались на цій реакції. Основне застосування газового кисню у той час – у ліхтарях і театральному освітленні [15].

5. У 1895-1896 р.р. німецький вчений Карл фон Лінде (1842-1934) (рис. 16) побудував першу установку для отримання рідкого повітря (рис. 17).

Ця перша установка Лінде істотно відрізнялася від витончених лабораторних приладів Ольшевського не тільки принципом дії. Вона була зроблена як заводська машина, з німецькою ґрунтовністю і добротністю (тільки теплообмінник важив 1300 кг!). Під час першого пуску установи в травні 1895 р. температура знижувалася повільно і тільки на третю добу досягала рівня, при якому повітря починало зріджуватися і накопичуватися в збірнику.

Головне було зроблено – вперше була створена установка («приголомшливо проста в порівнянні з існуючими», як написав Лінде), що дозволяє отримувати безперервно рідке повітря в кількості, яка дорівнювала десятки літрів. Співробітники Лінде носили рідке повітря відрами! Це був сенсаційний успіх. Влітку 1895 р. Лінде доповів про свою роботу та її результати на правлінні Союзу німецьких інженерів. Одночасно він удосконалював свою установку, зменшивши масу теплообмінного апарату удвічі. Патентувати її заздалегідь він не поспішав, так як виявив, що під час зрідження відбувалося і часткове розділення повітря, що представляло не менший інтерес, ніж саме зрідження. Він зайнявся патентуванням пізніше і зробив це лише 05.06.1895 р. [15].

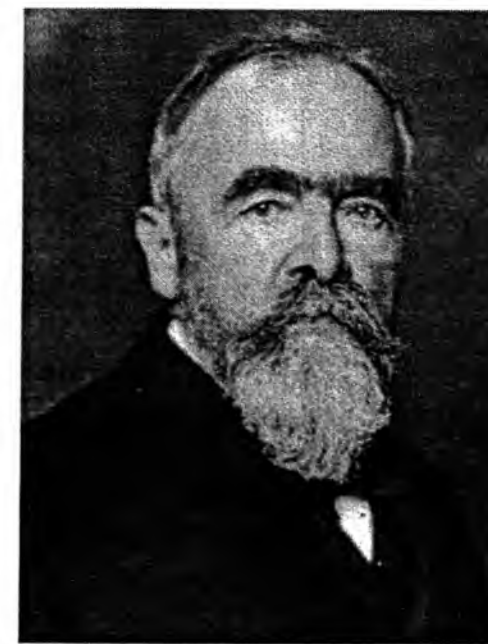


Рис. 16. Карл фон Лінде (1842 – 1934).

Вивчаючи зріджене повітря як суміш двох рідких газів – азоту і кисню, – Лінде знайшов, що рідке повітря, коли частково випаровується, збагачується киснем, і це пояснюється тим, що рідкий азот кипить за більш низької температури, ніж рідкий кисень. Дослідження показали, що за атмосферного тиску різниця в температурі кипіння цих двох рідин досить значна і складає близько 13 К. Лінде першим зрозумів, що це явище відкриває можливість дешевого отримання кисню і може мати велике практичне значення. Це відбулося через 25 років після отримання рідкого повітря. Лінде

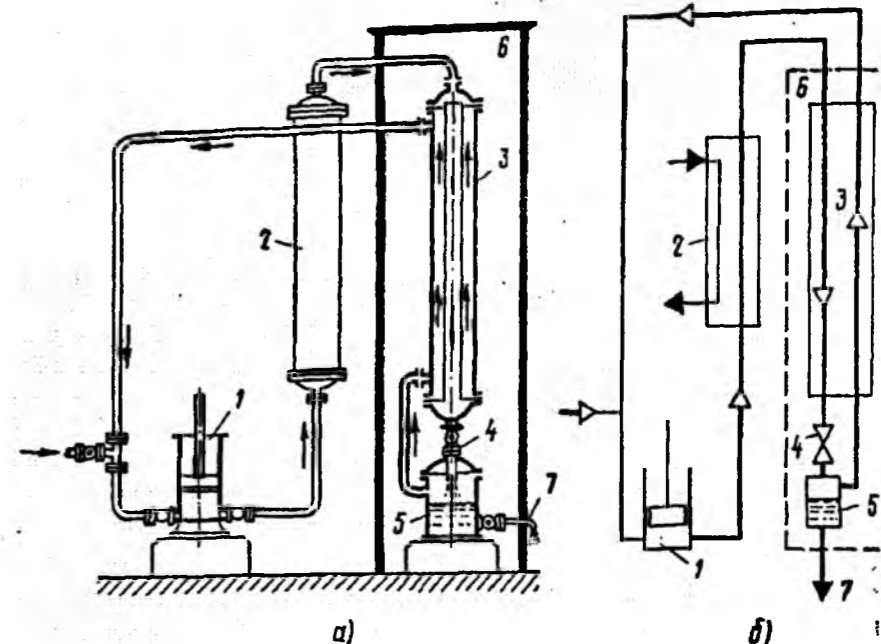


Рис. 17. Схема першої установи Лінде для зрідження повітря: а – конструкція; б – схема; 1 – компресор; 2 – водяний холодильник; 3 – теплообмінник; 4 – дросель; 5 – відокремлювач рідини; 6 – кожух з тепловою ізоляцією; 7 – злив рідкого повітря [15].

прийшла думка застосувати спосіб розгонки до рідкого повітря, щоб відігнати більш легкокиплячий азот від кисню. Таким шляхом у перших же дослідах він легко отримав досить чистий кисень. Англійський патент Лінде під назвою «Процес і апаратура для зрідження газів і газових сумішей і отримання холоду, зокрема, які використовуються для вилучення кисню з атмосферного повітря» мав пріоритет від 5 червня 1895 р. [18]. Це відкривало можливість одержання кисню не тільки набагато дешевшим шляхом, ніж колишній, хімічний, який використовувався для наповнення кисневих подушок для важкохворих, але й у великих обсягах, що визначаються вже не десятками літрів, а сотнями і тисячами кубометрів. А якщо так, то, значить, за допомогою кисню можна інтенсифікувати не тільки процес людського дихання, але й процеси більшого масштабу, як наприклад – горіння [15].

У цей час англієць Вільям Хемпсон працював у тому ж напрямку, що і К. Лінде. Він отримав схожий англійський патент з пріоритетом від 23 травня того ж 1895 р. під назвою «Зрідження газів; удосконалення». Устава, описана в патенті Хемпсона, мала дві істотні відмінності від устами Лінде. Перша полягала в тому, що у Хемпсона не було чіткої вказівки на процес дроселювання, а лише в загальній формі згадувалося про розширення газу після охолодження в теплообміннику. У цьому пріоритет явно належав Лінде, тим більше що в травні 1895 р. його устава вже працювала. Однак Хемпсон досить скоро теж поставив на своєму апараті дросель (без посилення при цьому на Лінде). Друга відмінність устами Хемпсона від устами Лінде була в конструкції регенеративного теплообмінника [15].

У кінцевому рахунку виникла ситуація з пріоритетом, яка нагадувала ту, яка була у Кайєте і Пікте. Однак різниця полягала в тому, що терміни подачі заявок на патенти відрізнялись (на користь Хемпсона на два тижні), але фактично реалізація у Лінде була зроблена раніше (та й науковий аналіз процесу був незрівнянно більш глибоким). Почалася суперечка про пріоритет, яка однозначно так і не була вирішена. Вона ускладнилася ще й міркуваннями національного престижу. До цих пір у Німеччині та країнах континентальної Європи, включаючи і Росію, використовується термін «цикл Лінде», а у Великобританії та США – «цикл Хемпсона» або «цикл Хемпсона-Лінде». Ціо стосується теплообмінника Хемпсона, то він у різних модифікаціях і з удосконаленнями, внесеними пізніше, використовується у багатьох криогенних уставах й досі (зокрема, і фірмою К. Лінде) [15].

У 1902 р. у Німеччині Лінде налагодив виробництво з повітря чистого кисню, вільного від інших домішок. Ним наповнювали кисневі подушки для важкохворих. Так була закладена основа головного напрямку діяльності компанії Linde – виробництва газів для промисловості та медичної галузі. Дуже скоро компанія Linde почала випускати

стільки дешевого кисню, що його можна було використовувати не тільки для дихання, але і для прискорення фізичних процесів, наприклад горіння. Водночас з'ясувалося, що якщо горючий газ (наприклад, ацетилен) горить у чистому кисні, то полум'я виходить значно гарячішим і можна плавити будь-який метал. Так було винайдене *автогенне зварювання*. Незабаром був знайдений і спосіб автогенного різання металів, без якого неможливе сучасне літако- і кораблебудування. Відкриття це відбулося тільки завдяки Лінде, який не просто навчився дешево отримувати кисень, але і створив промислові установки для його виробництва. Брати Брін уклали угоду на використання патентів Карла фон Лінде, замінивши неефективний процес з BaO_2 , тим самим прокладаючи шлях для збільшення масштабів і підвищення ефективності виробництва. У 1906 р. Brin's Oxygen Company Limited була перейменована на British Oxygen Company Limited (або ВОО).

6. У 1898 р. англійський вчений Уільям Томпсон (лорд Кельвін) (1824-1907) твердив, що людству загрожує задуха, оскільки в повітря виділяється величезна кількість вуглекислого газу не тільки від дихання, а й від промислових підприємств. Він передбачив, що тільки 400 років кисню залишилося на планеті, через швидкість горіння пального [19]. У своєму розрахунку, Кельвін припустив, що фотосинтез був єдиним джерелом вільного кисню; він не знав всіх компонентів кругообігу кисню. Він навіть не міг знати всі джерела фотосинтезу: наприклад ціанобактерії *Prochlorococcus*, на частку яких припадає більше половини морського фотосинтезу, не були виявлені аж до 1986 р. [20]. Це ствердження спростував російський природодослідник К.А. Тимірязєв (1843-1920). Він довів, що людству не дадуть загинути зелені рослини [21].

7. У 1903 р. німецький хімік Карл Харріс (1866-1923) (рис. 18) відкрив і вивчив озоноліз алкенів [1, 22]. Він експериментально провів реакції ненасичених сполук з озоном і показав, що озон може бути використаний для синтезу різних чутливих сполук.

Проте найважливішим для майбутнього розвитку органічної хімії стало те, що він встановив, що озоноліз може стати важливим інструментом для визначення структури органічних сполук. На сьогодні реакцію озонолізу часто використовують для встановлення будови алкенів (рис. 19).

8. У 1903 р. Ціолковський К.Е. (1857-1935) (рис. 20) запропонував реактивний двигун для космічної ракети, в якій паливом служив би рідкий водень, а окисником – рідкий кисень [15]. На рис. 21 подана схема такої ракети, взята з роботи Ціолковського.

На рис. 21 показані навіть помпи, що призначені для подачі рідких кисню та водню в камеру згорання. Щоб відчувати, наскільки далеко вперед дивився Ціолковський, потрібно згадати, що в цей



Рис. 18. Карл Дітріх Харріс 1866 – 1923).

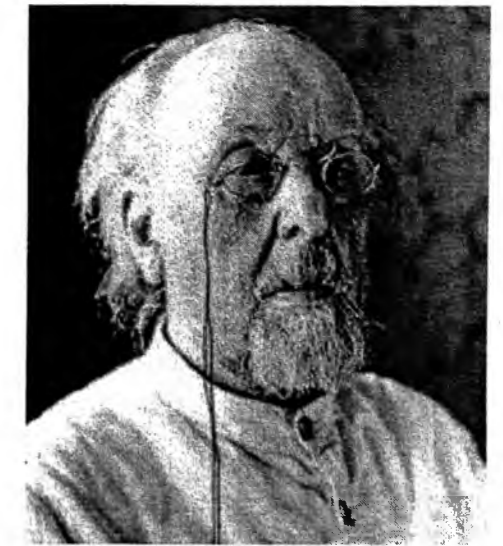


Рис. 20. Константин Ціолковський (1857 – 1935).

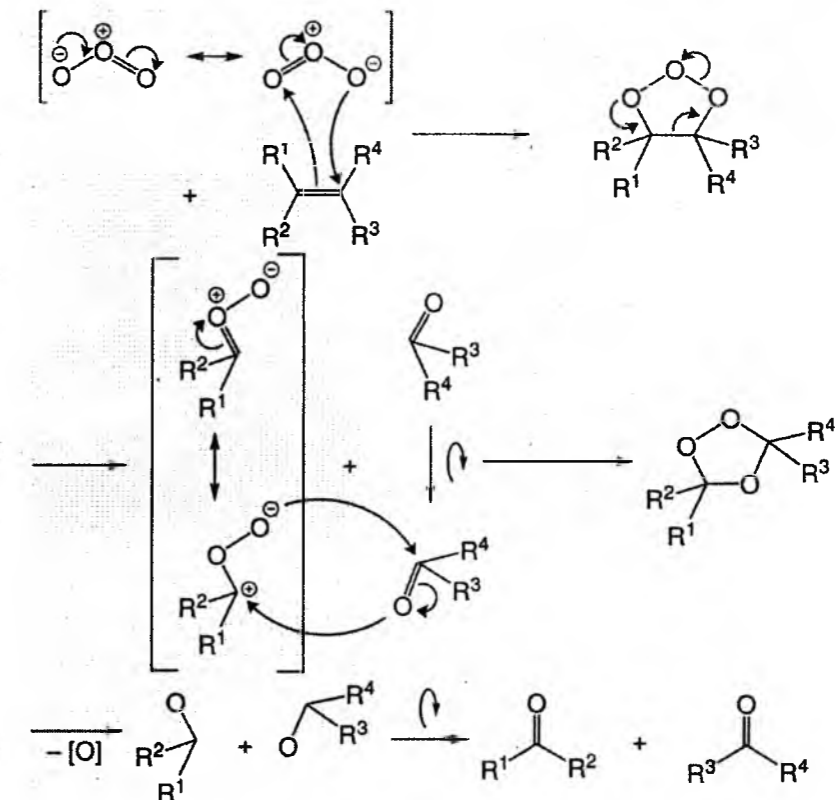


Рис. 19. Механізм озонолізу.

Складові елементи реакції:

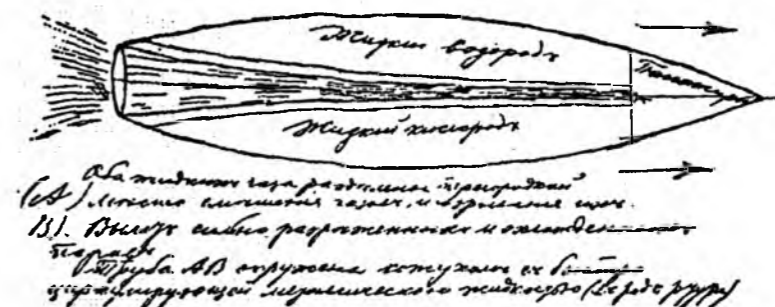


Рис. 21. Схема ракети на рідкому водні (паливо) і кисні (окисник) з книги Ціолковського.



Рис. 22. Шарль Фабрі (1867 – 1945).



Рис. 23. Роберт Годдард (1882 – 1945).



Рис. 24. Роберт Годдард у холодну погоду в Англії проводить запуск першої рідинної ракети (16 березня 1926 року).

час навіть рідкий кисень був екзотичним продуктом, про який можна було тільки прочитати замітку в журналі. Його кількість в усьому світі вимірювалася літрами, а Ціолковський писав про баки ракети, в які потрібно було налити тонни рідкого кисню! Реалізувати повністю всі ці ідеї Ціолковського зміг українець Корольов тільки через 60 років. Але характерно, що при абсолютно неспівмірній різниці між простою картинкою Ціолковського та найскладнішою конструкцією сучасної рідинноводневої ступені ракети-носія принципова її схема точно така ж [15]. Що стосується рідинного ракетного двигуна, де окисником був рідкий кисень, то ця ідея не тільки була підхоплена, але і вперше реалізована ще за його життя (Ціолковський помер у 1935 р.).

9. У 1913 р. французькі хіміки Шарль Фабрі (1867-1945) (рис. 22) та Анрі Буїссон (1873-1944) за допомогою спектроскопічних вимірювань ультрафіолетового випромінювання довели існування озону у віддалених від Землі шарах атмосфери [23].

У 1921-1923 р.р. показано, що молекула води, яку раніше вважали лінійною, насправді є кутковою [1].

У 1923 р. американський фізик і інженер, один з основоположників ракетної техніки Роберт Годдард (1882-1945) (рис. 23) став першою людиною, яка розробила ракетний двигун, використавши бензин як паливо і рідкий кисень як окисник. Годдард успішно запустив невелику ракету на рідкому паливі на 56 м на швидкості 97 км/год. 16 березня 1926 р. у м. Оберн, штат Массачусетс, США (рис. 24) [24].

У 1924 р. американський фізикохімік Гілберт Льюїс передбачив існування молекули тетраоксигену O_4 , пояснивши, чому парамагнітні властивості рідкого кисню не підпорядковуються закону Кюрі [25]. Але на сьогодні теорія Льюїса вважається

тільки частково правильною: комп'ютерне моделювання показує, що хоча в рідкому кисні і не утворюються стабільні молекули O_4 , молекули O_2 мають тенденцію асоціюватися у пари з антипаралельними спінами, утворюючи короткоживучі одиниці O_2-O_2 [26].

У 1929 р. англійський фізик та хімік-теоретик Джон-Едвард Ленард-Джонс (1894-1954) (рис. 25) використав запропонований ним метод молекулярних орбіталей (розроблений разом із Фрідріхом Хундом та Робертом Малікеном) для пояснення парамагнітних властивостей молекули кисню [27].

10. У 1929 р. американський фізикохімік У.Ф. Джіок (1895-1982) (рис. 26) і Г.Л. Джонстон відкрили ізомери Оксигену ^{17}O і ^{18}O у земній атмосфері за спектрами адсорбції [28].



Рис. 25. Джон-Едвард Ленард-Джонс (1894 – 1954).



Рис. 26. Уільям Френсіс Джіок (1895 – 1982).

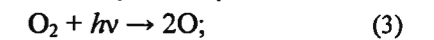


Рис. 27. Сідні Чепмен 1888 – 1970).

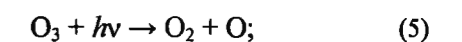
Джіок порівняв значення ентропії, отримані методом адиабатичного розмагнічування, із спектроскопічними даними. Разом зі студентом Герріком Джонстоном він у Берклі спектроскопічно ідентифікував два раніше невідомі ізомери Оксигену – ^{17}O і ^{18}O . Ядра більшості атомів Оксигену містять 8 протонів і 8 нейтронів. Ці ж ізомери Оксигену містили один або два додаткові нейтрони, присутність яких призвела до незначних, але важливих змін їх фізичних властивостей. До відкриття Джіока Оксиген-16 використовувався хіміками як стандарт для визначення атомної маси. Відкриття ізомерів кисню привело до зміни шкали атомних мас [28].

11. У 1930 р. англійський математик, геофізик та астроном Сідні Чепмен (1888-1970) (рис. 27) розробив фотохімічну теорію утворення озону, запропонувавши механізм його утворення та витрачання (механізм носить його ім'я) [29].

Короткохвильове УФ-випромінювання розщеплює молекулу кисню (O_2) на два атоми Оксигену (O), які потім сполучаються з іншими молекулами кисню, утворюючи молекули озону:



Фотоліз молекулярного кисню відбувається у стратосфері під впливом випромінювання з довжиною хвилі 175-200 нм і до 242 нм. Озон зникає у реакціях фотолізу і тоді, коли атом Оксигену і молекула озону «рекомбінують» з утворенням двох молекул кисню:



12. У 1931 р. У. Чайлд і Р. Мекке відкрили синглетний стан молекули кисню $^1\Sigma_g^+$ (рис. 28) [30]. Синглетний стан кисню – це високореакційний стан кисню з дуже коротким періодом існування. Під дією ультрафіолетового випромінювання молекули переходять у збуджений стан і виділяють електромагнітну енергію.

Якщо під час фотохімічного чи хімічного збудження на одній π^* -орбіталі опиняються два електрони з протилежними спінами, то виникає так званий синглетний стан із загальним нульовим спіном (б). Цей стан за енергією розміщений на 95 кДж/моль вище основного стану. Якщо під час збудження атома Оксигену два електрони займають різні π^* -орбіталі і мають протилежні спіни, то виникає ще один збуджений синглетний стан з нульовим спіном (в). Він розміщений на 158 кДж/моль вище основного стану молекули O_2 . Збудження супроводжується збільшенням відстані між атомами $O-O$: від 0,1207 нм до 0,1215 нм у першому (б) і до 0,1227 нм у другому (в) збудженому стані, що в свою чергу призводить до ослаблення зв'язку $O-O$ і підвищення хімічної активності кисню. Тому обидва синглетні стани молекули O_2 відіграють важливу роль у реакціях окиснення у газовій фазі.

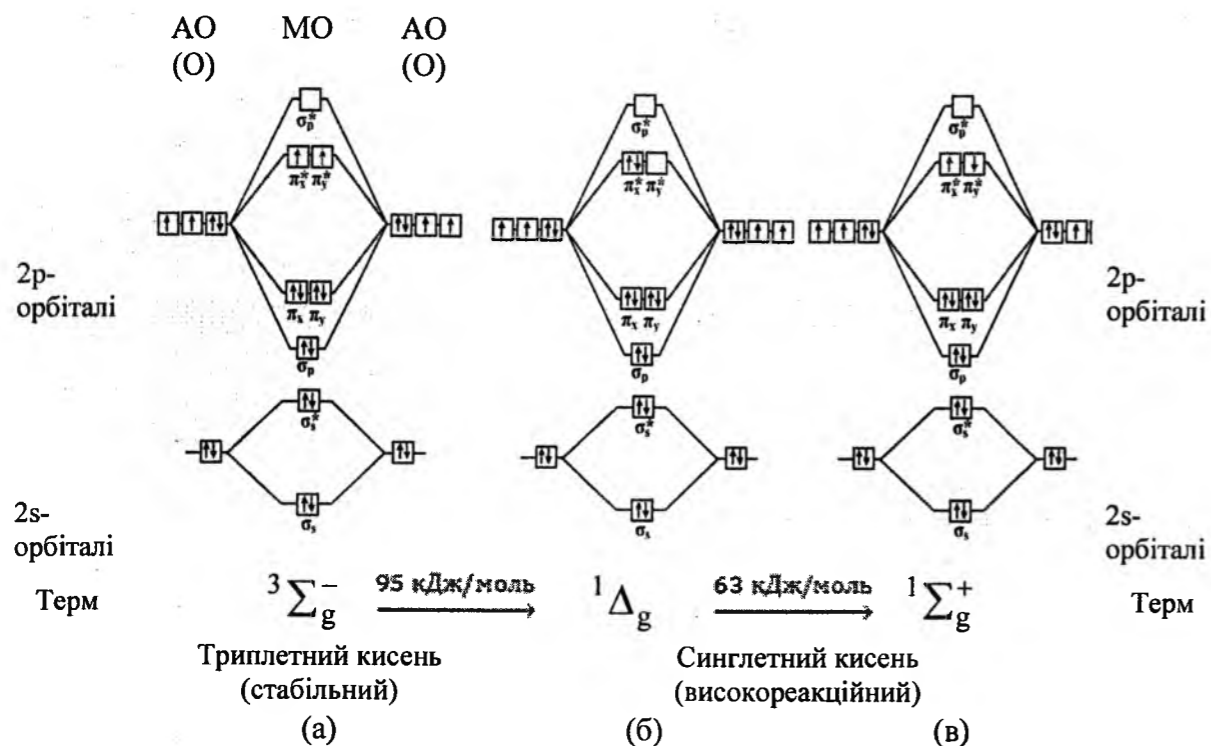


Рис. 28. Діаграма молекулярних орбіталей для трьох електронних конфігурацій молекулярного кисню: зліва триплетний стан, синглетний кисень $1\Delta_g$ у збудженому стані та синглетний кисень у збудженому стані $1\Sigma_g^+$ (молекулярна орбіталь $1s$ опущена для спрощення; стани відрізняються спінами та розміщенням двох незв'язуючих π_g -орбіталей Оксигену.).

Поглинання у видимій частині спектру (червоний-жовтий-зелений) забезпечує блакитний колір рідкого O_2 у збудженому стані.

13. У 1933 р. англійські фізики Джон Бернал (1901-1971) (рис. 29) і Ральф Фаулер (1889-1944) (рис. 30) запропонували класичну модель структури води (рис. 31) [31]. Перші X-променеві дослідження води провели нідерландські вчені у 1922 р. В. Кеєз і Дж. Де Сметт. Вони показали, що для рідкої води характерне упорядковане розміщення молекул, тому вода має певну регулярну структуру. Першу теорію про структуру води висунули англійські дослідники Дж. Бернал і Р. Фаулер. Вони створили концепцію про тетраедричну структуру води.

У серпневому номері 1933 р. щойно створеного міжнародного журналу з хімічної фізики «Journal of Chemical Physics» була опублікована їх класична робота про структуру молекули води і її взаємодію із собі подібними молекулами та йонами різних видів. Своєю науковою інтуїцією Дж. Бернал і Р. Фаулер опирали на обширний матеріал накопичених експериментальних і теоретичних даних з вивчення будови молекули води, структури льоду, будови простих рідин, на дані X-променевого аналізу води та водних розчинів. Перш за все, вони визначили роль водневих зв'язків у воді. В їх класичній роботі була продемонстрована принципова роль водневих зв'язків між молекула-

ми води, яка приводить до її квазікристалічної будови (рис. 32) [32].

Експериментальні дані, а також математичні розрахунки остаточно переконали англійських вчених у тому, що молекула води «однобока» і має «кутову» конструкцію, а обидва атоми Гідрогену повинні бути зміщені в одну сторону відносно атома Оксигену на кут $104,5^\circ$. Саме тому модель води Бернала-Фаулера – триструктурна з наявністю декількох розділених типів структур. Відповідно до цієї моделі, структура води визначається структурою її окремих молекул.

14. У 1931-1939 р.р. австрійський хімік Ганс Каутський (1891-1966) показав важливу роль синглетів O_2 в органічних реакціях. Протягом кількох років його погляди спростовували, однак велике значення синглету O_2 знову доведено в 1964 р. (К. Фут, С. Векслер, а також Е. Корі і У. Тейлор) [1].

У 1934 р. канадський фізик Герхард Герцберг (1904-1999) (рис. 33) відкрив більш низький за енергією синглетний стан $1\Delta_g$ [1].

У 1941 р. експерименти американського хіміка Сема Рубена (1913-1943) і фізика Мартіна Камена (1913-2002) з міченим Оксигеном (ізоп ^{18}O) показали, що кисень O_2 , отриманий під час фотосинтезу, утворюється з H_2O , а не з CO_2 ; підтвердження цього отримано в 1975 р. А. Штемлером [1].



Рис. 29. Джон Десмонд Бернал (1901 – 1971).



Рис. 30. Ральф Говард Фаулер (1889 – 1944).

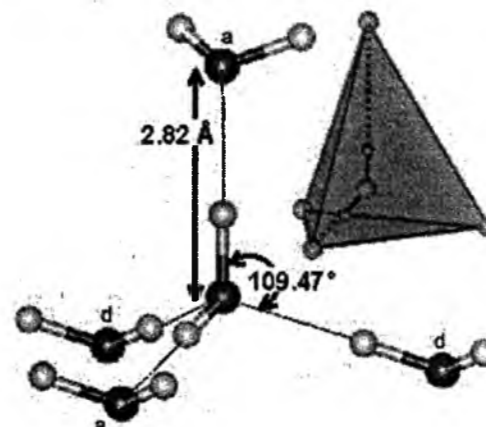


Рис. 31. Тетраедрична структура води.

У 1951 р. Г. Вівер, Б. Толберт і Р. Ла Форс вперше отримали спектр ЯМР ^{17}O [1]. Під час дослідження води та низки органічних рідин із нормальним ізотопним складом чи злегка збагачених була відкрита найважливіша для хімії особливість атома ^{17}O – наявність магнітного моменту. Ізотоп ^{17}O характеризується низькою чутливістю і дуже малим знаходженням у природі (0,0374 %), широким діапазоном хімічних зсувів (до 2000 ppm). Серед стабільних ізотопів Оксигену тільки ізотоп ^{17}O має непарною кількістю нуклонів у ядрі і тому має власний механічний момент (спін) $I=5/2$. Спочатку наявність магнітного моменту у ^{17}O привернуло мало уваги у зв'язку із низьким вмістом у природних матеріалах та труднощами, пов'язаними з отриманням сполук, збагачених цим ізотопом. Проте за допомогою ^{17}O можна отримати цінну інформацію про деталі багатьох хімічних процесів, зокрема використовується у метаболічних та біохімічних дослідженнях, під час вивчення хімічної рівноваги [33].

У 1952-1953 р.р. у Австрії на заводах у містах Лінці та Донавіце було введено в практику киснево-конвертерний процес – зараз це найбільш по-

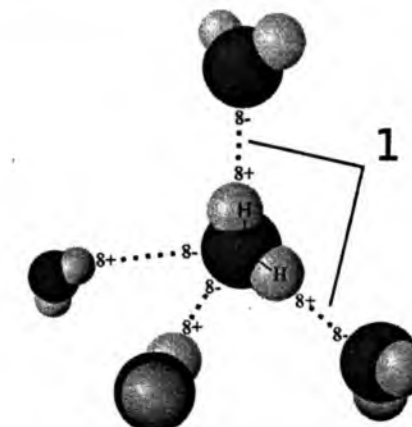


Рис. 32. Водневі зв'язки (1) між молекулами води.

ширений спосіб виробництва сталі. Киснево-конвертерний процес – це один з видів переділу рідкого чавуну в сталь без витрати палива шляхом продування чавуну в конвертері технічно чистим киснем зверху [34]. За короткий термін киснево-конвертерний процес отримав широке поширення у всіх країнах. Так, якщо в 1960 р. частка конвертерної сталі становила 4 % світової виплавки, то в 1970 р. – 40 %, а в 1989 р. – 60 %.

15. У 1961 р. відмовились від подвійної кисневої шкали атомних мас (хімічної та фізичної) у зв'язку з введенням карбонової шкали, заснованої на ^{12}C . Після того як в 1961 р. маса ізотопу Карбону ^{12}C була прийнята Міжнародною комісією за стандартну атомну масу, відносна атомна маса Оксигену стала рівною 15,9994. До 1961 р. стандартною одиницею атомних мас хіміки вважали атомну масу Оксигену, яка для суміші трьох природних ізотопів Оксигену складала 16,000. Фізики за стандартну одиницю атомної маси приймали масове число ізотопу ^{16}O , тому за фізичною шкалою середня атомна маса Оксигену складала 16,0044 [33].



Рис. 33. Герхард Герцберг (1904 – 1999).



Рис. 35. Чарлз Джон Петерсен (1904 – 1989).



Рис. 34. Лорі Васка (1925 р.н.).

16. У 1963 р. відбувся перший успішний запуск ракети на рідинному водні-кисні ракетним двигуном (мис Кеннеді, США) [1].

У 1963 р. естонський хімік Лорі Васка (1925 р.н.) (рис. 34) відкрив зворотне утворення кисневих комплексів прямою взаємодією O_3 з *транс*-[Ir(CO)Cl(PPh₃)₂] [35].

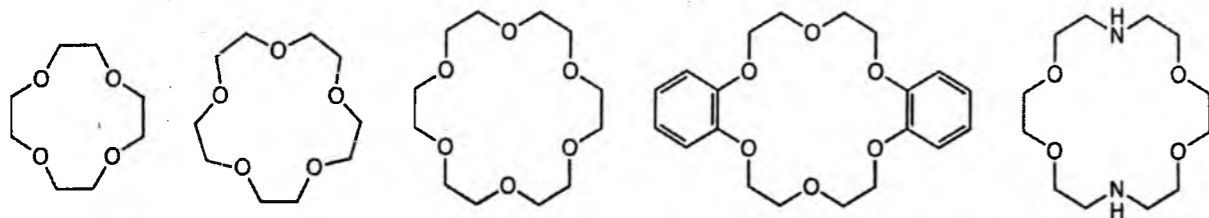
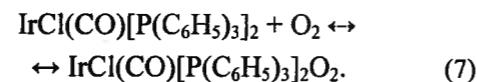


Рис. 36. Структури краун-етерів: 12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 і діаза-18-краун-6.

Цікавою особливістю комплексу Васка є те, що O_2 зв'язаний оборотно:



Молекулярний кисень, як ліганд, зв'язаний з Ir через обидва атоми Оксигену, так званими боковими зв'язками (у міоглобіну і гемоглобіну, для прикладу, O_2 зв'язаний «з кінця», тобто приєднаний до атома металу за допомогою тільки одного з двох атомів Оксигену). Реакція оксигенації кисню здійснюється просто шляхом продувки розчину комплексу Васка в толуолі киснем, що призводить до зміни кольору від жовтого до помаранчевого. Отриманий діоксигенний аддукт виводиться із комплексу під час нагрівання у киплячому розчині бензолу, або шляхом промивання розчину інертним газом [35].

17. У 1967 р. американський хімік Чарлз Джон Педерсен (1904-1989) (рис. 35) (Нобелівська премія з хімії, 1987 р.) синтезував різні краун-етери, а також вивчив їх комплексоутворення з катйонами лужних металів та інших металів (рис. 36) [36, 37].



Рис. 37. Шервуд Роуланд (1927 – 2012).

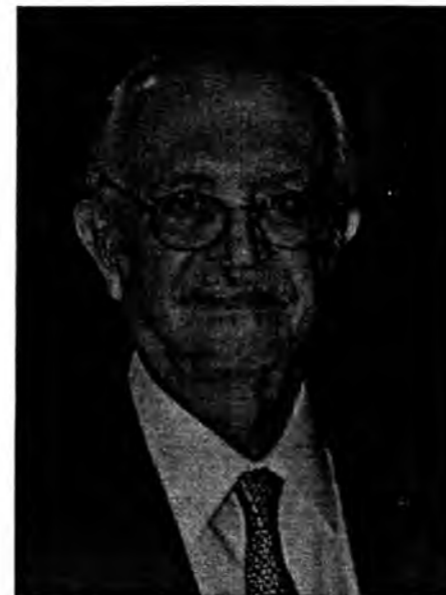


Рис. 38. Маріо Моліна (1943р.н.).

Запропонована ним тривіальна назва речовин цього класу – «краун-етери» чи «краун-сполуки» – пов'язана із подібним до корони (від англ. «crown») розташуванням атомів Оксигену в їх структурі та здатністю «коронувати» катйони металів подібно до реальної корони, яка вінчає монарха [38].

Краун-етери – макроретероциклічні сполуки, які містять у своїх циклах понад 11 атомів, з яких не менше чотирьох – гетероатомів, що зв'язані між собою етеновими містками. Як правило, гетероатомом є атом Оксигену. Один або декілька атомів Оксигену можуть бути замінені атомами Нітрогену або Сульфуру (азакраун- або тіакраун-етери). Якщо краун-етери конденсовані з бензеновими або циклогексановими кільцями, то вони належать до бензокраун- або циклогексанкраун-етерів. Одержані також краун-етери, які містять у циклі атоми Фосфору, Силіцію, Арсену, а також амідні, естерні та деякі інші функціональні групи.

Краун-етери використовують для концентрування, розділення, очищення і регенерації металів, у тому числі рідкісноземельних; для розділення нуклідів, енантімерів; як лікарські препарати, антидоти, пестициди; для створення йон-селективних датчиків і мембран; як каталізatori в реакціях за участю аніонів.

18. У 1974 р. американський хімік Шервуд Роуланд (1927-2012) (рис. 37) та мексиканський хімік Маріо Моліна (1943 р.н.) (рис. 38) (один з найвідоміших дослідників озонових дір) показали, що синтетичні хлорфлуорвуглеводні можуть бути каталізаторами руйнування озону в стратосфері (Нобелівська премія з хімії разом з П. Крутценом, 1995 р.) [39].

Моліна і Роуланд розробили теорію зменшення озонового шару в присутності фреонів. Основні положення їх можна сформулювати так:

- фреони – антропогенні компоненти, надходження яких у нижні шари атмосфери (тропосферу) приблизно дорівнює їх промислому виробництву;

- будучи надзвичайно хімічно стійкими в умовах тропосфери, фреони мають дуже великий «час життя» (40-150 років); єдиним шляхом видалення їх з тропосфери є повільне перенесення в стратосферу;

- у стратосфері вони піддаються фотолізу короткохвильовим УФ-випромінюванням Сонця, вивільняючи атоми Хлору;

- атоми Хлору атакують молекули озону, руйнуючи їх і утворюючи хлор оксид ClO, який взаємодіє з атомарним Оксигеном, у результаті чого знову утворюється активний Хлор – важливий компонент циклу руйнування озону.

Слідом за їх публікацією було зроблено численні спроби математичного моделювання зменшення стратосферного озону за різних «сценаріїв» виробництва фреонів. З'ясувалося, що більш-менш реалістичні моделі вимагають обліку не менше 150 реакцій за участю близько 50 різних частинок, оскільки атоми Хлору реагують не тільки з озоном, але також з молекулами води, метану, з оксидами Нітрогену та іншими (рис. 39) [40].

У 1979 р. була відкрита *епсилон-фаза* (*ε-фаза*) *кисню* (рис. 40) [41]. Ця фаза утворюється за тиску 10 ГПа. Перехід твердого кисню в епсилон-фазу супроводжується низкою змін: на 6% зменшується питомий об'єм, колір змінюється від синього до темно-червоного [42]. Це безумовно говорить про якісні зміни в мікроскопічній структурі кисню. Однак довгий час не було зрозуміло, що саме відбувається при цьому на рівні атомів і молекул, як, за рахунок чого відбувається така глибока зміна властивостей речовини. Ґрунтуючись на інфрачервоному спектрі поглинання, дослідники у 1999 р. припустили, що ця фаза складається з молекул O_4 у кристалічній ґратці [43]. А в 2006 р. методом Х-променевої кристалографії показано, що ця стабільна фаза, відома як *ε-кисень* або червоний ки-

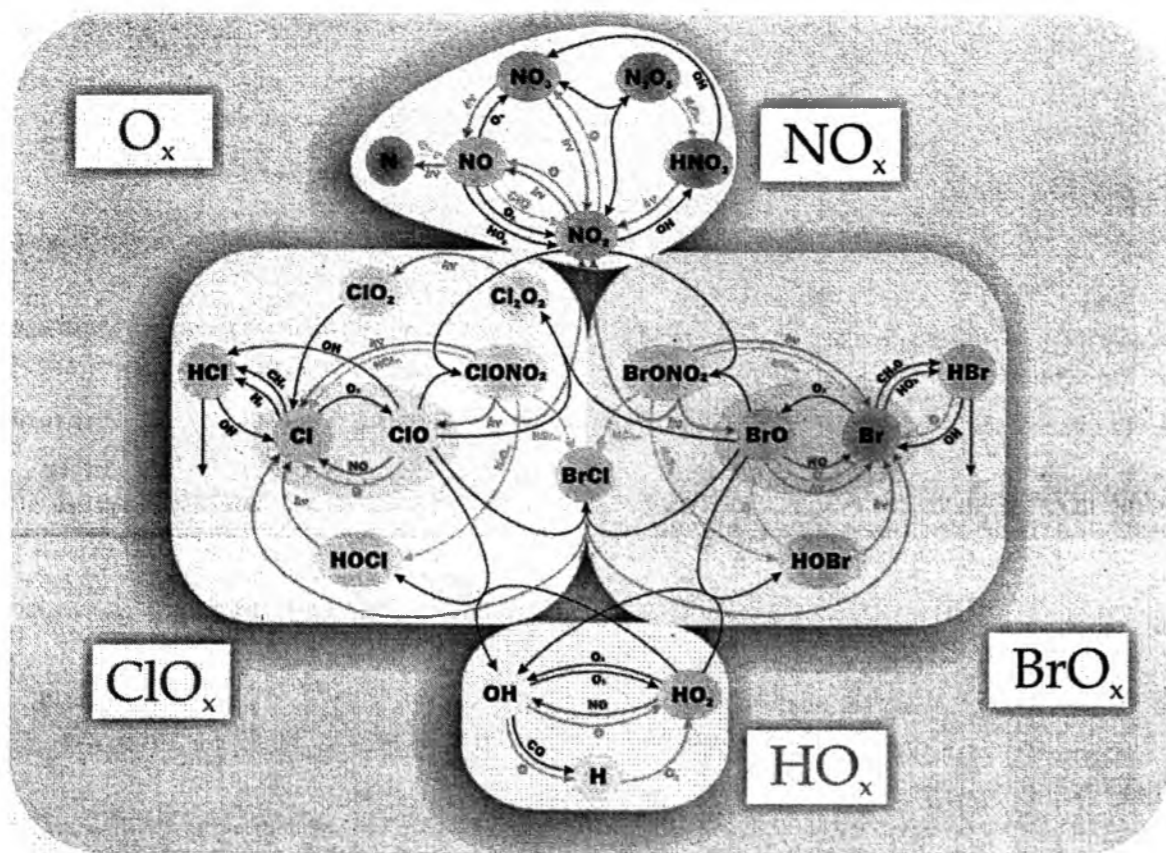
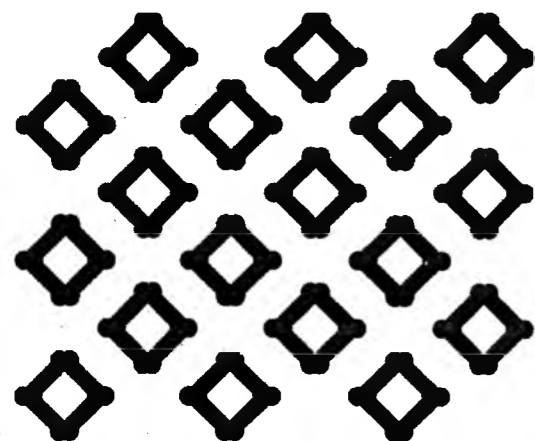
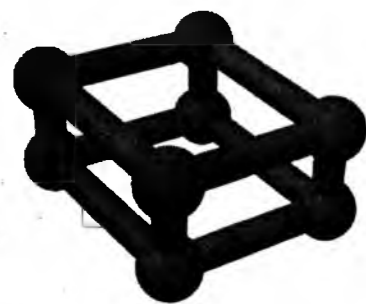


Рис. 39. Стратосферна хімія озону.

Рис. 40. Частина кристалічної структури ϵ -O₂.Рис. 41. Кулестержнева модель O₈.

У 1985 р. вперше групою британських вчених: Джон Шанклін (1953 р.н.), Джозеф Фармен (1930-2013), Браян Гардінер була виявлена «озонова діра» (часткова сезонна зміна товщини озонного шару) діаметром понад 1000 км на Південній півкулі, над Антарктидою [47]. Кожного серпня вона з'являлася, а в грудні-січні припиняла своє існування. Над Північною півкулею в Арктиці утворювалася інша діра, але менших розмірів. На даному етапі розвитку людства, світові вчені довели, що на Землі існує величезна кількість озонних дір. Але найбільш небезпечна і велика розташована над Антарктикою.

19. У 1990 р. було відкрито *металічний кисень* [ζ -фазу кисню (дзета-фазу)] шляхом стиснення кисню до 132 ГПа [48]. У 1995 р. доведено, що ζ -фаза утворюється за тиску 96 ГПа [41]. Така фаза містить металеві кластери і, як відомо, має надпровідність за низьких температур [49, 50].

У 2001 р. у Ліверморській національній лабораторії (США) вперше отриманий металічний кисень в рідкому молекулярному стані за високої температури [51]. Раніше металеві властивості були виявлені у кисню тільки в твердому стані за низьких температур. У невеликій камері з рідким киснем створювалася сильна ударна хвиля, яка, відбиваючись від стінок камери, багаторазово проходила через рідину. У результаті на протязі 100-200 нс у камері створювався тиск $1,2 \cdot 10^5$ МПа і температура близько 4500 К. Наявність металічної фази реєструвалося шляхом вимірювання елект-

сень, насправді є O₈ (рис. 41) [44, 45]. Структура передбачена теоретично: ромбовидний кластер O₈ складається з чотирьох молекул O₂ [46].

ричного опору кисню. За допомогою схожої методики в 1996 р. у тій же лабораторії був вперше отриманий металічний водень [52]. Цікаво, що ці результати можуть знайти застосування в дослідженнях внутрішньої структури планет-газових гігантів. Умови, отримані в лабораторії, близькі до існуючих у центрі таких планет. Тому спостереження металічної фази рідкого кисню в лабораторії, можливо, допоможе прояснити питання походження магнітного поля цих планет.

У 2010 р. з'ясована справжня магнітна природа помаранчевого кисню (δ -фази). Вона виявилася складнішою, ніж передбачалося раніше. З'ясувалося, що δ -O₂ містить три різних магнітних структури, кожна з яких є антиферомагнітною [53].

У 2011 р. одне з найбільш затяжних в астрономії досліджень, нарешті, прийшло до довгоочікуваного висновку: астрономи виявили в космосі молекулярний кисень. У той час як до цього знаходили окремі атоми Оксигену або ті, що були включені в інші молекули, молекули кисню, саме ті, якими ми дихаємо, не були виявлені. Космічний телескоп «Гершель» виявив молекули в екваторіальному сузір'ї Оріона. Оксиген – це третій найпоширеніший первень у Всесвіті після Гідрогену і Гелію. Одним з можливих місцезнаходжень кисню є місце в пилових частинках і водяному льоді. Команда вчених вибрала ділянку зореутворення сузір'я Оріона, вважаючи, що кисень з'явиться через лід і пил у теплішій, турбулентній частині космосу [54].

У 2012 р. було повідомлено, що озонна діра була зменшена до рекордного розміру 2002 р. [55-58].

Наприкінці хотілося б зазначити, що багато чого про «озонові діри» і про вплив на озонний шар фреонів до цих пір нез'ясовано. Як це часто буває в екологічних питаннях, припущення, окремі дослідження і навіть емоції призводять до

недостатньо обґрунтованих висновків. Належить з'ясувати, які ще промислові викиди в атмосферу впливають на озонний шар, яка роль продуктів згоряння автомобільного, авіаційного та ракетного пального, а також природного метану та інших газів (виявилось що деякі вулкани Камчатки в числі інших газів синтезують і вивергають фреони!). Немає підстав не вважати, багато «іноземних» вулканів не гірше наших виділяють (і виділяли в минулому) фреони та інші, не менш небезпечні для озонного шару гази. У 1982 р. фреони були виявлені навіть в Антарктиді: їх утримували бульбашки повітря, яке вмерзло в антарктичні льодовики тисячоліття тому. Всі ці питання входять в найскладніший клубок невідкладних завдань екології, вирішення яких час настійливо вимагає [15].

На сьогодні кисень, як газ, так і рідина, використовується для інтенсифікації технологічних процесів у металургії, нафтовій промисловості, хімії, біологічній та інших галузях промисловості, в авіації, космонавтиці, медицині, транспорті тощо. У більшості розвинених країн основна частина кисню виробляється централізовано, на великих установках і по трубогонах передається споживачам на десятки і сотні кілометрів. Частина кисню зберігається (і транспортується) у рідкому стані.

На прикладі історії відкриття Оксигену добре видно, яким звивистим та тернистим є шлях у науці, як багато здійснюється промахів та помилок, як поступово, завдяки наполегливій праці десятків, сотень вчених та інженерів, розкриваються істина та знання. Може видатися, що в наш час ми знаємо так багато про кисень, що очікувати чого-небудь нового із властивостей та застосувань кисню зовсім неможливо. Зрозуміло, що це не так. Подальший розвиток науки та техніки безумовно розширить межі наших знань про кисень.

Література

1. Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо, Химия элементов. В 2-х томах (БИНОМ, Москва, 2008).
2. Ю.А. Храмов, Физики. Биографический справочник (Наука, Москва, 1983).
3. Н.А. Фигуровский, История химии (Просвещение, Москва, 1979).
4. L.J. Thénard, Annales de chimie et de physique, 2nd series, 8, 306 (1818).
5. В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова, Выдающиеся химики мира (Высшая школа, Москва, 1991).
6. В.Я. Росоловский, Озон. Химическая энциклопедия (Большая Российская энцикл., Москва, 1992).
7. J.L. Soret, Comptes rendus de l'Académie des sciences, 61, 941 (1865).
8. J.L. Soret, Comptes rendus de l'Académie des sciences, 64, 904 (1867).
9. J.L. Soret, Annalen der Physik und Chemie, 208 (9), 165 (1867).
10. M.B. Rubin, Bull. Hist. Chem, 26 (1), (2001).
11. C.W. Siemens, Improvements in refrigerating and producing ice, and in apparatus or machinery for that purpose, British patent no. 2064 (filed: July 29, 1857).
12. <http://www.tiensmed.ru/news/ozonator-c4h.html>.
13. http://www.o8ode.ru/article/dwater/ozon/ictoria_ozona.htm.
14. L. Cailletet, Science, 6 (128), 128 (1885).
15. В.М. Бродянский, От твердой воды до жидкого гелия (история холода) (Энергоатомиздат, Москва, 1995).

16. T. O'Connor Sloan, Liquid Air and the Liquefaction of Gases (Norman W. Henley, New York, 1920).
17. С.С. Ламанский, С.А. Вроблевский, Журнал Русского физико-химического общества. Физический отдел, 20 (6), 215 (1888).
18. Патент - LINDE CARL - GB189512528 (A) - Process and Apparatus for Liquefying Gases or Gaseous Mixtures, and for Producing Cold, more particularly applicable for Separating Oxygen from Atmospheric Air. 1896-05-16.
19. A Startling Scientific Prediction, Evening Post, LVI (26), 4 (1898).
20. S.W. Chisholm, R.J. Olson, E.R. Zettler, J. Waterbury, R. Goericke, N. Welschmeyer, Nature, 334 (6180), 340 (1988).
21. Е.М. Сенченкова, К.А. Тимирязев, Учение о фотосинтезе (Москва, 1961).
22. B.R. Mordecai, Helvetica Chimica Acta, 86 (4), 930 (2003).
23. J.M. Vaughan, The Fabry-Perot interferometer: history, theory, practice, and applications (CRC Press: Adam Hilger, 1989).
24. T. Streissguth, Rocket man: the story of Robert Goddard (Twenty-First Century Books, 1995).
25. G.N. Lewis, Journal of the American Chemical Society, 46 (9), 2027 (1924).
26. O. Tatsuki, A. Pasquarello, Physical Review B, 70 (13), 134402 (2004).
27. J.E. Lennard-Jones, Transactions of the Faraday Society, 25, 668 (1929).
28. W.F. Giauque, H.L. Johnston, J. Am. Chem. Soc., 51 (12), 3528 (1929).
29. H. John, S.N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change (John Wiley and Sons, Inc., 1998).
30. W.H.J. Childs, R. Mecke, Zeitschrift für Physik, 68 (5-6), 344 (1931).
31. J.D. Bernal, R.H. Fowler, J. Chem. Phys., 1 (8), 515 (1933).
32. А. Маккей, Химия и жизнь (1), 51 (2008).
33. С.Д. Разумовский, Кислород – элементарные формы и свойства (Химия, Москва, 1979).
34. В.О. Смирнов, В.С. Білецький, Фізичні та хімічні основи виробництва (Східний видавничий дім, Донецьк, 2005).
35. L. Vaska, Science, 140 (3568), 809 (1963).
36. C.J. Pedersen, Journal of the American Chemical Society, 89 (26), 7017 (1967).
37. C.J. Pedersen, Journal of the American Chemical Society, 89 (10), 2495 (1967).
38. А.Ю. Цивадзе, Современное естествознание: Энциклопедия: в 10 т., Т. 6. Общая химия (Издательский Дом. МАГИСТР-ПРЕСС, Москва, 2000).
39. J.M. Mario, F.S. Rowland, Nature, 249, 810 (1974).
40. A. Dessler, The Chemistry and Physics of Stratospheric Ozone (Academic Press, 2000).
41. N. Malcolm, K.R. Hirsch, W.B. Holzapfel, Chemical Physics Letters, 68 (1), 49 (1979).
42. A. Yuichi, H. Kawamura, D. Häusermann, M. Hanfland, O. Shimomura, Physical Review Letters, 74 (23), 4690 (1995).
43. F.A. Gorelli, L. Ulivi, M. Santoro, R. Bini, Phys. Rev. Lett, 83 (20), 4093 (1999).
44. H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, Y. Ohishi, Phys. Rev. Lett, 97 (8), 085503 (2006).
45. L.F. Lundegaard, G. Weck, M.I. McMahon, S. Desgreniers, P. Loubeyre, Nature, 443 (7108), 201 (2006).
46. R. Steudel, M.W. Wong, Angewandte Chemie International Edition, 46 (11), 1768 (2007).
47. J.C. Farman, B.G. Gardiner, J.D. Shanklin, Nature, 315 (16), 207 (1985).
48. S. Desgreniers, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, J. Phys. Chem., 94 (3), 1117 (1990).
49. K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M.I. Eremets, K. Amaya, Nature, 393 (6687), 767 (1998).
50. P.P. Edwards, F. Hensel, Chem. Phys. Chem., 3 (1), 53 (2002).
51. M. Bastea, A.C. Mitchell, W.J. Nellis, Phys. Rev. Lett, 86 (14), 3108 (2001).
52. R. Ladbury, Physics Today, 49 (5), 17 (1996).
53. S. Klotz, Th. Strässle, A.L. Cornelius, J. Philippe, Th. Hansen, Phys. Rev. Lett., 104 (11), 115501 (2010).
54. <http://cikave.org.ua/space/u-kosmosi-vyuvavleno-kysen/#more-7660>.
55. S. Pappas, LiveScience. – 12 Februar 2013.
56. Antarctic ozone hole second smallest in 20 years, National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). – October 24, 2012.
57. J. Whitty, Mother Jones. – February 6, 2013.
58. R. Grenoble, The Huffington Post. – February 13, 2013.

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Лясковська Марія Романівна – студентка 4 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

УДК 621.315.619.9(031)

М.І. Мартинюк, Г.О. Сіренко, Л.Я. Бойко

Епоксидні смоли і композиційні матеріали на їх основі (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
буль. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Стаття є оглядом літературних джерел інформації, які стосуються епоксидних смол та композиційних матеріалів на їх основі. Розглянуто епоксидні смоли: модифіковані і немодифіковані, пластифікатори, отверджувачі та каталізатори отвердження епоксидних смол та композиції цих речовин.

Ключові слова: епоксидна смола, композиційні матеріали, пластифікатори, отверджувачі, каталізатори отвердження.

M.I. Martynyuk, H.O. Sirenko, L.Ya. Boyko

Epoxy Resins and Composite Materials based on them (Review)

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The article is a review of the literary sources of the information that concerns of the epoxy resins and the composite materials on their base. It was examined the epoxy resins: modified and unmodified, plasticizers, hardeners and catalytic agents of hardening of the epoxy resins and the compositions of these matters.

Key words: epoxy resin, composite materials, plasticizers, hardeners, catalytic agents of hardening.

Стаття поступила до редакції 28.10.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

Поряд із поступом науково-технічного процесу розвивається і хімія у всіх своїх напрямках. Сьогодні основне завдання хімії – створення нових матеріалів з достатньо високими властивостями та надійністю під час експлуатації. Цього можна досягти, використовуючи нові матеріали – композити на основі епоксидних смол.

Епоксидні смоли складаються з двох компонентів, які під час змішування вступають у реакцію і полімеризуються. Компонент, що викликає полімеризацію, зазвичай іменують отверджувачем. На відміну від поліефірних смол з їх незначною кількістю каталізатора, отверджувачі для епоксидних смол складають значну частку в складі робочої суміші. Співвідношення смоли з отверджувачем може лежати в широкому діапазоні залежно від її складу.

Міняючи комбінації епоксидних смол і отверджувачів, можна отримати епоксидні композиції,

що мають різноманітні властивості. Деякі з цих властивостей можуть виявитися корисними для різних цілей.

Переваги епоксидних смол проте не скасовують їх недоліків. Епоксидні смоли вимагають більш акуратного поводження, ніж з іншими смолами. Епоксидні смоли повільніше полімеризуються, і це гальмує виробничий процес, це одна з головних причин, чому виробники набагато менше використовують епоксидні смоли, ніж, наприклад, поліетерні чи фенол-формальдегідні, крім того вони складніші в обробці.

Проте є ситуації, де епоксидні смоли зарекомендували себе найкращим чином і, незважаючи на обмежене використання в якості конструкційного матеріалу, знайшли широке застосування, особливо в якості клею.

Композиційні матеріали на основі епоксидної смоли характеризуються високою адгезією до органічних і мінеральних наповнювачів, низькою усадкою в процесі твердіння, заданими електро-

ізоляційними властивостями, хімічною стійкістю, високою міцністю і малою повзучістю під навантаженням. Це дозволяє успішно використовувати їх в будівництві, хімічній промисловості, машинобудуванні та в інших галузях.

На прикладі епоксидних композитів передбачена можливість встановлення наукових та технологічних підходів до формування полімерматричних композиційних систем з різним ступенем наповнення із заданими властивостями та механізмів керованого управління такими системами.

Застосування композиційних матеріалів на основі епоксидних смол направлено на регулювання експлуатаційних властивостей систем науково-обґрунтованим введенням структурно-активних модифікаторів та наповнювачів.

I. Епоксидні смоли та композиційні матеріали на їх основі

1.1. Епоксидні смоли.

Епоксидними сполуками називають клас речовин, які містять у своєму ланцюгу епоксидну групу С-С або гліцидилову СН-СН-СН групу.

Епоксидні сполуки, що містять дві або більше епоксидних груп, після введення в них зшиваючих агентів (отверджувачів, каталізаторів) за певних умов переходять у нетопкі нерозчинні продукти, які мають сітчасту тривимірну структуру. Епоксидні групи можуть знаходитися в аліфатичних циклах або ланцюгах, гліцидилові групи – частіше на кінці ланцюга [1-6].

Епоксидні смоли можна одержати двома способами:

1. Під час взаємодії епіхлоргідрину з дво- і багатоатомними гліколями та іншими сполуками.

2. Прямим епоксидуванням ненасичених сполук надкислотами (надоцтовою, надбензольною, мононадфталеновою та іншими).

Першим способом у результаті реакції з епіхлоргідрином одержують:

а) діепоксидні смоли на основі дифенілпропану, які називають діановими – ЕД-5, ЕД-6, ЕД-Л, Е-37, Е-40, Е-5, азовмісні – ЕА (на основі аніліну), ЕМДА (на основі діамінофенілметану), ЕФФ (на основі фенолфталеїну), ЕАФ-400;

б) поліепоксидні смоли на основі епоксиноволаків ЕН-5, ЕН-6, епоксиціануратні (ЕЦ), смоли на основі поліфенолів типу ЕТФ;

в) аліфатичні діепоксидні смоли: У-181, ДЕГ-1, ДЕГ-19, ТЕГ-1, ТЕГ-17, ДЕГ-Ж, ДЕГ-Ф, ДЕГ-У, МЕГ-1, ЕЕТ-1.

Прямим епоксидуванням дициклопентандієну надоцтової кислоти одержують діоксид циклопентандієну ДДЦПД, монооксиднілциклогексену МВЦГ.

Шляхом прямого епоксидування одержують також поліепоксидні олігомери – епоксидний дивініл, епоксидний дивініл та інші [11-16].

I. Немодифіковані епоксидні смоли.

До немодифікованих епоксидних смол [1-6] відносять ди- або поліепоксидні сполуки одного полімергомологічного ряду.

Немодифіковані епоксидні смоли одержують в основному двома способами: 1) конденсацією в лужному середовищі епіхлоргідрину або дихлоргідрину зі сполуками, які містять рухомі атоми гідрогену (феноли, аміни, гліколи, кислоти); 2) прямим епоксидуванням, органічними надкислотами, алкілгідроперекисями або гідроген пероксидом.

1. Діанові епоксидні смоли ЕД-8, ЕД-10, ЕД-14, ЕД-16, ЕД-20, ЕД-22; УД-24; Е-40; Е-44; Е-49 – це розчинні та плавкі реакційноздатні мономерні або олігомерні продукти конденсації епіхлоргідрину або дифенілпропану в лужному середовищі. Смоли Е-44 і Е-49 одержують сополімеризацією низькомолекулярної смоли Е-40 із дифенілпропанолом [24-26].

Змінюючи співвідношення вихідних компонентів, а також умови реакції, одержують смоли з різною молекулярною масою. Смоли з молекулярною масою 350-600 є леткі речовини, які мають порівняно високу реакційну здатність, що дозволяє отверджувати їх за помірних температур або без нагрівання. Полімери на основі низькомолекулярних епоксидних смол разом із високою термостійкістю мають й значну крихкість, яка може бути знижена під час введення в їх композиції спеціальних модифікаторів і отверджувачів. Показники властивостей низькомолекулярних смол наведені у табл. 1.

А. Низькомолекулярні епоксидіанові смоли застосовують в основному для виготовлення клеїв, просочуваних і заливних компаундів. Із збільшенням молекулярної маси збільшується в'язкість незатверділих діанових смол (смоли з молекулярною масою більше 1000 – тверді речовини) і не значно зменшується їх реакційна здатність [6-9].

Б. Епоксидіанові смоли середньої молекулярної маси затверджуються в основному ангідридами дикарбонових кислот, ароматичними амінами, феноло-формальдегідними смолами та іншими отверджувачами гарячого застигання. Показники властивостей цих смол наведені у табл. 2.

У застиглому стані ці смоли мають знижену крихкість. Вони застосовуються для одержання порошків для напилення, лакових покриттів і для модифікації низькомолекулярних епоксидних смол.

2. Епоксиноволачні смоли ЕН-6; УП-6 і УП-643.

Поліфункціональні епоксидні сполуки, що містять більше двох епоксидних груп у молекулі. Вони розчинні, плавкі реакційно здатні продукти конденсації епіхлоргідрину з новолаковими фенолоформальдегідними смолами різної молекулярної маси (табл. 3).

Епоксиноволакові смоли отверджуються ангідридами ди- і полікарбонових кислот, амінами, фенолоформальдегідними, аміноформальдегідни-

Таблиця 1

Показники властивостей низькомолекулярних епоксидних смол [1-6]

Показники властивостей	ЕД-24	Е-22	ЕД-20	ЕД-16	ЕД-14	Е-40
зовнішній вигляд	низько-в'язка рідина	прозора рідина	в'язка, прозора рідина	високо-в'язка рідина	високо-в'язка рідина	прозора рідина
колір	від світло-жовтого до коричневого	від світло-жовтого до коричневого	від світло-жовтого до коричневого	від світло-жовтого до коричневого	від світло-жовтого до коричневого	від світло-жовтого до коричневого
молекулярна маса	340-370	<<390	390-430	480-540	540-620	<<600
в'язкість за ВЗ-4 за 293 К, с	–	–	–	–	–	25-60
умовна в'язкість: за 323 К за кульковим віскозиметром, с	–	–	–	15-55	15-100	–
з отверджувачем за 373 К, через 2 год. не більше, с	–	10	10	20	20	–
динамічна в'язкість за 298 К, Пз	<<80	80-130	130-180	–	–	–
вміст (%):						
• епоксидних груп	≥23	22,1-23,5	19,9-22,0	16,0-18,0	13,9-15,9	–
• загального хлору	0,50	1,00	1,00	0,75	0,75	–
• летких речовин	0,3	0,5	1,00	0,8	0,8	–
• йону хлору	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	–
час желатинізації з отверджувачем (малеїновий ангідрид) за 373 К, не менше	–	6,0	4,0	3,0	2,5	–

Таблиця 2

Показники властивостей середньомолекулярних епоксидних смол [1-6]

Показники властивостей	ПД-10	ЕД-8	Е-44	П-44
зовнішній вигляд	твердий продукт від світло-жовтого до коричневого кольору	твердий продукт від світло-жовтого до коричневого кольору	твердий продукт від світло-жовтого до коричневого кольору	твердий продукт від світло-жовтого до коричневого кольору
молекулярна маса	660-860	860-1100	1600	2500
умовна в'язкість смоли з отверджувачем за кульковим віскозиметром за 373 К через 2 год., не більше	50	60	–	–
вміст (%):				
• епоксидних груп	10,0-13,0	8,0-10,0	6,0-8,5	2,0-4,5
• загального хлору, не більше	0,6	0,6	0,2	0,2
• летких речовин, не більше	0,8	0,8	–	–
• йону хлору, не більше	0,007	0,007	0,02	0,02
температура м'якшення за методом «Кільце і кулька», К	–	318-338	355-361	368-378
час желатинізації з отверджувачем (малеїновий ангідрид) за 373 К, год., не менше	2,0	2,0	–	–

Таблиця 3

Показники властивостей епоксिनволакових смол [1-6]

Показники властивостей	ЕД-6	УП-642	УП-643
зовнішній вигляд	твердий продукт від жовтого до коричневого кольору	в'язка рідина, безколірна або світло-жовтого кольору	напівтвердий продукт від світло-жовтого і до коричневого кольору
динамічна в'язкість за 325 К, Пз, не більше	–	40	900
вміст (%):			
• епоксидних груп, не менше	18	23	22
• загального хлору, не більше	2,5	1,0	1,0
• летких речовин, не більше	0,7	2,0	2,0
• йону хлору, не більше	0,1	0,005	0,005
температура м'якшення за методом «Кільце і кулька» К, не більше	313	–	–

ми смолами та іншими отверджувачами. Режим застигання залежить від типу отверджувача. В застосованому стані епоксिनволакові смоли мають високі теплостійкі, хімічностійкі, стабільні електричні показники за підвищеними температурами, але крихкість їх вища, ніж у застиглих діанових смолах [30-33].

Епоксифуранова смола УП-546 – це продукт конденсації епіхлоргідрину з резорцино-фурфурним новолаком в присутності їдконого натру. Смолу застосовують під час виготовлення компаундів, клеїв та прес-матеріалів, зв'язуючи для склопластиків. Епоксидна смола ЕТФ – це продукт конденсації епіхлоргідрину з трифенолом у присутності їдконого натру. Смолу ЕТФ використовують для виготовлення термостійких клеїв і склопластиків [30].

Смола УП-635 – це продукт конденсації епіхлоргідрину та на основі резорцину, що дигідролізується їдким натром. Вона використовується для виготовлення компаундів, клеїв.

3. Азотовмісні епоксидні смоли марок ЕЦ, УЦ-Н, ЕЦ-К – продукти конденсації епіхлоргідрину з ціануровою кислотою, що дигідрохлоровані їдким натром. Смоли ЕЦ та ЕЦ-Н застосовуються для використання у сполуках з діановими та іншими епоксидними смолами для виготовлення електроізоляційних компаундів, клеїв і зв'язуючих для армуючих пластиків, з підвищеною термостійкістю. Смола ЕЦ-К (кристалічний тригліцидилізоціанурат) застосовується для виготовлення прескомпозицій, порошкових епоксидних композицій, клеїв та компаундів [18-22].

Смола ЕА (діепоксидна смола) – продукт конденсації епіхлоргідрину та аніліну в лужному середовищі. Смолу використовують в якості компонента, зв'язуючі для склопластиків, компаундів, клеїв, та як активний розчинник високолетких епоксидних смол.

Смола УП-622 – продукт, одержаний внаслідок конденсації біс(хлоргідрин)аніліну з формальдегідом у присутності хлоридної кислоти з наступним дегідрохлорованим їдким натром.

Смола УП-633 – продукт конденсації епіхлоргідрину з Л-нафтиламіном. Показники властивостей азотовмісних епоксидних смол наведені у табл. 4.

4. Аліфатичні епоксидні смоли ДЕГ-1, ТЕГ-1, МЕГ-2, ЕЕТ-1; ТЕГ-17 ДЕГ-19 одержують конденсацією епіхлоргідрину з багатоатомними спиртами двома шляхами: одностадійним у присутності лугу та двохстадійним у присутності трьохфтористого бору чи інших кислотних каталізаторів із поступовим дигідрохлоруванням їдконого натру. Структура АЕС, що синтезуються одностадійним способом, аналогічна структурі діанових епоксидних олігомерів. АЕС, одержані у дві стадії, відрізняються порівняно малою в'язкістю, підвищеним вмістом епоксидних груп та хлору [18-22].

АЕС мають високу реакційну здатність, особливо під час отвердження амінами отверджувачами. Цю властивість необхідно враховувати під час їх переробки.

Аліфатичні епоксидні смоли легко суміщаються практично з усіма епоксидними смолами. Завдяки низькій в'язкості їх застосовують як активний розчинник епоксидних смол. Крім того, АЕС надають епоксидним композиціям в отверженому стані підвищену еластичність, тому їх можна розглядати і як флексибілізатори [9].

Аліфатичні епоксидні смоли містять до 9% гідроксильних груп, тому введення великої кількості їх у вигляді епоксидних композицій приводить до зниження водостійкості епоксидних полімерів. Максимальна кількість введених при твердінні амінами не повинна перевищувати 25 мас. % від маси основної смоли. З метою підвищення во-

достійкості проводять етерифікацію АЕС метиловими ефірами жирних кислот (ДЕГ-Ж) та ізоціанамі (ДЕГ-У) [29].

Розроблені галогеновмісні епоксидні смоли з пониженою горючістю. За структурою вони не відрізняються від смол, які розглядаються вище, але містять у ланцюгу атоми галогенів. Останні забезпечують знижену горючість отверджених композицій [4].

Смола УП – це продукт конденсації епіхлоргідрину з тетрабромдифенілпропаном у присутності лугу. Застосовується як компонент клеїв, компаундів і зв'язуючих для склопластиків з метою зниження горючості отверділого матеріалу.

Смола УП-614 – продукт конденсації епіхлоргідрину з дифенілпропаном у присутності трьохфтористого бору, дегідрохлорований їдким натром. Застосовується як смола для заливття, герметизації ізоляційних і захисних покриттів.

Смола ЕХД – продукт взаємодії епіхлоргідрину і хлоровмісного ароматичного поліаміну, дигідрохлорований їдким натром. Смолу застосовують для виготовлення заливних компаундів, герметиків, клеїв, зв'язуючих для склопластиків.

Смола Е-181 – це продукт дигідрохлорування хлоровмісних полімерів, які одержуються взаємодією епіхлоргідрину з водою у присутності каталізатора – активованої глини «кіл». Смолу застосовують в основному як активний розчинник високов'язких смол. У свою чергу ці смоли використовуються в заливних композиціях, клеях і зв'язуючих для склопластиків.

Складні дигліцидилові ефіри одержують взаємодією епіхлоргідрину з дикарбоновими кислотами. Найбільш практичне значення мають смоли на основі гідроароматичних дикарбонових кислот. У порівнянні з іншими епоксидними смолами, то вони мають меншу токсичність, ретельно очищені від епіхлоргідрину, оскільки сполуки цього класу

не викликають подразнення на шкіру чи слизової оболонки очей.

Смола УП-640 – складний дигліцидиловий ефір метилтетрагідрогфалевої кислоти, яка має такі показники властивостей [1-6]:

- динамічна в'язкість при 298 К, Пз, не більше – 13;

- вміст (%):

- епоксидних груп, не менше – 23,5;
- загального хлору, не більше – 2,1;
- йона хлору, не більше – 0,005;
- летких речовин, не більше – 1,0.

За механічними властивостями смола УП-60 не поступається діановим, але за стійкістю до атмосферних умов, за дуго- і трекінгостійкістю, також стійкістю до струмовитікання має значні переваги перед іншими епоксидними смолами.

Особливістю будови циклоаліфатичних епоксидних смол є те, що кисень у них зв'язаний з атомами гідрогену аліциклічного радикалу. Цим обумовлені специфічні властивості циклоаліфатичних смол.

У відмінності від смол, що одержані на основі епіхлоргідрину, циклоаліфатичні епоксидні смоли не отверджуються поліамінами, так як швидкість такої реакції дуже мала. Реакція з ангітридами полікарбонових кислот, навпаки, переходить із значною швидкістю, особливо у присутності поліолів. Крім того, молекули циклоаліфатичних епоксидних смол більш компактно упаковані, а під час отвердження утворюють трьохмірні структури з великим числом поперечних зв'язків, що у свою чергу з'єднують цикли. Останні зумовлюють підвищення деформаційної теплостійкості полімеру. Завдяки відсутності ароматичних ядер отверджені циклоаліфатичні епоксидні смоли мають високу дуго-, трекінгостійкість і стійкість до ультрафіолетових променів.

Таблиця 4

Показники властивостей азотовмісних епоксидних смол [1-6]

Показники властивостей	ЕА	УП-610	УП-622	УП-633
зовнішній вигляд	рідина від світло-жовтого до темно-червоного кольору	в'язка рідина темно-вишневого кольору	в'язка рідина коричневого кольору	в'язка рідина коричневого кольору
динамічна в'язкість за 313 К, сПз	100-820	300-000	400-700	200-500
кінематична в'язкість за 325 К, сСт, не більше	500	–	–	–
вміст (%):				
• епоксидних груп, не менше	30	33	26	24
• загального хлору, не більше	2,50	2	2	1,5
• летких речовин, не більше	1,5	1,5	1,5	1,0
• йону хлору, не більше	0,05	0,06	0,06	0,02
гарантійний строк зберігання (в герметичній тарі у складовому приміщенні), місяці	10	3	6	–

Смола УП-612 – діоксид циклічного ацилату, який одержаний конденсацією Δ^3 -тетрагідробензальдагіду з 1,1-біс(гідроксиметил)циклогексапом-3. Ця смола отверджується ангідридом полікарбонів кислот, комплексами трьохфтористого бору з амінами феноло-формальдегідними смолами. Смола застосовується як основи зв'язуючих для виготовлення термостійких армованих пластиків, просочуючих і залівних компаундів та клеїв.

Смола УП-632 – діоксид циклічного складного естеру, який одержують із Δ^3 -тетрагідробензальдегіду у присутності ізопропілату алюмінію за реакцією Тищенко. Отверджуються тими ж компонентами, що і смола УП-612. Застосовується для виготовлення просочувальних і залівних компаундів, і як активний розчинник високов'язких епоксидних смол [1-9].

5. Поліепоксидними смолами називають сполуки, які містять у ланцюгу більше двох епоксидних груп. Їх одержують при взаємодії епіхлоргідрину з три- і поліфункціональними сполуками (новолачними смолами, ціанурою кислоти, поліфункціональними багатоатомними фенолами та ін.), а також прямим епоксидуванням ненасичених сполук, що містять у ланцюзі два подвійні зв'язки [18-25].

Синтезовані циклоаліфатичні поліепоксидні смоли типу ЕН-6, ЕЦ, циклічні (ЕДЦ) та інші.

Поліепоксидні смоли утворюються отвердженими продуктами із збільшеною густиною «швики». Характеризуються високою теплостійкістю, та стабільністю діелектричних властивостей за підвищених температур, але крихкість їх вища, ніж у отверджених діанових смолах.

Неотвержені поліепоксидні смоли тверді продукти з температурою м'якшення 323 К. Їх отверджують ангідридами полікарбонів кислот, ароматичними амінами, феноло-формальдегідними смолами тощо.

Деформаційна теплостійкість поліепоксидних смол складає 473-573 К. Для зниження крихкості і в'язкості поліепоксидних смол їх суміщають з діановими епоксидними смолами (ЕД-5, ЕД-Л) та із смолою ЕА.

Поліепоксидні смоли застосовують як зв'язуючі для конструкційних теплостійких композитів, для виготовлення теплостійких клеїв і електроізоляційних матеріалів [1-9].

Смола поліепоксидна 5Н – продукт взаємодії еріохлоридрину з феноло-формальдегідним конденсаційним розчином. Це суміш низькомолекулярної поліепоксидної смоли і фенілгліцидилового ефіру.

Смола поліепоксидна ЕН-6 – продукт взаємодії новоланної смоли з епіхлоргідринном, яка має такі характеристики:

- температура топлення – 329-343 К;
- вміст епоксидних груп – 18-22%.

Смола ЕН-6 застосовується, головним чином, як зв'язуюче під час виготовлення теплостійких склопластиків і як складова частина теплостійкої

цоколевочної мастики, теплостійких клеїв і компаундів. Для покращення технологічних властивостей і зниження крихкості отверджених злитків смоли ЕН-6 змішують зі смолою ЕД або зі смолою ЕД-Л (компаунд К-106).

Епоксидна смола ЕТФ – це продукт взаємодії трифенолу з епіхлоргідринном, яка має такі показники властивостей [1-6]:

- температура топлення (по Кремер-Сарнову), К – 305-318;

- температура м'якшення за методом «коло і круг», К – 313-338;

- вміст (%):

- епоксидних груп, не менше – 19,5;
- загального хлору, не більше – 1,0;
- йона хлору, не більше – 0,018;
- летких речовин, не більше – 1,0;

- гарантійний термін зберігання, місяці – 12.

Термохімічні властивості смоли ЕТФ незначно змінюється при зміні температури. Смола ЕТФ застосовується під час виготовлення термостійких клеїв і склопластиків.

Діоксид дициклопентадієну ДДЦПД – продукт епоксидування дициклопентадієну водню надощтовою кислотою. Отверджується ангідридом полікарбонів кислот у присутності невеликої кількості багатоатомних спиртів. Оптимальні властивості досягаються під час затвердження малеїновим ангідридом за 463-483 К. ДДЦПД з малеїновим ангідридом утворює рідкі витривалі суміші, які зберігають технологічні властивості за н.ф.у. на протязі 10-12 діб. Після отвердіння утворюються полімери з деформаційною теплостійкістю до 573 К, їх недоліком є підвищена крихкість. ДДЦГІД застосовується як компонент теплостійких зв'язуючих для армування пластиків та клеїв. Властивості циклоаліфатичних епоксидних смол, які отвержені МФГФА, приведені в табл. 5.

II. Модифіковані епоксидні смоли.

Для одержання матеріалів з немодифікованими смолами застосовують модифіковані епоксидні смоли. Є два типи модифікованих смол. До першого типу відносяться смоли, які одержують шляхом хімічної взаємодії немодифікованих епоксидних смол з реакційноздатними модифікаторами. До другого типу – епоксидні смоли, які одержані змішуванням різноманітних епоксидних смол між собою, а також розчинниками, пластифікаторами, наповнювачами та іншими модифікаторами [2].

1. Епоксидні смоли, одержані модифікованим змішуванням. Епоксидні смоли, які одержані модифікованим змішуванням: К-115, К-201, К-168, К-293 і К-176.

Одержують модифікацію епоксидних смол ЕД-20 і ЕД-16 пластифікаторами-розчинниками – олігоефіром МФГ-9, дибутилорталатом і диоктилорталатом. Ці смоли застосовуються для одержання компаундів, клеїв і зв'язуючих переважно із отверджувачів. Показники властивостей смол наведені у табл. 6.

Таблиця 5

Показники властивостей смоли ЕТФ [1-6]

Показники	УП-612	УП-632
руйнуюча напруга (МПа), під час:		
• розтягу	22-35	28-39
• стиску	159-165	158,4-160
• статичного вигину	64-90	88,3-98,3
питома ударна в'язкість, КДж/м ²	6-10	4,7-8,0
теплостійкість за Мартенсом, К	453-473	463-473
об'ємно електричний опір (Ом·см) за температури (К):		
293	$2 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^{16}$
323	$6 \cdot 10^{15}$	$2,7 \cdot 10^{15}$
373	$3 \cdot 10^{13}$	$5,2 \cdot 10^{13}$
473	$2 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$
діелектрична проникність	3,21	3,35
тангенс кута діелектричних втрат, за 10,6 Гц за:		
293 К	$15 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$
373 К	$21 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$
423 К	$18 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
473 К	$9 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$

Таблиця 6

Показники властивостей модифікованих смол [1-6]

Показники властивостей	К-15	К-168	К-201	К-293
зовнішній вигляд	прозора рідина від світло-жовтого до коричневого кольору			
в'язкість за ВЗ-1 (сопло 5,4 мм) за 293 К, не більше	800	–	500	–
вміст летких речовин, %, не більше	2,5	2,0	3,0	2,0
кислотне число, не більше	–	2,0	–	2,0
час желатинізації з поліетиленполіамінами за 293 К, хв., не менше	120	20	120	30

Таблиця 7
Показники властивостей модифікованих смол [1-6]

Показник	К-153	К-153С
в'язкість за ВЗ-1 (сопло 5,4 мм) за 293 К, хв.	8-30	6-20
вміст епоксидних груп, %	14-18	15-19
час желатинізації за 294 К, хв., не менше	60	60

Смоли К-153 і К-153С одержують модифікацією епоксидних смол ЕД-20 тіололом і олігоефіром МФГ-9, застосовуються для одержання компаундів, клеїв, зв'язуючих для склопластиків і антикорозійних покриттів. Смоли повинні відповідати вимогам, які наведені у табл. 7.

2. Епоксидні смоли, одержані хімічною модифікацією. Смола Т-10 – продукт модифікації епоксидної смоли поліорганосилоксаном. Властивості неотверженої смоли [1-6]:

- умовна в'язкість за ВЗ-4 за 363 К, с – 80-200;
- вміст (%):
 - епоксидних груп – 11,5-14,5;
 - сухого залишку, не менше – 97;
 - розчинність в ацетоні – повна.

Властивості смоли Т-10 отверженої метилтетрагідрофталеовим ангідридом (у присутності ТЕАТ-1 в якості пришвидшувача) за режимом 413 К–10 год.+473 К–2 год., наведені нижче [1-6]:

- ударна в'язкість, кН/м² – 10;
- питомий об'ємний опір, Ом·см за:
 - 273 К – 3,8;
 - 473 К – $1 \cdot 10^3$;
- діелектрична проникність за 10 Гц:
 - за 273 К, не більше – 3,8;
 - за 473 К, не більше – 5,0
- тангенс кута діелектричних втрат за 10^3 Гц, не більше за:
 - 293 К – $8 \cdot 10^4$;
 - 473 К – $6 \cdot 10^4$.

Таблиця 8

Показники властивостей неотверджених смол [1-6]

Показники	К-15	К-168	К-201	К-293	К-176
в'язкість за ВЗ-1 (сопло 5,4 мм) за 293 К, не більше	800	–	500	–	360
вміст летких речовин, %, не більше	2,5	2,0	3,0	2,0	2,0
кислотне число, не більше	–	2,0	–	2,0	–
час желатинізації з поліетиленполіамінами за 293 К, хв., не менше	120	20	120	30	120

Смолу Т-10 застосовують для виготовлення заливних компаундів, що використовуються у виробках, які працюють в інтервалі температур від 333 К до 493 К [28].

Смола Т-11 – продукт модифікації епоксидної смоли поліорганосилоксаном, який має такі властивості [1-6]:

- вміст (%):
 - епоксидних груп – 11,5-14,5;
 - сухого залишку, не менше – 95,0;
 - силіцію – 1,5-2,2;
- розчинність в ацетоні – повна.

Смола Т-11 застосовується для виготовлення термостійких клеїв, які використовують для склеювання металічних і неметалічних поверхонь, а також для вирівнювання зазорів на деталях у виробках з температурою експлуатації від 213 К до 493 К.

Смоли УП-536 і УП-599, УП-5А99 і УП-5А99Д – рідкі продукти хімічної модифікації епоксидних смол ЕД-20 і ДЕГ-1 реакційноздатними олігоєфірами, понижують екзотермічний ефект отвердження. Застосовуються як флексібелізатори під час одержання міцних, гнучких, морозостійких і еластичних епоксидних полімерів для компаундів, клеїв, з'єднуючих. Показники властивостей таких смол наведені в табл. 8.

II. Пластифікатори епоксидних смол

Пластифікатори [6] застосовуються для модифікації полімерів з метою виготовлення матеріалів комплексом необхідних технологічних властивостей і надання еластичності під час переробки пластифікованих полімерів у виробі. Під час введення пластифікаторів спостерігається збільшення еластичності та інших властивостей пластифікованих матеріалів: морозостійкість, вогнестійкість, стійкість до дії ультрафіолетового опромінування тощо [13-17].

Як пластифікатори зазвичай використовують органічні сполуки різних класів: вуглеводні, спирти, феноли, етери, кетони, естери карбонових кислот, фосфорної кислоти, епоксидовані естери, поліестери тощо.

Основними показниками, що дозволяють застосовувати ті чи інші хімічні сполуки як пластифі-

катори, є: сумісність їх з полімерами, мала леткість, хімічна стійкість, збереження пластифікованих властивостей за низьких температур, добрі діелектричні властивості, відсутність токсичності, негорючість, низьке екстрагування розчинниками, олівами, миючими засобами, милами тощо. Підібрати сполуки, які задовольняли б ці умови, практично неможливо, тому для того, щоби надати полімеру комплекс потрібних властивостей, часто застосовують суміші пластифікаторів [13].

Із-за підвищення вимог до експлуатаційних характеристик пластифікованих матеріалів випускається порівняно невелика кількість типів пластифікаторів, подібних за будовою, які мають оптимальну сукупність цих властивостей і придатні для використання у багатьох областях техніки. Ці пластифікатори можна розділити на три основні групи:

- **циклічні пластифікатори**, основним представником яких є естери фосфорної кислоти – триарилфосфати, естери ароматичних кислот – фталати і тримелілати;
- **ациклічні пластифікатори**, до яких відносяться естери адипінової, азелаїнової, себацінової, олеїнової, стеаринової та інших кислот;
- **епоксидні сполуки** – переважно епоксидовані розчинні оливи, а також поліетерні пластифікатори з молекулярною масою від 800 до 7000 г/моль.

2.1. Мономерні пластифікатори.

Синтез естерів, здійснений у промисловості, базується на прямій етерифікації спиртів кислотами у присутності каталізаторів (сульфатної кислоти чи арилсульфокислоти) [4].

Виробництво естерів складається із наступних стадій:

1. Етерифікації.
2. Нейтралізації.
3. Промивки.
4. Відгонки залишків води та надлишку спирту.
5. Обробка сорбентами.
6. Фільтрація готового естеру.

Сьогодні вже розробляються і здійснюються у промисловості масштабні неперервні процеси одержання естерів [13-20].

1. Естери ортофталевої кислоти.

Естери ортофталевої кислоти, або, як їх звичайно називають, фталати, є найбільш розповсю-

джений клас пластифікаторів. Широке застосування фталатів пояснюється, з однієї сторони, тим, що у більшості випадків задовільняє умови, які висуваються до пластифікаторів (висока сумісність з багатьма полімерами, добра тепло- і світлостійкість, високі діелектричні показники), а з другої – вони мають порівняно низьку вартість і обмежену токсичність [13-15].

Фталати нижчих аліфатичних спиртів (метилового, етилового, пропілового) використовуються для пластифікації естерів целюлози. Фталати вищих аліфатичних спиртів застосовуються для пластифікації полівінілхлориду і його кополімерів [13].

В Україні налагоджено промислове виробництво таких естерів фталевої кислоти: диметилфталат, диетилфталат, дибутилфталат, ди(2-етилгексил)фталат, фталат суміші нормальних спиртів С₇-С₉, фталат суміші ізоспиртів С₆-С₈, дикаприлфталат, діізододецилфталат, діізонілфталат [25-28].

1. Диметилфталат (ДМФ). ДМФ застосовується як пластифікатор для естерів целюлози, особливо для ацетату целюлози і у меншій мірі для нітрату целюлози. ДМФ використовується у суміші з іншими пластифікаторами, наприклад, з трифенілфосфатом, триацетаном, диетил- і дибутилфталатами. ДМФ пластифікує полівінілацетат, гуми, кумаронові смоли, суміщається з поліакрилатами і поліметилакрилатами.

2. Диетилфталат (ДЕФ). ДЕФ за своїми властивостями подібний до ДМФ. ДЕФ застосовується для пластифікації естерів целюлози. Він добре (до 70 мас.ч.) суміщається з ацетатом целюлози. У суміші з трифенілфосфатом (1:3) плівки на основі ацетату целюлози мають підвищену стійкість до атмосферної дії. ДЕФ суміщається також з поліакрилатами і поліметилакрилатами.

3. Дибутилфталат (ДБФ). ДБФ – це естер ортофталевої кислоти і *n*-бутилового спирту. На протязі тривалого часу ДБФ був найрозповсюдженим пластифікатором. В останні роки скоротилося його використання у зв'язку із значною леткістю і погіршенням властивостей плівкових полімерних матеріалів.

ДБФ використовується для пластифікації целюлози, полівінілхлориду і його кополімерів, каучуків та інших полімерів [13-23].

II. Фталати вищих спиртів.

Одним із основних пластифікаторів, що застосовуються для пластифікації полівінілхлориду і його кополімерів, є фталати вищих спиртів: 2-етилгексилового, суміші нормальних спиртів С₇-С₉ і суміші ізоспиртів С₆-С₈.

1. Ди(2-етилгексил)фталат (ДОФ) – це естер ортофталевої кислоти і 2-етилгексилового спирту. ДОФ є основним пластифікатором для полівінілхлориду і його кополімерів. Він надає їм високі еластичність і морозостійкість до 228 К, стійкість до дії ультрафіолетових променів та має високі діелектричні властивості. ДОФ широко застосову-

ються як пластифікатор у виробництві кабельних ізоляційних та шлангових пластикатів, штучної шкіри та інших матеріалів на основі полівінілхлориду. Крім того, ДОФ пластифікує нітрат целюлози, полістирол та інші полімери [13].

2. Диалкілфталат-789 (ДАФ) – це естер ортофталевої кислоти і суміші нормальних спиртів С₇-С₉. ДАФ-789 пластифікує полівінілхлорид і його кополімери, надаючи їм деякі вищі показники, ніж під час пластифікації ДОФ (морозостійкість до 218 К, має кращу еластичність). Застосовується для тих же цілей, що і ДОФ, і є одним із основних пластифікаторів полівінілхлориду.

3. Диалкілфталат-68 (ДАФ-68) – це естер ортофталевої кислоти і суміші нормальних та ізоспиртів С₆-С₈, одержаний методом оксосинтезу. Застосовується для пластифікації полівінілхлориду і його кополімерів. За пластифікуючими властивостями подібний до ДОФ та ДАФ-68, широко використовується також під час виробництва штучної шкіри і плівкових матеріалів [13].

4. Дикаприлфталат (ДКФ) – це естер ортофталевої кислоти і вторинного октилового спирту, використовується для пластифікації полівінілхлориду, але його пластифікуючі властивості гірші, ніж ДОФ, але, крім цього, він поступається останньому за термостійкістю [13].

5. Диізонілфталат (ДІНФ) – це естер ортофталевої кислоти та ізонілового спирту (переважно 3,5,5-триметилгексанолу-1). Застосовується в основному для пластифікації полівінілхлориду і за своїми пластифікуючими властивостями подібний до ДОФ. Вводити його в композиції рекомендується у великій (до 10%) кількості. ДІНФ має достатньо високу термостійкість, незначну леткість, надає матеріалам добрі діелектричні властивості [13].

6. Диізододецилфталат (ДДДФ) – це естер ортофталевої кислоти та ізододецилового спирту (2,4-диетилгексанолу-1). Він добре пластифікує полівінілхлорид, має низьку леткість, надає матеріалам достатньо високу еластичність і зберігає вихідні властивості після теплового старіння. Але, незважаючи на це пластифікуюча дія ДДДФ менша, ніж ДОФ. Цей пластифікатор застосовується у виробництві штучної шкіри і термостійкого кабельного пластикату, що працює за підвищених температур (до 378 К) [13].

7. Метилбензилат (ББЗФ) – це несиметричний естер ортофталевої кислоти, в якій одна із карбоксильних груп етерифікована *n*-бутиловим спиртом, а друга – бензиловим спиртом. Застосовується для пластифікації полівінілхлориду і його кополімерів, ефірів целюлози та інших полімерів. Надає їм підвищену водостійкість і стійкість до дії органічного середовища. Композиції, що містять ББЗФ, мають високу стійкість до старіння. ББЗФ запобігає утворенню плям забруднювача на поверхні матеріалів. У табл. 9 наведені основні характеристики естерів фталевої кислоти [13].

Таблиця 9

Характеристика естерів фталевої кислоти

Показники властивостей	ДМФ	ДЕФ	ДБФ	ДОФ	ДАФ-789	ДКФ	ДАФ-68	ДІНФ	ДДФ	ББзФ
молекулярна маса	194	222	278	391	390	391	385	419	502	312
колір за йодометричною шкалою, не темніше номеру	0,5	0,5	1,0	1,0	3,0	-	3,0	2,0	3,0	2,0
густина за 293 К, кг/м ³ , не менше	1189	1117	1045	982	975	965	999	964	950	1105-1120
кислотне число, не більше	0,10	0,10	0,15	0,10	0,10	0,35	0,15	0,15	0,10	0,15
температура спалаху, К, не нижче	-	-	441	478	473	453	463	478	488	463
питомий об'ємний електричний опір за 293 К, Ом/см, не нижче	-	-	-	1,0·10 ¹¹	5,0·10 ¹⁰	-	5,0·10 ¹⁰	-	1,0·10 ¹²	-
число омилення (відповідає 99%-му вмісту основної речовини)	571-583	499-509	399-407	284-290	280-300	284-290	300-325	-	210-230	350-370

III. Етери ароматичних полікарбонічних кислот.

1. Етери тримелітової кислоти мають: низьку леткість (за 373 К леткість тримелітану в 10 разів менша, ніж у ДОФ), низьку міграцію у лаковій покритті, високу термостійкість і низьку екстракцію мильної води. Етери піромелітової кислоти надають полівінілхлоридним композиціям високу стабільність, еластичність за низьких температур, добрі електроізоляційні властивості. Відомі етери тетра(2-етилгексил)піромелітату та три(2-етилгексил)тримелітату. За своїми пластифікуючими властивостями вони займають проміжне місце поміж властивостями естерів дикарбонічних кислот і поліетерних пластифікаторів [5].

2. Три(2-етилгексил)тримелітат (ТОТМ) C₆H₃(COOC₈H₁₇)₃, має молекулярну масу 546,78. ТОТМ – це етер тримелітової кислоти і 2-етилгексильного спирту. Розчинний в органічних розчинниках, нерозчинний у воді. ТОТМ переважає естери фталевої кислоти за термостійкістю і стійкістю до екстракцій олив, мильної води. Він дещо поступається фталатам за морозостійкістю композицій. Характеристика ТОТМ (три(2-етилгексил)тримелітат):

- прозорість за йодометричною шкалою, не темніше – 3;
- густина за 293 К, кг/м³, не нижче – 989;
- кислотне число, не більше – 0,10;
- температура спалаху, К, не нижче – 513;
- питомий об'ємний електричний опір за 293К, Ом/см, не нижче – 9·10¹⁰;

- число омилення – 303-311.

ТОТМ застосовується для пластифікації полівінілхлориду у виробництві термостійкої кабельної ізоляції, в автомобільній промисловості, під час виготовлення прокладок до холодильників та інше [13-19].

3. Тетра (2-етилгексил) піромелітат (ТОПМ) C₆H₂(COOC₈H₁₇)₄, молекулярна маса – 702. ТОПМ – це етер піромелітової кислоти і 2-етилгексильного спирту, має такі показники основних властивостей:

- прозорість за йодометричною шкалою, не темніше – 2;
- густина за 293 К, кг/м³, не нижче – 986;
- кислотне число, не більше – 0,10;
- температура спалаху, К, не нижче – 527;
- питомий об'ємний електричний опір за 291К, Ом/см, не нижче – 1,0·10¹¹;
- число омилення – 310-324.

ТОПМ застосовують для пластифікації полівінілхлориду у виробництві термостійкого кабельного пластику, який працює за температури до 398 К. Він надає матеріалам високу стабільність, еластичність і добрі електроізоляційні властивості.

IV. Естери алифатичних дикарбонічних кислот.

Естери алифатичних дикарбонічних кислот одержали велике розповсюдження як пластифікатори, тому що вони добре суміщаються із різноманітними полімерами, мають малу леткість, задовільну стійкість до термоокисної і гідролітичної деструкції, менш токсичні, ніж фталати і надають

полімерним матеріалам високу морозостійкість. На даний час відоме виробництва естерів адипінової, азелаїнової, себацінової кислот.

У дослідних умовах здійснено виробництво морозостійких пластифікаторів, подібних за властивостями до естерів адипінової і себацінової кислот. До них відносяться естери суміші дикарбонічних кислот C₄-C₅, C₆-C₁₀, а також 1,10-декандікарбонічної кислоти [26].

1. Дибутіладипінат (ДБА) H₉C₄OO-(CH₂)₄-COO-C₄H₉, молекулярна маса – 258. ДБА – естер адипінової кислоти і 2-етилгексильного спирту, має такі показники основних властивостей:

- прозорість за йодометричною шкалою, не темніше – 3;
- густина за 293 К, кг/м³, не нижче – 950;
- кислотне число, не більше – 0,5;
- температура спалаху, К, не нижче – 418;
- питомий об'ємний електричний опір за 291К, Ом/см, не нижче – 1,0·10¹¹;
- число омилення – 412-425;
- втрата маси під час нагрівання до 373 К, на протязі 6 год., %, не більше – 0,8.

ДБА нерозчинний у воді, розчинний в органічних розчинниках і має високу пружність пари. Пластифікує полівінілхлорид, надаючи йому еластичність і морозостійкість до 223 К, але із-за великої леткості має обмежене застосування [26].

2. Ди-2етилгексиладипінат (ДАО) H₁₇C₈ООС(CH₂)₄-COO-C₈H₁₇, молекулярна маса – 870. ДАО – це естер адипінової кислоти, прозора олівовидна рідина, має такі основні властивості:

- прозорість за йодометричною шкалою, не темніше – 5;
- густина за 293 К, кг/м³, не нижче – 924;
- кислотне число, не більше – 0,5;
- температура спалаху, К, не нижче – 467;
- питомий об'ємний електричний опір за 291К, Ом/см, не нижче – 5,0·10¹⁴;
- число омилення – 412-425;
- втрата маси під час нагрівання до 373 К, на протязі 6 год., %, не більше – 0,3.

ДАО (діоктиладипінат) розчинний у органічних розчинниках, застосовується як пластифікатор для полівінілхлориду і його кополімерів, надаючи їм добру еластичність, морозостійкість до 218 К, а також для одержання лаків на основі нітратів целюлози.

3. Дикаприладипінат C₈H₁₇ООС-(CH₂)₄-COO C₈H₁₇ має молекулярну масу 370. Це естер адипінової кислоти і вторинного октилового спирту. За зовнішнім виглядом олівовидна рідина. Основні властивості дикаприладипінату, наведені нижче:

- густина за 293 К, кг/м³, не нижче – 914;
- кислотне число, не більше – 0,02;
- показник заломлення за 293 К – 1,420;
- температура спалаху, К, не нижче – 467;
- температура застигання, К, не нижче – 329;
- температура кипіння, К – 458;

- питомий об'ємний електричний опір за 291К, Ом/см, не нижче – 2,9·10¹⁴;
- число омилення – 412-425.

Дикаприладипінат нерозчинний у воді, розчинний в органічних розчинниках. Він незначно леткіший за діоктиладипінат і погано пластифікує полівінілхлорид. Застосовується для виготовлення полівінілхлоридних пластикатів, які мають відносно невелику морозостійкість (від 248 до 338 К), але високі діелектричні показники.

4. Дибутілсебацінат (ДБС) C₄H₄(CH₂)₉, молекулярна маса – 314, за зовнішнім виглядом – прозора олівовидна рідина, має такі характеристики:

- прозорість за йодометричною шкалою, не темніше – 5;
- густина за 293 К, кг/м³, не нижче – 933;
- кислотне число, не більше – 0,10-0,15;
- температура спалаху, К, не нижче – 456;
- число омилення – 353-360.

З естерів себацінової кислоти це найефективніший пластифікатор. ДБС знаходить широке застосування для пластифікації каучуків, полівінілбутиралу, ефірів целюлози та плівкових матеріалів, які контактують з харчовими продуктами [26-32].

5. Ди(2-етилгексил)себацінат (ДОС) C₈H₁₇ООС-(CH₂)₈-COOC₈H₁₇, молекулярна маса – 426, це естер себацінової кислоти та 2-етилгексильного спирту. ДОС є одним з високоефективних низькотемпературних і малолетких пластифікаторів полівінілхлориду і його кополімерів, що надає їм високу еластичність та морозостійкість до 203 К. ДОС суміщається з етилцелюлозою, обмежено сумісний з нітратом целюлози і ацетобутиратом целюлози. Застосовується також для пластифікації полівінілацетату, полістиролу і поліметакрилату [10]. За зовнішнім виглядом ДОС – це олівовидна рідина, має такі основні характеристики:

- прозорість за йодометричною шкалою, не темніше – 3;
- густина за 293 К, кг/м³, не нижче – 913;
- кислотне число, не більше – 0,15-0,20;
- число омилення – 270;
- температура спалаху, К, не нижче – 485-488;
- питомий об'ємний електричний опір за 291К, Ом/см, не нижче – 5,0·10¹⁰.

6. Ди (2-етилгексильний) естер дикарбонічних кислот C₄-C₅ (ДОДКК-45) – це естер 2-етилгексильного спирту і суміші кислот C₄-C₅, за пластифікуючими властивостями близький до ДАО і може застосовуватися для пластифікації полівінілхлориду, каучуків та інших полімерів; надає їм високу еластичність та морозостійкість.

Характеристики естерів дикарбонічних кислот ДОДКК-45 та ДОДКК-610 наведені в табл. 10

V. Естери жирних кислот і гліколей.

Естери гліколей та жирних монокарбонічних кислот застосовують для пластифікації каучуків, полівінілхлориду та інших полімерів. Відомі естери на основі триетилгліколю і суміші монокарбонічних кислот C₇-C₉, а також 2-етилгексанової

Таблиця 10
Характеристика ди (2-етилгексилового) естеру
дикарбонових кислот C₄-C₅

Показники властивостей	ДОДКК-45	ДОДКК-610
Молекулярна маса	350,8	384,2
Колір за платиново-кобальтовою шкалою, не темніше	150	400
Густина за 293 К, кг/м ³	926-930	920-928
Кислотне число, не більше	0,10	
Число омилення	310-325	285-300
Температура спалаху, К	448	463
Питомий об'ємний електричний опір за 293 К, Ом/см, не нижче	5,0 · 10 ¹⁰	

кислоти. Ці естери добре пластифікують полівінілхлорид, естери глюкози і особливо каучуки; вони надають їм високу морозостійкість і еластичність. Проте ці пластифікатори мають понижено водостійкість порівняно з естерами дикарбонових кислот. Пластифікатор ди(бутилкарбітол)формаль (ДБКФ) використовують для пластифікації каучуків у виробництві гумових технічних виробів. ДБКФ надає матеріалам високу морозостійкість і покращує їх фізико-механічні властивості; він виявляє пластифікуючий ефект, аналогічний до дії ДБС [19-20].

1. Триетиленглікольдикаприлат.

RCOO(CH₂)₂O(CH₂)₂O(CH₂)₂OOCR, де R – C₆H₁₃, C₇H₁₅, C₈H₁₇.

Триетиленглікольдикаприлат – це естер триетиленгліколю і сіміші синтетичних жирних монокарбонових кислот C₇-C₉. Показники його основних властивостей наведені нижче:

- густина за 293 К, кг/м³, не нижче – 959;
- кислотне число, не більше – 0,3;
- число омилення – 250-285;
- температура спалаху, К, не нижче – 468;
- втрата маси під час нагрівання до 373 К, на протязі 6 год., %, не більше – 0,2.

Триетиленглікольдикаприлати добре сумішаються з каучуками і полівінілхлоридом, надаючи виробам еластичність і морозостійкість. Проте полівінілхлоридні пластикати, що пластифіковані цим пластифікатором, мають досить високу водостійкість.

2. Триетиленглікольди (2-етилгексоат) (ТЕГ-28) C₂₂H₄₂O₆, молекулярна маса – 402,57. ТЕГ-28 – це естер триетиленгліколю і 2-етилгексанової кислоти, використовується для пластифікації полівінілбутиралу та каучуків і полівінілхлориду. ТЕГ-28 надає полімерам еластичність і морозостійкість. Показники основних властивостей ТЕГ-28 наведені нижче:

- прозорість за йодометричною шкалою, не темніше – 0,5-2;
- густина за 293 К, кг/м³, не нижче – 956-963;
- кислотне число, не більше – 0,10-0,15;
- температура спалаху, К, не нижче – 458-463;
- число омилення – 278±5-278±8.

VI. Естери ортофосфатної кислоти.

Фосфоровмісні пластифікатори – це естери ортофосфорної кислоти і різноманітних гідроксовмісних сполук. Фосфати виявляють пластифікуючу дію на більшість полімерів, надаючи їм негорючість. З етерів ортофосфорної кислоти найбільш розповсюджені трикрезилфосфат, триксилеїлфосфат, змішані естери на основі фенолу і алкілфенолів, (2-етилгексил) дифенілфосфат, естери на основі аліфатичних спиртів і моноєфірів гліколей.

1. Трифенілфосфат (ТФФ) (C₆H₅O)₃PO, молекулярна маса – 326. Це естер фенолу і фосфорної кислоти. За зовнішнім виглядом це білий кристалічний порошок, розчинний у органічних розчинниках, має такі властивості:

- густина за 333 К, кг/м³, не нижче – 1268;
- кислотне число, не більше –
- показник заломлення за 333 К – 1,552;
- температура топлення, К – 323;
- температура кипіння, К (за 5 мм.рт.ст.) – 493.

Трифенілфосфат надає негорючість полімерам. Суміщається з нітратом целюлози і ацетилцелюлозою, але має тенденцію через деякий час викристалізуватися із плівки. Тому, його застосовують у суміші з іншими пластифікаторами, які розчиняють трифенілфосфат. Такими пластифікаторами є фталати, триацетати тощо. ТФФ не рекомендується застосовувати у виробі, що контактує з харчовими продуктами [10-14].

2. Трибутилфосфат OP(OC₄H₉)₃, молекулярна маса – 266, розчинний в органічних розчинниках, нетоксичний. Показники деяких властивостей трибутилфосфату наведені нижче:

- густина за 333 К, кг/м³ – 978;
- показник заломлення за 293 К – 1,424;
- температура спалаху, К – 428;
- температура кипіння, К (за 3 мм.рт.ст.) – 398.

Трибутилфосфат застосовується як пластифікатор для нітрату целюлози і ацетилцелюлози. Одержані плівки і лаки мають морозостійкість, світлостійкість і вогнестійкість. Трибутилфосфат пластифікує також полівінілхлорид та його кополімери, але через високу леткість його застосовують обмежено [10-14].

3. Трикрезилфосфат (ТКФ) OP(OC₆H₅CH₃)₃, молекулярна маса – 368, естер ортофосфорної кислоти і трикрезолу. Промислові зразки складаються в основному з суміші естерів m- та p-ізомерів крезолу. Вміст у ньому невеликої кількості естеру o-крезолу робить його токсичним. За зовнішнім виглядом це прозора оливковидна рідина, яка має такі основні властивості:

- прозорість за йодометричною шкалою, не темніше –
- густина за 293 К, кг/м³, не нижче – 1165;
- показник заломлення за 293 К – 1,556;
- температура спалаху, К – 503;
- температура кипіння, К – 508.

ТКФ застосовують як пластифікатор (в суміші з іншими пластифікаторами) для надання полімерам вогнестійкості. Сам по собі ТКФ недостатньо пластифікує полівінілхлорид, надаючи плівкам невисоку морозостійкість (лише до 263 К). Із-за токсичності ТКФ не рекомендують застосовувати у виробі, що мають контакти із харчовими продуктами [10-14].

2.2. Поліестерні пластифікатори.

Поліестерні пластифікатори внаслідок більшої молекулярної маси менш леткі, ніж мономерні пластифікатори; вони мало мігрують в полімери і більш стійкі до екстракції багатьма розчинниками. Це зумовлює мінімальні втрати поліестерних пластифікаторів із полімерних композицій під час переробки та контакту з рідким і твердим середовищем, стабільність властивостей під час старіння. Поліестерні пластифікатори застосовують для одержання бензо- і оливоїстих композицій на основі полівінілхлориду у виробництві прокладок для холодильників, під час виготовлення ізоляції для високочастотних кабелів і різних побутових виробів, стійких до дії миючих засобів та розчинників [4].

Поліестерні пластифікатори одержують: взаємодією карбонових кислот з гліколями, дикарбонових кислот, гліколей і модифікованих монофункціональних сполук (монокарбонових кислот чи одноатомних спиртів), а також переестерифікацією етерів дикарбонових кислот гліколями. Для синтезу поліестерних пластифікаторів переважно застосовують такі дикарбонові кислоти і гліколі: адипінова кислота, себацінова кислота, фталевий ангідрид (або їх диестери), диетиленгліколь, етиленгліколь, 1-,2-пропіленгліколь, неопентилгліколь. Як монофункціональні сполуки використовують 2-етилгексильовий спирт, суміш жирних спиртів C₇-C₉, лауринову кислоту, суміш жирних кислот C₇-C₉, а для одержання поліестерних пластифікаторів із заданим комплексом властивостей, більш низької вартості, використовують також суміші дикарбонових кислот і гліколей [13].

1. Поліестерні пластифікатори на основі себацінової кислоти стійкі [26] до екстракції оливою, бензиною, водою, мильною водою і синтетичними миючими засобами. Вони добре суміщаються з ПВХ, мають малу міграцію і леткість, надають полівінілхлоридним плівкам стійкість до старіння.

Поліестер ПДЕС-1 – восковидна маса від жовтого до коричневого кольору, має такі показники властивостей:

- густина за 308 К, кг/м³, не нижче – 1020-1030;
- кислотне число, не більше – 3;

- температура спалаху, К – 485;
- в'язкість за 308 К, сПз – 120-180.

Поліестер ПДСК-3 – це в'язка маса від жовтого до коричневого кольору, має такі показники властивостей:

- густина за 323 К, кг/м³, не нижче – 1020-1130;
- кислотне число, не більше – 3;
- температура спалаху, К – 493;
- в'язкість за 323 К, сПз – 220-300;
- вміст летких речовин, %, не більше – 0,8.

2. Поліестерні пластифікатори на основі адипінової кислоти мають стійкість до дії аліфатичних вуглеводнів, малу леткість, малу міграцію. Плівки, що містять ці поліестерні пластифікатори, стійкі до старіння. Проте деякі високомолекулярні адипінати обмежено суміщаються з ПВХ і відрізняються пониженою стійкістю до зберігання у вологому повітрі.

Поліестер ПДЕА-4 – в'язка рідина від світло-жовтого до темно-коричневого кольору. Показники властивостей ПДЕА-4 наведені нижче:

- густина за 298 К, кг/м³, не нижче – 1097-1115;
- кислотне число, не більше – 2;
- температура спалаху, К – 453;
- в'язкість за 298 К, сПз – 220-350;
- вміст летких речовин, %, не більше – 0,45.

Поліестерні пластифікатори на основі фталевих кислот, наприклад, ППА-4 – це в'язкі рідини від світло-жовтого до темно-коричневого кольору, мають низьку текучість, добру сумісність з ПВХ, стійкі до екстракції бензиною, оливами, мають малу міграцію, низьку вартість, проте вони мало ефективні.

III. Отверджувачі епоксидних смол

Отвердження епоксидних смол (перехід їх в неплавкий, нерозчинний стан) – це процес утворення полімеру, в якому беруть участь епоксидні і гідроксильні групи смол, а також отверджувач. Отверджувачі умовно поділяють на: «зшивачою» дії і каталізатори процесу отвердження. Отверджувачі «зшивачою» дії – це ди- або поліфункціональні сполуки, здатні вступати у реакцію міграційної кополімеризації або поліпрієднання епоксидних чи гідроксильних груп епоксидної смоли. Каталізатори отвердження – це сполуки, що здатні у визначених умовах прискорювати реакцію міграційної кополімеризації епоксидних і гідроксильних груп епоксидної смоли.

Отверджувачами епоксидних смол можуть бути моно-, ди- і поліфункціональні сполуки різних класів.

Отверджувачі бувають холодного і гарячого отвердження, що викликають тривимірну полімеризацію епоксидних смол без нагрівання або під час нагрівання відповідно.

3.1. Отвердження амінами.

У залежності від технологічних властивостей епоксидних смол і вимог, які висуваються до вла-

стивостей епоксидних полімерів, кількість отверджувача може коливатися у досить широких межах. Наприклад, для аліфатичних поліамінів вона складає 90-130%, для поліаміноолігоамідів – до 150%, для ароматичних амінів – від 80 до 120%, для ангідридів ди- і полікарбонів кислот – 60-100% від стехіометричного співвідношення.

У випадку використання поліетиленполіамінів (ПЕПА) розрахунок проводять за диетилентриаміном (ДЕТА), який містить 5 атомів гідрогену у аміних групах. У цьому випадку $M/n=103/5=20,6$. Характеристики аміних отверджувачів представлені у табл. 11.

Зазвичай аміни вводять у кількості 8-16 масових часток на 100 масових часток смоли – у залежності від виду взятого аміну і молекулярної маси смоли. Перед отвердженням епоксидну смолу вакуумують для видалення бульбашок повітря за 298-303 К, а потім ретельно перемішують з отверджувачем.

Як аміний отверджувач застосовують також низькомолекулярні поліаміди, які мають низку перевагу у порівнянні з іншими амінами: вони суміщаються з епоксидними смолами у широких співвідношеннях, збільшуючи життєздатність композицій, нетоксичні, мають низький екзотермічний ефект під час отвердження низькомолекулярними поліамідами. Крім того, під час використання от-

верджувачів цього типу можливо одержати зливки від твердих, жорстких до м'яких, гумовидних без введення пластифікаторів (при різних кількостях введеного отверджувача). Одержані зливки мають малий вміст домішок, добре піддаються різанню [15].

Відомі марки низькомолекулярних поліамідів: Л-18, Л-19, Л-20, С-18, С-19, С-20, Т-19, ЛТ-13.

Низькомолекулярні поліаміди – це продукти конденсації різних фракцій ПЕГІА з димеризованими метиловими естерами жирних кислот: лляної (Л), соєвої (С), таллової (Т) олій і полімеризованих естерів лляної олії та етиленгліколю (ЛТ) [19-26].

3.2. Отвердження адгідрідами ди- і полікарбонів кислот.

При взаємодії епоксидних груп з гідроксильними групами двохосновних карбонів кислот не проходить виділення води і утворення побічних продуктів реакції. Процес протікає за температур більше 373 К значно повільніше, ніж під час введення амінів. Найбільш широке застосування знайшли такі кислотні отверджувачі: малеїновий, фталевий, метилтетрагідрофталевий, тетрагідрофталевий, хлорендіковий, ендіковий ангідриди та їх суміші. Ендіковий ангідрид підвищує стабільність термозаливних компаундів, хлорендіковий ангідрид надає негорючості отвердженим смолам.

Таблиця 11

Показники властивостей аміних отверджувачів

Отверджувач	Молекулярна маса	Температура топлення, К	Температура кипіння, К	Загальний вміст азоту (у перерахунку на суху речовину)	Кількість отверджувача (у масових частках) на 100 масових часток смоли	Кількість отверджувача (м.ч.) за температури (К) і часу суміщення (год.)
Диетилентриамін (ДЕТА)	103	рідина	480	12,8-27,2	20-40	8-12 м.ч. 298 К – 5 діб 353 К – 8-10 год. 373 К – 4-6 год.
Поліетиленполіамін (ПЕПА)	–	рідина	–	36	20-30	10-14 м.ч. 298 К – 5 діб >353 К – 8-10 год. >373 К – 4-6 год.
Гексаметилендіамін (ГМДА)	–	315	473	24	40-60	10-15 м.ч. 333 К – 10 год. >353 К – 8 год. >373 К – 6 год. >393 К – 3 год.
Складні аміни на основі кубових осадів (ГМДА) (вміст ГМДА – 5-8%)	–	рідина	–	–	20-40	15-20 м.ч. 298 К – 5 діб >353 К – 10-12 год. >373 К – 4-6 год. >393 К – 3 год.
m-фенілдіамін (МФДА)	108	336	560	–	60-90	10-14 м.ч. >353 К – 8 год. >393 К – 2 год.

Таблиця 12
Режими отвердження епоксидних смол ангідридами кислот

МА	МТГФА	ТГФА
за 353-373 К – 2 год. >393 К – 2 год. >413-423 К – 10-14 год.	за 353-373 К – 2 год. >393 К – 2 год. >413-423 К – 15 год.	за 353 – 2 год. >403 К – 2 год. >433 К – 6 год.

Таблиця 13
Показники властивостей отверджувачів 40-АГ та 40-АФ

Показники	40-АГ	40-АФ
амінне число (в перерахунку на азот), %, не менше	16	14
гарантійний термін зберігання, місяці	6	6

Для прискорення реакції отвердження вводять прискорювачі – диметиланілін (ДМА) – 0,05-0,5 мас.ч. і триетаноламін (ТЕА) – 1,0-1 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли, а також тіоколи і тіоспирти.

Перед застосуванням смолу підігрівують до температури, що на 10-15 К вища за температуру топлення отверджувача, і в розігріту масу вводять розраховане число ангідриду та отверджувача. Часто разом з цими компонентами вводять наповнювачі і масу ретельно перемішують. Для усунення бульбашок повітря рекомендується вакуумувати масу за 20 мм рт. ст. на протязі 15-30 хв. Після цього масу зливають у підігріту форму, попередньо змашену розділним складом. Режими отвердження малеїновим, метилтетрагідрофталевим і тетрагідрофталевим ангідридами наведені в табл. 12.

Для підвищення теплостійкості композитів додатково термооброблюють за 453 К на протязі 2 год. Під час отвердження у товстому шарі температуру піднімають поступово. Життєздатність заливної маси без прискорювача складає: для МА за 353 К – 6-12 год.; для МТГФА за 353 К – 6-18 год.; для ТГФА за 383 К – 6 год.

Продукт 40-АГ і 40АФ уявляють собою розчини ГМДА (40АГ) і м-фенілдіаміну (40АФ) у продукті А-40. Їх застосовують для отвердження епоксидних смол за кімнатної температури та за 373 К. Показники властивостей таких продуктів приведені в табл. 13.

Під час виготовлення виробів радіотехнологічної промисловості як отверджувачі використовують кислі етери адипінової (отверджувач АГ) і себацінової кислот (отверджувач СГ) кислот і деяких інших.

Продукт Т-4, отриманий за взаємодії гексаметилендіаміну з епоксидною смолою ТЕГ-1, застосовується як отверджувач холодного і гарячого

отвердження епоксидних смол і компаундів на їх основі. Властивості продукту Т-4 наведені нижче:

- амінне число, мг НСІ/г – 300-700;
- гарантійний термін зберігання, у вакуумній упаковці – 1 місяць.

Адукт ПЕА-3 – продукт взаємодії гексаметилендіаміну і м-фенілдіаміну з аліфатичною епоксидною смолою. Зовнішній вигляд ПЕА-3 – це в'язка рідина від темно-коричневого до червоного кольору. Застосування ПЕА-3 значно понижує екзотермічний ефект отвердження. Показники властивостей аддукту ПЕА-3 наведені нижче:

- амінне число, мг НСІ/г – 195-255;
- в'язкість за 303 К, сПз – 2000-3500;
- гарантійний термін зберігання – 3 місяці.

Триетаноламінотитанат ТЕАТ-1 – продукт перестерифікації тетрабутиратитану триетаноламіном, має такі показники властивостей:

- вміст титану (у перерахунку на діоксид титану), % – 20-30;
- вміст бутоксильних груп, % – 8-10;
- умовна в'язкість за 303 К, с – 50-60.

ТЕА Г-1 застосовують під час виготовлення клеєвих сполук і як отверджувач для зв'язуючих під час одержання склапластиків.

Продукт № 254 – рідкий отверджувач, який одночасно виконує функції пластифікатора. Композиції, що містять цей отверджувач, зберігають життєздатність протягом 24 год. за кімнатних температур. Показники властивостей продукту №254:

- вміст діоксиду титану, % – 13-16;
- в'язкість за вискозиметром Хепплера, сПз – 60-110.

Отверджувач УП-575 – продукт конденсації гексаметилендіаміну з циклогексанолом. Це рідина від світло- до темно-коричневого кольору з показником заломлення світла у межах 1,49-1,51. Цей отверджувач застосовують для виготовлення епоксидних компаундів, які отверджуються за температури, вище 293 К. Він збільшує життєздатність композицій.

Отверджувач УП-583 – продукт конденсації гексаметилендіаміну з фенолом і формальдегідом, рідина від світло- до темно-коричневого кольору з показником заломлення 0,56-1,57. Цей отверджувач застосовують аналогічно отверджувачу УП-575.

Отверджувачі на основі бутилакрилату і диетилентриаміну (ДТБ-1, ДТБ-2) і бутилату і гексаметилендіаміну (ГМБ-1, ГМБ-2) – аміноестерні речовини, які вводять в діанові епоксидні смоли для збільшення їх життєздатності, зниження екзотермічного ефекту і крихкості композицій, одержаних на їх основі.

Отверджувач ММФ – аддукт поліефіракрилату МГФ-9 і м-фенілдіаміном. Вводиться в кількості 35-50 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли ЕД-5, отвердження проводять за 333-393 К. Одержані композиції відрізняються значною життєздатністю і низьким екзотермічним ефектом. Отверджувач ММФ застосовують для отвердження заливних

Таблиця 14

Показники властивостей кислотних каталізаторів отвердження

Показники властивостей	УП-605-1	УП-605/3	УП-605/5	УП-606
зовнішній вигляд	порошок білого кольору		порошок білого або жовтуватого кольору	
температура топлення, К	513	411	513	363
вміст азоту, %	8,55±0,2	7,75±0,3	7,75±0,3	12,2±0,3
питомий екзотермічний ефект, Дж/кг	5702	5702	5702	5820
температура активації, К	305-308	373	336-339	411-415
час желатинізації, год.: за 298±2 К за 373±0,5 К	9,2 0,01	> 1000 18,1	>24 0,05	> 1000 >20
термін зберігання, місяці	6	6	6	6
руйнуюча напруга, (МПа) під час: • розтягування • стискання • статичному згині	66,5±4,7 130±1,8 79,4±4,4	59,6±4,2 103±2,7 95,3±3,7	64,8±5 110±2 88,2±3,3	66,7±3,5 116±2,2 100,5±4,3
відносне видовження під час розриву, %	1,8±0,4	2,0±0,3	2,0±0,3	1,4±0,6
ударна в'язкість, кДж/м ²	17,7±3,7	20,6±6,7	19,6±4,0	15,7±6,8
теплостійкість по Мартену, К	388±3,0	397±3,0	390±3,2	401±3,0
водопоглинання, %	0,058	0,058	0,74	0,032

композицій під час виготовлення великогабаритних виробів, що працюють за 333-393 К.

Отверджувач АФ-2 – продукт на основі фенолу, етилендіаміну і формаліну. Це в'язка рідина червоно-коричневого кольору, нерозчинна у воді. За 293 К отвердження за його участі проходить за 15-20хв., може застосовуватись й за умови підвищеної вологості.

Отверджувач І-5М – продукт конденсації метилових естерів жирних кислот з ПЕПА. На 100 мас.ч. смоли ЕД-5 вводять 65-70 мас.ч. отверджувача І-5М.

Отверджувач УП-581. Евтектична суміш ендікового ангідриду (93 мас.ч.) і аддукту малеїнового ангідриду з антраценом (7 мас.ч.). Режим отвердження: 5 год. за 353 К, 6 год. за 413 К і 6 год. за 453 К [2-8].

IV. Каталізатори отвердження

Каталітична дія каталізатора отвердження визначається його оптимальною концентрацією і температурою активації. Оптимальну концентрацію

каталізатора підбирають експериментально, зазвичай вона складає 2-10 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли. Каталізатори отвердження використовують як прискорювачі процесу отвердження епоксидних смол ангідридами, амінами та іншими «зшиваючими» отверджувачами. Їх вводять у кількості 0,05-1,5 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли.

4.1. Кислотні каталізатори отвердження.

Показники властивостей кислотних каталізаторів отвердження епоксидних смол – комплексів трьохфтористого бромю з аніліном (УП-605/1), з бензиламіном (УП-605/3), з п-толуїдином (УП-605), з моноетиламіном (УП-606) і отверджувача УП-501 наведені у табл. 14.

4.2. Основні каталізатори отвердження

У групу основних каталізаторів отвердження включені основи Менніха і їх солі – 2,4,6-трис(диметиламінометил)фенол (УП-606/2) і продукти 2, 4, 6 - трис(диметиламінометил)резорцин (УП-0628), а також солі 2,4,6-трис(диметиламінометил)фенол (УП-0613, УП-0632). Показники властивостей цих отверджувачів наведені у табл. 15.

Таблиця 15

Показники властивостей основних каталізаторів отвердження

Показники властивостей	УП-606/2	УП-0613	УП-0627	УП-0628	УП-0632
зовнішній вигляд	в'язка темно-пофарбована рідина		в'язка пофарбована рідина, здатна до кристалізації		тверда смолоподібна маса
густина за 298 К, кг/м ³	1150	1200	1150	–	62-65
температура топлення, К	–	–	–	233-238	335-338
в'язкість за 298 К, сПз	180	700	280	>5000	–
вміст азоту, %	15,4	4,07	13,0	12,3	5,5
питомий екзотермічний ефект, Дж/кг	5543	5945	5694	5694	–
час желатинізації, хв.	380	>6000	–	–	–
термін зберігання каталізатора, місяці	6	6	6	6	6
руйнуюча напруга, (МПа) під час: • розтягування • стискання • статичному згині	60,8±5,1 109,6±3,8 119,6±4,5	59,6±3,4 99,2±2,6 105,4±7,1	– 98,1±4,5 –	– – –	– – –
відносне видовження під час розриву, %	1,4±0,7	3,5±1,2	–	–	–
ударна в'язкість, кДж/м ²	14,7±4,1	13,7±6,0	–	–	–
теплостійкість за Вика, К	411±6,0	399±2,0	407±4,1	412±3,3	–
водопоглинання, %	0,082	0,106	0,38	0,07	–

Література

1. М.И. Гарбара, В.М. Катаева, М.С. Акутина, Справочник по пластическим массам (Химия, Москва, 1969).
2. В.М. Катаева, В. А., Попова, Б.Н. Сажена, Справочник по пластическим массам (Химия, Москва, 1975).
3. В.А. Кабапова, М.С. Акутина, Н.Ф. Баксеева и др., Энциклопедия полимеров в 3-х т. (Сов. энциклопедия, Москва, 1977).
4. А.М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы (Химия, Ленинград, 1962).
5. М.И. Гарбара, В.М. Катаева, М.С. Акутина, Справочник по пластическим массам в 2-х т. (Химия, Москва, 1969).
6. В.М. Катаева, В.А.Попова, Б.Н. Сажена, Справочник по пластическим массам. (Химия, Москва, 1975).
7. И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров (Химия, Москва, 1971).
8. Л.И. Голубенкова, Б.М. Коварская, М.С. Акутин, Г.Л. Смонимский (1958).
9. Л.В. Скрилова, Р.В. Молотков, Пластические массы, (10), 13 (1960).
10. А.М. Паквин, Химия и технология полимеров, (2), 33 (1959).
11. Я.Д. Аврасина и др., Стеклопластики (Оборонгиз., 1960).
12. Е.Б. Тростянская, Б.С. Венкова, Пластические массы, (8), 16 (1961).
13. К. Тиниус, Пластификаторы (Химия, Москва, 1964).

14. Пластические массы. Сборник трудов НИИ пластмасс (Химия, Москва, 1970).
15. J.R. Darby, J.L. Sears, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 10, 403 (1969).
16. Д.А. Кардашов, Синтетические клеи (Химия, Москва, 1968).
17. А.С. Фредин, Прочность и долговечность клеевых соединений (Химия, Москва, 1971).
18. М.М. Гольдберг, Материалы для лакокрасочных покрытий (Химия, Москва, 1972).
19. В.А. Кабакова, М.С. Акутина, Н.Ф. Бакеева и др. Энциклопедия полимеров в 3-х т. (Сов. энциклопедия, Москва, 1977).
20. А.Д. Яковлев, Порошковые краски (Химия, Ленинград, 1987).
21. А.С. Фредин, Полимерные водные клеи (Химия, Москва, 1985).
22. В.Г. Огимян, Механика композитных материалов, (7), 34 (1992).
23. И.И. Гугов, А.Ю. Шуалов, Высокомолекулярные соединения. Краткое сообщение, 32 (7), 527 (1990).
24. Г.М. Шамраев, Г.П. Осініна, Хімічна промисловість України, (1), 37 (1997).
25. А.М. Куксін, С.В. Лебедєв, А.Є. Нестеров, В.В. Мужев, Полімерні композиційні матеріали, 26 (2), 54 (2003).
26. Х. Ли, К. Невил, Справочное руководство по эпоксидным смолам (Энергия, Москва, 1973).
27. С.М. Межиковский, Полимер – олигомерные композиты (Знание, Москва, 1989).
28. Г. Сіренко, І. Мандзюк, Т. Шрам, Вісник Прикарп. ун-ту ім. В. Стефаника, 115 (2002).
29. А.А. Благонравова, А.І. Непомнящий, Лакові епоксидні смоли (Химия, Москва, 1970).
30. С.В. Иванов, Т.Г. Самарська, Лакофарбові матеріали цільового призначення (Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друку», Київ, 2009).
31. П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, Епоксикомпозиційні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням: Монографія (Збруч, Тернопіль, 2009).
32. В.С. Копань, Композиційні матеріали (Пульсари, Київ, 2004).

Мартинюк Марія Іванівна – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Бойко Л.Я. – науковий співробітник.

БУДОВА РЕЧОВИНИ

Stephen W. Hawking

Elementary Particles and the Forces of Nature

1. Aristotle believed that all the matter in the universe was made up of four basic elements – earth, air, fire, and water. These elements were acted on by two forces: gravity, the tendency for earth and water to sink, and levity, the tendency for air and fire to rise. This division of the contents of the universe into matter and forces is still used today. Aristotle believed that matter was continuous, that is, one could divide a piece of matter into smaller and smaller bits without any limit: one never came up against a grain of matter that could not be divided further. A few Greeks, however, such as Democritus, held that matter was inherently grainy and that everything was made up of large numbers of various different kinds of atoms. (The word *atom* means “indivisible” in Greek.) For centuries the argument continued without any real evidence on either side, but in 1803 the British chemist and physicist John Dalton pointed out that the fact that chemical compounds always combined in certain proportions could be explained by the grouping together of atoms to form units called molecules. However, the argument between the two schools of thought was not finally settled in favor of the atomists until the early years of this century. One of the important pieces of physical evidence was provided by Einstein. In a paper written in 1905, a few weeks before the famous paper on special relativity, Einstein pointed out that what was called Brownian motion – the irregular, random motion of small particles of dust suspended in a liquid – could be explained as the effect of atoms of the liquid colliding with the dust particles.

2. By this time there were already suspicions that these atoms were not, after all, indivisible. Several years previously a fellow of Trinity College, Cambridge, J. J. Thomson, had demonstrated the existence of a particle of matter, called the electron, that had a mass less than one thousandth of that of the lightest atom. He used a setup rather like a modern TV picture tube: a red-hot metal filament gave off the electrons, and because these have a negative electric charge, an electric field could be used to accelerate them toward a phosphor-coated screen. When they hit the screen, flashes of light were generated. Soon it was realized that these electrons must be coming from within the atoms themselves, and in 1911 the New Zealand physicist Ernest Rutherford finally showed that the atoms of matter do have internal structure:

they are made up of an extremely tiny, positively charged nucleus, around which a number of electrons orbit. He deduced this by analyzing the way in which alpha-particles, which are positively charged particles given off by radioactive atoms, are deflected when they collide with atoms.

3. At first it was thought that the nucleus of the atom was made up of electrons and different numbers of a positively charged particle called the proton, from the Greek word meaning “first,” because it was believed to be the fundamental unit from which matter was made. However, in 1932 a colleague of Rutherford’s at Cambridge, James Chadwick, discovered that the nucleus contained another particle, called the neutron, which had almost the same mass as a proton but no electrical charge. Chadwick received the Nobel Prize for his discovery.

4. Up to about thirty years ago, it was thought that protons and neutrons were “elementary” particles, but experiments in which protons were collided with other protons or electrons at high speeds indicated that they were in fact made up of smaller particles. These particles were named quarks by the Caltech physicist Murray Gell-Mann, who won the Nobel Prize in 1969 for his work on them. The origin of the name is an enigmatic quotation from James Joyce: “Three quarks for Muster Mark!” The word *quark* is supposed to be pronounced like *quart*, but with a *k* at the end instead of a *t*, but is usually pronounced to rhyme with *lark*.

5. There are a number of different varieties of quarks: there are six “flavors,” which we call up, down, strange, charmed, bottom, and top. The first three flavors had been known since the 1960s but the charmed quark was discovered only in 1974, the bottom in 1977, and the top in 1995. Each flavor comes in three “colors,” red, green, and blue. (It should be emphasized that these terms are just labels: quarks are much smaller than the wavelength of visible light and so do not have any color in the normal sense. It is just that modern physicists seem to have more imaginative ways of naming new particles and phenomena – they no longer restrict themselves to Greek!) A proton or neutron is made up of three quarks, one of each color. A proton contains two up quarks and one down quark; a neutron contains two down and one up. We can create particles made up of the other quarks (strange, charmed, bottom, and top),

but these all have a much greater mass and decay very rapidly into protons and neutrons.

6. We now know that neither the atoms nor the protons and neutrons within them are indivisible. So the question is: what are the truly elementary particles, the basic building blocks from which everything is made? Since the wavelength of light is much larger than the size of an atom, we cannot hope to "look" at the parts of an atom in the ordinary way. We need to use something with a much smaller wavelength. Quantum mechanics tells us that all particles are in fact waves, and that the higher the energy of a particle, the smaller the wavelength of the corresponding wave. So the best answer we can give to our question depends on how high a particle energy we have at our disposal, because this determines on how small a length scale we can look. These particle energies are usually measured in units called electron volts. (In Thomson's experiments with electrons, we saw that he used an electric field to accelerate the electrons. The energy that an electron gains from an electric field of one volt is what is known as an electron volt.) In the nineteenth century, when the only particle energies that people knew how to use were the low energies of a few electron volts generated by chemical reactions such as burning, it was thought that atoms were the smallest unit. In Rutherford's experiment, the alpha-particles had energies of millions of electron volts. More recently, we have learned how to use electromagnetic fields to give particles energies of at first millions and then thousands of millions of electron volts. And so we know that particles that were thought to be "elementary" thirty years ago are, in fact, made up of smaller particles. May these, as we go to still higher energies, in turn be found to be made from still smaller particles? This is certainly possible, but we do have some theoretical reasons for believing that we have, or are very near to, a knowledge of the ultimate building blocks of nature.

Every-thing in the universe, including light and gravity, can be described in terms of particles. These particles have a property called spin.

One way of thinking of spin is to imagine the particles as little tops spinning about an axis. However, this can be misleading, because quantum mechanics tells us that the particles do not have any well-defined axis. What the spin of a particle really tells us is what the particle looks like from different directions. A particle of spin 0 is like a dot: it looks the same from every direction. On the other hand, a particle of spin 1 is like an arrow: it looks different from different directions. Only if one turns it round a complete revolution (360 degrees) does the particle look the same. A particle of spin 2 is like a double-headed arrow: it looks the same if one turns it round half a revolution (180 degrees). Similarly, higher spin particles look the same if one turns them through smaller fractions of a complete revolution. All this seems fairly straightforward, but the remarkable fact

is that there are particles that do not look the same if one turns them through just one revolution: you have to turn them through two complete revolutions! Such particles are said to have spin $\frac{1}{2}$.

All the known particles in the universe can be divided into two groups: particles of spin $\frac{1}{2}$, which make up the matter in the universe, and particles of spin 0, 1, and 2, which, as we shall see, give rise to forces between the matter particles. The matter particles obey what is called Pauli's exclusion principle. This was discovered in 1925 by an Austrian physicist, Wolfgang Pauli – for which he received the Nobel Prize in 1945. He was the archetypal theoretical physicist: it was said of him that even his presence in the same town would make experiments go wrong! Pauli's exclusion principle says that two similar particles can-not exist in the same state; that is, they cannot have both the same position and the same velocity, within the limits given by the uncertainty principle. The exclusion principle is crucial because it explains why matter particles do not collapse to a state of very high density under the influence of the forces produced by the particles of spin 0, 1, and 2: if the matter particles have very nearly the same positions, they must have different velocities, which means that they will not stay in the same position for long. If the world had been created without the exclusion principle, quarks would not form separate, well-defined protons and neutrons. Nor would these, together with electrons, form separate, well-defined atoms. They would all collapse to form a roughly uniform, dense "soup."

A proper understanding of the electron and other spin- $\frac{1}{2}$ particles did not come until 1928, when a theory was proposed by Paul Dirac. Dirac's theory was the first of its kind that was consistent with both quantum mechanics and the special theory of relativity. It explained mathematically why the electron had spin- $\frac{1}{2}$; that is, why it didn't look the same if you turned it through only one complete revolution, but did if you turned it through two revolutions. It also predicted that the electron should have a partner: an anti-electron, or positron. The discovery of the positron in 1932 confirmed Dirac's theory and led to his being awarded the Nobel Prize for physics in 1933. We now know that every particle has an antiparticle, with which it can annihilate. (In the case of the force-carrying particles, the antiparticles are the same as the particles themselves.) There could be whole antiworlds and antipeople made out of antiparticles. However, if you meet your antiseif, don't shake hands! You would both vanish in a great flash of light. The question of why there seem to be so many more particles than antiparticles around us is extremely important.

In quantum mechanics, the forces or interactions between matter particles are all supposed to be carried by particles of integer spin – 0, 1, or 2. What happens is that a matter particle, such as an electron or a quark, emits a force-carrying particle. The recoil from this

emission changes the velocity of the matter particle. The force-carrying particle then collides with another matter particle and is absorbed. This collision changes the velocity of the second particle, just as if there had been a force between the two matter particles. It is an important property of the force-carrying particles that they do not obey the exclusion principle. This means that there is no limit to the number that can be exchanged, and so they can give rise to a strong force. However, if the force-carrying particles have a high mass, it will be difficult to produce and exchange them over a large distance. So the forces that they carry will have only a short range. On the other hand, if the force-carrying particles have no mass of their own, the forces will be long range. The force-carrying particles exchanged between matter particles are said to be virtual particles because, unlike "real" particles, they cannot be directly detected by a particle detector. We know they exist, however, because they do have a measurable effect: they give rise to forces between matter particles. Particles of spin 0, 1, or 2 do also exist in some circumstances as real particles, when they can be directly detected. They then appear to us as what a classical physicist would call waves, such as waves of light or gravitational waves. They may sometimes be emitted when matter particles interact with each other by exchanging virtual force-carrying particles. (For example, the electric repulsive force between two electrons is due to the exchange of virtual photons, which can never be directly detected; but if one electron moves past another, real photons may be given off, which we detect as light waves.)

Force-carrying particles can be grouped into four categories according to the strength of the force that they carry and the particles with which they interact. It should be emphasized that this division into four classes is man-made; it is convenient for the construction of partial theories, but it may not correspond to anything deeper. Ultimately, most physicists hope to find a unified theory that will explain all four forces as different aspects of a single force. Indeed, many would say this is the prime goal of physics today. Recently, successful attempts have been made to unify three of the four categories of force.

The first category is the gravitational force. This force is universal, that is, every particle feels the force of gravity, according to its mass or energy. Gravity is the weakest of the four forces by a long way; it is so weak that we would not notice it at all were it not for two special properties that it has: it can act over large distances, and it is always attractive. This means that the very weak gravitational forces between the individual particles in two large bodies, such as the earth and the sun, can all add up to produce a significant force. The other three forces are either short range, or are sometimes attractive and sometimes repulsive, so they tend to cancel out. In the quantum mechanical way of looking at the gravitational field, the force between two matter particles is pictured as being carried by a particle of

spin 2 called the graviton. This has no mass of its own, so the force that it carries is long range. The gravitational force between the sun and the earth is ascribed to the exchange of gravitons between the particles that make up these two bodies. Although the exchanged particles are virtual, they certainly do produce a measurable effect – they make the earth orbit the sun! Real gravitons make up what classical physicists would call gravitational waves, which are very weak – and so difficult to detect that they have not yet been observed.

The next category is the electromagnetic force, which interacts with electrically charged particles like electrons and quarks, but not with uncharged particles such as gravitons. It is much stronger than the gravitational force: the electromagnetic force between two electrons is about a million million million million million million million million (1 with forty-two zeros after it) times bigger than the gravitational force. However, there are two kinds of electric charge, positive and negative. The force between two positive charges is repulsive, as is the force between two negative charges, but the force is attractive between a positive and a negative charge. A large body, such as the earth or the sun, contains nearly equal numbers of positive and negative charges. Thus the attractive and repulsive forces between the individual particles nearly cancel each other out, and there is very little net electromagnetic force. However, on the small scales of atoms and molecules, electromagnetic forces dominate. The electromagnetic attraction between negatively charged electrons and positively charged protons in the nucleus causes the electrons to orbit the nucleus of the atom, just as gravitational attraction causes the earth to orbit the sun. The electromagnetic attraction is pictured as being caused by the exchange of large numbers of virtual massless particles of spin 1, called photons. Again, the photons that are exchanged are virtual particles. However, when an electron changes from one allowed orbit to another one nearer to the nucleus, energy is released and a real photon is emitted – which can be observed as visible light by the human eye, if it has the right wave-length, or by a photon detector such as photographic film. Equally, if a real photon collides with an atom, it may move an electron from an orbit nearer the nucleus to one farther away. This uses up the energy of the photon, so it is absorbed.

The third category is called the weak nuclear force, which is responsible for radioactivity and which acts on all matter particles of spin- $\frac{1}{2}$, but not on particles of spin 0, 1, or 2, such as photons and gravitons. The weak nuclear force was not well understood until 1967, when Abdus Salam at Imperial College, London, and Steven Weinberg at Harvard both proposed theories that unified this interaction with the electromagnetic force, just as Maxwell had unified electricity and magnetism about a hundred years earlier. They suggested that in addition to the photon, there were three other spin-1 particles, known

collectively as massive vector bosons, that carried the weak force. These were called W^+ (pronounced W plus), W^- (pronounced W minus), and Z^0 (pronounced Z naught), and each had a mass of around 100 GeV (GeV stands for gigaelectron-volt, or one thousand million electron volts). The Weinberg-Salam theory exhibits a property known as spontaneous symmetry breaking. This means that what appear to be a number of completely different particles at low energies are in fact found to be all the same type of particle, only in different states. At high energies all these particles behave similarly. The effect is rather like the behavior of a roulette ball on a roulette wheel. At high energies (when the wheel is spun quickly) the ball behaves in essentially only one way – it rolls round and round. But as the wheel slows, the energy of the ball decreases, and eventually the ball drops into one of the thirty-seven slots in the wheel. In other words, at low energies there are thirty-seven different states in which the ball can exist. If, for some reason, we could only observe the ball at low energies, we would then think that there were thirty-seven different types of ball!

In the Weinberg-Salam theory, at energies much greater than 100 GeV, the three new particles and the photon would all behave in a similar manner. But at the lower particle energies that occur in most normal situations, this symmetry between the particles would be broken. W^+ , W^- , and Z^0 would acquire large masses, making the forces they carry have a very short range. At the time that Salam and Weinberg proposed their theory, few people believed them, and particle accelerators were not powerful enough to reach the energies of 100 GeV required to produce real W^+ , W^- , or Z^0 particles. However, over the next ten years or so, the other predictions of the theory at lower energies agreed so well with experiment that, in 1979, Salam and Weinberg were awarded the Nobel Prize for physics, together with Sheldon Glashow, also at Harvard, who had suggested similar unified theories of the electromagnetic and weak nuclear forces. The Nobel committee was spared the embarrassment of having made a mistake by the discovery in 1983 at CERN (European Centre for Nuclear Research) of the three massive partners of the photon, with the correct predicted masses and other properties. Carlo Rubbia, who led the team of several hundred physicists that made the discovery, received the Nobel Prize in 1984, along with Simon van der Meer, the CERN engineer who developed the antimatter storage system employed.

The fourth category is the strong nuclear force, which holds the quarks together in the proton and neutron, and holds the protons and neutrons together in the nucleus of an atom. It is believed that this force is carried by another spin-1 particle, called the gluon, which interacts only with itself and with the quarks. The strong nuclear force has a curious property called confinement: it always binds particles together into combinations that have no color. One cannot have a

single quark on its own because it would have a color (red, green, or blue). Instead, a red quark has to be joined to a green and a blue quark by a “string” of gluons (red + green + blue = white). Such a triplet constitutes a proton or a neutron. Another possibility is a pair consisting of a quark and an antiquark (red + antired, or green + antigreen, or blue + antiblue = white). Such combinations make up the particles known as mesons, which are unstable because the quark and antiquark can annihilate each other, producing electrons and other particles. Similarly, confinement prevents one having a single gluon on its own, because gluons also have color. Instead, one has to have a collection of gluons whose colors add up to white. Such a collection forms an unstable particle called a glueball.

The fact that confinement prevents one from observing an isolated quark or gluon might seem to make the whole notion of quarks and gluons as particles somewhat metaphysical. However, there is another property of the strong nuclear force, called asymptotic freedom, that makes the concept of quarks and gluons well defined. At normal energies, the strong nuclear force is indeed strong, and it binds the quarks tightly together. However, experiments with large particle accelerators indicate that at high energies the strong force becomes much weaker, and the quarks and gluons behave almost like free particles.

This title is rather an exaggeration: the resultant theories are not all that grand, nor are they fully unified, as they do not include gravity. Nor are they really complete theories, because they contain a number of parameters whose values cannot be predicted from the theory but have to be chosen to fit in with experiment. Nevertheless, they may be a step toward a complete, fully unified theory. The basic idea of GUTs is as follows: as was mentioned above, the strong nuclear force gets weaker at high energies. On the other hand, the electromagnetic and weak forces, which are not asymptotically free, get stronger at high energies. At some very high energy, called the grand unification energy, these three forces would all have the same strength and so could just be different aspects of a single force. The GUTs also predict that at this energy the different spin- $\frac{1}{2}$ matter particles, like quarks and electrons, would also all be essentially the same, thus achieving another unification.

The value of the grand unification energy is not very well known, but it would probably have to be at least a thousand million million GeV. The present generation of particle accelerators can collide particles at energies of about one hundred GeV, and machines are planned that would raise this to a few thousand GeV. But a machine that was powerful enough to accelerate particles to the grand unification energy would have to be as big as the Solar System – and would be unlikely to be funded in the present economic climate. Thus it is impossible to test grand unified theories directly in the laboratory. However,

just as in the case of the electromagnetic and weak unified theory, there are low-energy consequences of the theory that can be tested.

The most interesting of these is the prediction that protons, which make up much of the mass of ordinary matter, can spontaneously decay into lighter particles such as antielectrons. The reason this is possible is that at the grand unification energy there is no essential difference between a quark and an antielectron. The three quarks inside a proton normally do not have enough energy to change into antielectrons, but very occasionally one of them may acquire sufficient energy to make the transition because the uncertainty principle means that the energy of the quarks inside the proton cannot be fixed exactly. The proton would then decay. The probability of a quark gaining sufficient energy is so low that one is likely to have to wait at least a million million million million million years (1 followed by thirty zeros). This is much longer than the time since the big bang, which is a mere ten thousand million years or so (1 followed by ten zeros). Thus one might think that the possibility of spontaneous proton decay could not be tested experimentally. However, one can increase one's chances of detecting a decay by observing a large amount of matter containing a very large number of protons. (If, for example, one observed a number of protons equal to 1 followed by thirty-one zeros for a period of one year, one would expect, according to the simplest GUT, to observe more than one proton decay.)

A number of such experiments have been carried out, but none have yielded definite evidence of proton or neutron decay. One experiment used eight thousand tons of water and was performed in the Morton Salt Mine in Ohio (to avoid other events taking place, caused by cosmic rays, that might be confused with proton decay). Since no spontaneous proton decay had been observed during the experiment, one can calculate that the probable life of the proton must be greater than ten million million million million million years (1 with thirty-one zeros). This is longer than the lifetime predicted by the simplest grand unified theory, but there are more elaborate theories in which the predicted lifetimes are longer. Still more sensitive experiments involving even larger quantities of matter will be needed to test them.

Even though it is very difficult to observe spontaneous proton decay, it may be that our very existence is a consequence of the reverse process, the production of protons, or more simply, of quarks, from an initial situation in which there were no more quarks than antiquarks, which is the most natural way to imagine the universe starting out. Matter on the earth is made up mainly of protons and neutrons, which in turn are made up of quarks. There are no antiprotons or antineutrons, made up from antiquarks, except for a few that physicists produce in large particle accelerators. We have evidence from cosmic

rays that the same is true for all the matter in our galaxy: there are no antiprotons or antineutrons apart from a small number that are produced as particle/antiparticle pairs in high-energy collisions. If there were large regions of antimatter in our galaxy, we would expect to observe large quantities of radiation from the borders between the regions of matter and antimatter, where many particles would be colliding with their anti-particles, annihilating each other and giving off high-energy radiation.

We have no direct evidence as to whether the matter in other galaxies is made up of protons and neutrons or antiprotons and anti-neutrons, but it must be one or the other: there cannot be a mixture in a single galaxy because in that case we would again observe a lot of radiation from annihilations. We therefore believe that all galaxies are composed of quarks rather than antiquarks; it seems implausible that some galaxies should be matter and some antimatter.

Why should there be so many more quarks than antiquarks? Why are there not equal numbers of each? It is certainly fortunate for us that the numbers are unequal because, if they had been the same, nearly all the quarks and antiquarks would have annihilated each other in the early universe and left a universe filled with radiation but hardly any matter. There would then have been no galaxies, stars, or planets on which human life could have developed. Luckily, grand unified theories may provide an explanation of why the universe should now contain more quarks than antiquarks, even if it started out with equal numbers of each. As we have seen, GUTs allow quarks to change into antielectrons at high energy. They also allow the reverse processes, antiquarks turning into electrons, and electrons and antielectrons turning into antiquarks and quarks. There was a time in the very early universe when it was so hot that the particle energies would have been high enough for these transformations to take place. But why should that lead to more quarks than antiquarks? The reason is that the laws of physics are not quite the same for particles and antiparticles.

Up to 1956 it was believed that the laws of physics obeyed each of three separate symmetries called C, P, and T. The symmetry C means that the laws are the same for particles and antiparticles. The symmetry P means that the laws are the same for any situation and its mirror image (the mirror image of a particle spinning in a right-handed direction is one spinning in a left-handed direction). The symmetry T means that if you reverse the direction of motion of all particles and antiparticles, the system should go back to what it was at earlier times; in other words, the laws are the same in the forward and backward directions of time. In 1956 two American physicists, Tsung-Dao Lee and Chen Ning Yang, suggested that the weak force does not in fact obey the symmetry P. In other words, the weak force would make the universe develop in a different way from the way in which the mirror image of the universe would

develop. The same year, a colleague, Chien-Shiung Wu, proved their prediction correct. She did this by lining up the nuclei of radioactive atoms in a magnetic field, so that they were all spinning in the same direction, and showed that the electrons were given off more in one direction than another. The following year, Lee and Yang received the Nobel Prize for their idea. It was also found that the weak force did not obey the symmetry C. That is, it would cause a universe composed of antiparticles to behave differently from our universe. Nevertheless, it seemed that the weak force did obey the combined symmetry CP. That is, the universe would develop in the same way as its mirror image if, in addition, every particle was swapped with its antiparticle! However, in 1964 two more Americans, J. W. Cronin and Val Fitch, discovered that even the CP symmetry was not obeyed in the decay of certain particles called K-mesons. Cronin and Fitch eventually received the Nobel Prize for their work in 1980. (A lot of prizes have been awarded for showing that the universe is not as simple as we might have thought!).

There is a mathematical theorem that says that any theory that obeys quantum mechanics and relativity must always obey the combined symmetry CPT. In other words, the universe would have to behave the same if one replaced particles by antiparticles, took the mirror image, and also reversed the direction of time. But Cronin and Fitch showed that if one replaces particles by antiparticles and takes the mirror image, but does not reverse the direction of time, then the universe does *not* behave the same. The laws of physics, therefore, must change if one reverses the direction of time – they do not obey the symmetry T.

Literature

1. Stephen W. Hawking, A Brief History of Time From the Big Bang to Black Holes, 1988.
2. Краткая история времени. От большого взрыва до черных дыр (Амфора, Санкт-Петербург, 2001).

Stephen W. Hawking, who was born in 1942 on the anniversary of Galileo's death, holds Isaac Newton's chair as Lucasian Professor of Mathematics at the University of Cambridge. Widely regarded as the most brilliant theoretical physicist since Einstein, he is also the author of Black Holes and Baby Universes, published in 1993, as well as numerous scientific papers and books.

Certainly the early universe does not obey the symmetry T: as time runs forward the universe expands – if it ran backward, the universe would be contracting. And since there are forces that do not obey the symmetry T, it follows that as the universe expands, these forces could cause more antielectrons to turn into quarks than electrons into antiquarks. Then, as the universe expanded and cooled, the antiquarks would annihilate with the quarks, but since there would be more quarks than antiquarks, a small excess of quarks would remain. It is these that make up the matter we see today and out of which we ourselves are made. Thus our very existence could be regarded as a confirmation of grand unified theories, though a qualitative one only; the uncertainties are such that one cannot predict the numbers of quarks that will be left after the annihilation, or even whether it would be quarks or antiquarks that would remain. (Had it been an excess of antiquarks, however, we would simply have named antiquarks quarks, and quarks antiquarks.)

Grand unified theories do not include the force of gravity. This does not matter too much, because gravity is such a weak force that its effects can usually be neglected when we are dealing with elementary particles or atoms. However, the fact that it is both long range and always attractive means that its effects all add up. So for a sufficiently large number of matter particles, gravitational forces can dominate over all other forces. This is why it is gravity that determines the evolution of the universe. Even for objects the size of stars, the attractive force of gravity can win over all the other forces and cause the star to collapse.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

Журнал «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» друкує статті та іншу інформацію в галузі хімічних наук.

Журнал публікує наукові статті за результатами досліджень (від 4 до 20 сторінок) і наукові оглядові статті (до 30 сторінок), рецензії та матеріали на правах дискусії в галузі хімічних наук за такою тематичною спрямованістю: неорганічна хімія; органічна хімія; аналітична хімія; фізична хімія; фізика і хімія колоїдних систем; хімія високомолекулярних сполук; хімічна технологія пластичних мас; радіохімія; трибохімія; хімія і технологія мастильних матеріалів; композиційні матеріали; хімічна технологія; біоорганічна хімія (хімічні науки); хімія твердого тіла; фізико-хімія твердого тіла; фізика і хімія поверхні (хімічні науки); медична хімія; фармацевтична хімія; токсикологічна хімія; харчова хімія; фізика і хімія металів; агрохімія та хімія ґрунтів; екологія; математичні методи в хімії та хімічній технології; стандартизація та охорона праці в хімічній промисловості тощо.

Журнал друкує статті з світоглядних засад природознавства; біографії та наукової діяльності видатних хіміків; з основ наукових досліджень; з методики викладання хімії; з української хімічної термінології та номенклатури. Журнал публікує новітні навчальні програми з хімії; новітні методи наукових досліджень в хімії; науково-методичні та навчально-методичні розробки з хімії та хімічної технології тощо.

Журнал «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» видається 2 рази на рік зі статтями українською та англійською мовами.

Рукопис подається автором українською або англійською мовами у двох примірниках. До рукопису додається диск з текстовим файлом. Електронна версія статті може бути надіслана до редакції електронною поштою.

Статті повинні бути виконані згідно наступних правил:

На першій сторінці слід вказати:

1. Коды PACS або УДК.
2. Ініціали та прізвище (а) автора (ів).
3. Назва статті.
4. Установа, де виконано роботу (повна назва та повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.

Розширена анотація: обсяг – до 250 слів; українською та англійською мовами. Перед текстом анотації відповідною мовою вказуються: прізвища та ініціали всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів).

Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей

Анотації повинні бути:

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті та результати досліджень).
4. Структуровані (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані перфектною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в обсяг від 100 до 250 слів).

Ключові слова: їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.

Текст: папір формату А4; поля: нижнє, верхнє та правє – 2 см, лівє – 3 см; текстовий редактор: Microsoft Word (*.doc); шрифт набору: Times New Roman, розмір: 14 кегль; інтервал між рядками: 1,5 пт; текст набирається без переносів, на всю ширину сторінки. Назва статті (16 кегль), а також заголовки підрозділів (13 кегль), відзначаються напівжирним шрифтом. У назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих. Всі одиниці розмірностей повинні бути представлені у Міжнародній системі одиниць (SI).

Рівняння: необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Кожен новий рядок формули повинен бути окремим об'єктом, за винятком систем рівнянь, об'єднаних фігурною дужкою, або матриць і т.п. Вирівнювання – по центру сторінки без абзацного відступу. Формули розміщуються з нового рядка після тексту, текст після формули – також із нового рядка. Нумерація формул – у круглих дужках, притиснутих до правого краю границі тексту. Необхідно давати визначення величин, що з'являються в тексті, формулах і таблицях вперше.

Таблиці: повинні бути виконані у табличних редакторах. Обов'язково в тексті повинні бути посилання на таблиці.

Рисунки: приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (*.orj) (вставлені безпосередньо у Word). Рисунки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати. Рисунки повинні бути контрастними, чіткими, без розводів. Рисунки в статті повинні розташовуватися після посилань на них у тексті. Кожен рисунок супроводжується підписом – номер рисунка і його назва. Підпис починається з нового рядка, вирівнювання – по центру.

Посилання на літературу: повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті. Список літератури набирається шрифтом Times New Roman (12 кегль); інтервал між рядками 1,5 пт; текст набирається без переносів, на всю ширину сторінки.

Для посилань на літературні джерела інформації використовуються наступні формати:

Книги: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

Приклад:

1. А. Анго, Математика для электро- и радиоинженеров (Наука, Москва, 1965).

Журнали: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва журналу (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

Приклад:

2. И.И. Аргатов, Ю.А. Фалин, Трение и износ, 29 (2), 111 (2008).

Матеріали конференцій: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

Приклад:

3. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Съема Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень 2011» (ІнтерГрафіка, Полтава, 2011), с. 35.

Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом.

До рукопису додаються:

1. **Угода про передачу авторських прав.**
2. **Рекомендація** до друку одного з членів редакційної колегії журналу або перелік можливих рецензентів з їхньою адресою.
3. Бажано надати редколегії **експертний висновок:** висновок експертної комісії про можливість відкритої публікації даної роботи (для авторів з України і країн-республік колишнього ССРСР). За відсутністю експертного висновку всю відповідальність за можливість відкритої публікації поданої інформації несуть автори.
4. **Відомості про авторів:** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова та електронна адреси кожного з авторів. Слід вказати також адрес для листування.

Статті надсилаються за адресою:

Редакція журналу «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна

Домашня сторінка в мережі інтернет: <https://sites.google.com/site/visnikhimia>

E-mail: gen.sirenko@gmail.com, soltys86@gmail.com

Тел.: (0342)59-61-69, (096)8139353, (067)9567542.

ЗМІСТ

АГРОХІМІЯ ТА ҐРУНТОЗНАВСТВО

В.М. Світовий, І.Д. Жиляк. Ферум і манган у чорноземі опідзоленому та вирощеній на ньому пшениці озимій.....4

НЕОРґАНІЧНА ХІМІЯ

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, І.П. Яремій, Є.В. Бойко. Золь-гель-технологія у формуванні нанорозмірної структури шпінельних феритів (огляд).....8

ОРґАНІЧНА ХІМІЯ

О.М. Верста-Ядлош. Синтез солей 3,4-диметилхінолінію: 1. Методи одержання хінолінів (огляд).....16

Є.Р. Лучкевич, М.П. Матківський, І.В. Кравець, В.М. Луцишин. Чинники впливу на колористичну оцінку барвника Аніонного темно-коричневого 2С.....24

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

А.О. Красильнікова, С.О. Кондратов. Математичне моделювання адіабатного мононітрування толуену.....31

ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Т.Р. Татарчук, І.П. Яремій, І.Ю. Старко. Механізм утворення шпінельного $NiAl_2O_4$ внаслідок поверхневих взаємодій у системі $NiO - Al_2O_3$36

Т.Р. Татарчук, М.Р. Лясковська. Кристалохімічні параметри шпінельних твердих розчинів системи $ZnAl_2O_4 - CoAl_2O_4$42

А.О. Стецьків, В.В. Павлюк. Синтез і кристалічна структура $Tm_6Li_{0,56}Co_{11,44}Sn_{10}$47

ТОКСИКОЛОГІЧНА ХІМІЯ

О.Ю. Купчик. Визначення деяких важких металів у волоссі людини методом інверсійної вольтамперометрії.....51

ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк, І.В. Сулима. Кореляція протизносних та антифрикційних властивостей карбоволокнита з шорсткістю металевих суміжних поверхонь твердих тіл за надграничних та граничних питомих навантажень.....55

Н.І. Нагірна, В.І. Мандзюк. Електрохімічна інтеркаляція йонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал.....	69
---	----

ІСТОРІЯ ХІМІЇ

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, І.Ю. Старко. Хронологія відкриттів, пов'язаних із Гідрогеном. Частина 2. Відкриття XIX – XXI століть.....	82
Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, М.Р. Лясковська. Оксиген: хронологія історичних відкриттів. Частина 2. Дослідження кисню та сполук Оксигену у XIX – XXI століттях.....	97

ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

М.І. Мартинюк, Г.О. Сіренко, Л.Я. Бойко. Епоксидні смоли і композиційні матеріали на їх основі (огляд).....	115
---	-----

БУДОВА РЕЧОВИНИ

Stephen W. Hawking. Elementary Particles and the Forces of Nature.....	133
--	-----

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ	139
----------------------------------	-----

CONTENT

AGROCHEMISTRY AND PEDOLOGY

V.M. Svitovy, I.D. Zhylyak. Iron and Manganese in Soil and Winter Wheat.....	4
--	---

INORGANIC CHEMISTRY

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, I.P. Yaremiy, E.V. Boyko. Sol-Gel Technology in the Formation of Spinel Ferrite Nanosized Structure (Review).....	8
---	---

ORGANIC CHEMISTRY

O.M. Versta-Yadlosh. Synthesis 3,4-Dimethylguinolinum Salts: 1. Methods of Obtaining of Quinolines (Review).....	16
--	----

Ye.R. Luchkevych, M.P. Matkivsky, I.V. Kravets, V.M. Lutsyshyn. Factors Influencing Assessment of Colorful Dye Aniondark Brown 2R.....	24
--	----

CHEMICAL TECHNOLOGY

A.O. Krasynnikova, S.O. Kondratov. Mathematical Modeling of the Adiabatic Mononitration of Toluene.....	31
---	----

CHEMISTRY OF SOLID STATE

T.R. Tatarchuk, I.P. Yaremiy, I.Yu. Starko. The Mechanism of Spinel Formation NiAl ₂ O ₄ Due to Surface Interactions in the System NiO – Al ₂ O ₃	36
---	----

T.R. Tatarchuk, M.R. Lyaskovska. Crystalchemical Parameters of Spinel Solid Solutions in the ZnAl ₂ O ₄ – CoAl ₂ O ₄ System.....	42
--	----

A.O. Stetskiv, V.V. Pavlyuk. Synthesis and Crystal Structure of the Tm ₆ Li _{0.56} Co _{11.44} Sn ₁₀	47
---	----

TOXICOLOGICAL CHEMISTRY

O.Yu. Kupchyk. Determination of Some Heavy Metals in Human Hair by Stripping Voltamperometry.....	51
---	----

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACE OF SOLID STATE

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.B. Skladanyuk, I.V. Sulyma. Correlation of Antiwear and Antifriction Properties of Carbon Fiber with Roughness of Metal Counterfaces at Over Limit and Limit Specific Loads.....	55
---	----

N.I. Nagirna, V.I. Mandzyuk. Electrochemical Intercalation of Lithium Ions into Nanoporous Carbon Material.....69

HISTORY OF CHEMISTRY

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, I.Yu. Starko. Timeline of Discoveries Related to Hydrogen. Part 2. Discoveries of the XIX – XXI Centuries.....82

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, M.R. Lyaskovska. Oxygen: Chronology of Historical Discoveries. Part 2. Investigation of Oxygen and its Compounds in XIX – XXI Centuries.....97

POLYMER COMPOSITE MATERIALS

M.I. Martynyuk, H.O. Sirenko, L.Ya. Boyko. Epoxy Resins and Composite Materials based on them (Review).....115

STRUCTURE OF MATTER

Stephen W. Hawking. Elementary Particles and the Forces of Nature.....133

RULES FOR AUTHORS.....139

Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Наукове видання

ВІСНИК

**Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Серія Хімія. Випуск XVIII. 2014.**

Видається з 1995 р.

Адреса редакції:

Кафедра неорганічної та фізичної хімії
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна
Тел.: (0342)596169; (096)8139353; (067)9567542
E-mail: gen.sirenko@gmail.com, soltys86@gmail.com

Ministry of Education and Science of Ukraine
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

Scientific Publication

HERALD

**of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University
Series Chemistry. Number XVIII. 2014.**

Published since 1995

Editorial address:

Department Inorganic and Physical Chemistry
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine
Tel.: (0342)596169; (096)8139353; (067)9567542
E-mail: gen.sirenko@gmail.com, soltys86@gmail.com

Головний редактор: Сіренко Г.О.

Старший редактор: Головчак В.М.

Відповідальний редактор: Солтис Л.М.

Склад редакційної колегії затверджено Вченою Радою ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» (протокол № 5 від 28 травня 2013 року)

Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України.

Свідоцтво про державну реєстрацію серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007 р.

«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання

«Віснику Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» присвоєно Міжнародний стандартний номер серіальних видань ISSN 2310-1288 (Print).

Підписано до друку 25.12.2014 р. Формат 60×84. Папір офсетний. Гарнітура «Times New Roman». Умови. друк. арк. – 12,7. Обл. вид. арк. – 13,1. Запов. 50. Наклад 100 примір.

Видавець

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
76000, м. Івано-Франківськ, вул. С.Бандери, 1, тел. 0342.71.56.22

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи

ДК № 2718 від 12.12.2006.



800504