

ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО
УНІВЕРСИТЕТУ



Хімія
Випуск I

Івано-Франківськ
2001

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

ХІМІЯ

ВИПУСК I



Київ
Українська видавнича спілка
2001

ББК 541
В53

Вісник Прикарпатського університету ім. В. Стефаника. Серія "Хімія". – Київ: Українська видавнича спілка, 2001. - Вип. I.

У Віснику вміщені статті з питань неорганічної, органічної, фізичної, колоїдної, аналітичної хімії, хімії високомолекулярних сполук, корозії металів та хімічного опору матеріалів, хімічної технології і технології пластичних мас, композиційних матеріалів та методів дослідження в хімії, хімічної технології, а також огляди та рецензії. Вісник адресується науковцям, викладачам, аспірантам, студентам університетів.

The bulletin holds dealing with the questions of inorganic, organic, physical, colloidal and analytical chemistry, chemical technology, chemistry of plastics, corrosion of metals and chemical resistance of materials, technology of plastics, composite materials, analysis review of science, review of articles and monographs. For scientists, instructors, post-graduates, students.

Друкується за ухвалою Вченої ради Прикарпатського університету ім. Василя Стефаника.

Редакційна рада: д-р філол. н., проф. Грещук В. В. (голова ради), д-р філол. н., проф. Кононенко В. І., д-р іст. н., проф. Кугутяк М. В., д-р юрид. н., проф. Луць В. В., д-р філол. н., проф. Матвійшин В. І., д-р фіз.-мат. н., проф. Остафійчук Б. К., д-р пед. н., проф. Стуларик Б. М., д-р хім. н., проф. Фреїк Д. М., д-р тех. н., проф. Хабер М. В.

Редакційна колегія: д-р тех. н., проф. Хабер М. В. (головний редактор), д-р хім. н., проф. Лавренко В. О., д-р хім. н., проф. Лісняк С. С., д-р тех. н., проф. Мельник П. І., д-р фіз.-мат. н., проф. Остафійчук Б. К., д-р хім. н., проф. Пих З. Г., д-р тех. н., проф. Сіренко Г. О. (заст. гол. редактора), канд. хім. н., доц. Тарас Т. М. (відповід. секретар), д-р хім. н., проф. Фреїк Д. М., д-р хім. н., проф. Шийчук О. В.

Адреса редакційної колегії:

76000 Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201
Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника

Видається з 1995 р.

© Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника

Неорганічна хімія

**Анна Бітнєва, Семен Лісняк, Микола Матківський,
Степан Немий**

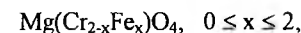
ШПІНЕЛІДИ В СИСТЕМІ: ОКСИД МАГНІЮ – СЕСКВІОКСИДИ ЗАЛІЗА І ХРОМУ, ЇХ КРИСТАЛОКВАЗІХІМІЯ ТА ПРОЦЕСИ ВІДНОВЛЕННЯ

Постановка завдання дослідження

У системі $MgO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ існують шпінеліди як стехіометричного, так і нестехіометричного складу. В роботах [4, с.698; 11, с.198; 13, с.183] експериментально доведена наявність шпінелідів у даній системі з відхиленням від стехіометрії як у бік дефіциту кисню, так і в бік його надлишку. Хромшпінеліди магнію є перспективними корозійностійкими, вогнетривкими матеріалами, каталізаторами; застосовуються як ферит-магнітні напівпровідники [2, с.77; 8, с.171; 9, с.13; 10, с.5]. У результаті їх відновлення утворюються металокерамічні композиції [12, с.141]. Розробка нових гнучких технологій вимагає глибоких сучасних наукових даних. Метою роботи є кристалоквазіхімічні дослідження шпінелідів системи $MgO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$, які проводяться вперше. На відміну від інших методів дослідження, кристалоквазіхімія дає принципово нові дані про механізм твердофазних взаємодій та фізико-хімічні властивості матеріалів на підставі визначення природи та концентрації точкових дефектів; вона дозволяє прогнозувати процеси та властивості сполук [1, с.150; 7, с.43].

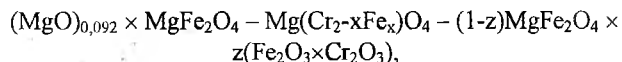
Результати досліджень

У системі оксид магнію та сесквіоксиди заліза і хрому за допомогою керамічної технології при 1250 – 1300°C одержані координаційні сполуки типу шпінелей:



які досліджувались пуллой-рентгенівським методом. Експериментально вивчалися процеси їх відновлення твердим вуглецем в атмосфері чадного газу. В умовах дослідів оксид магнію не відновлюється, тому ступінь відновлення визначався відносно кисню, який зв'язаний з залізом та хромом. Кількість кисню, що виходила з твердого металоксиду, визначалась за об'ємом

монооксиду вуглецю, який виділявся в результаті реакції. Установка дозволила безперервно контролювати ступінь відновлення як відношення кисню, який відійшов, до сумарного кисню заліза і хрому у вихідному металоксиді. Кристалоквазіхімічні дослідження проводились у всьому діапазоні хімічного складу:



де $0 \leq x \leq 2; 0 \leq z \leq 0,4$ (1)

На рис. 1 показана зміна параметра елементарної комірки – періоду ґратки a шпінелей – в залежності від хімічного складу. Ці дані свідчать про те, що параметр елементарної комірки залежить не тільки від хімічного складу, а також і від ступеня оберненості шпінелі (частка Me^{3+} в октаедричних позиціях). За хімічним складом параметр комірки збільшується, а при збільшенні оберненості параметр зменшується. З рис.1 видно, що до $x = 0,5$ превалує хімічний склад; в межах $0,5 \leq x \leq 1,5$ оберненість шпінелі впливає сильніше, а при $1,5 \leq x \leq 2,0$ визначним є ступінь оберненості. При сталому ступені оберненості $I = 0$ параметр змінювався б по лінії АВ, тобто тут впливав би тільки хімічний склад. Аналогічно при ступені оберненості $I = 1$ (лінія СД).

За рахунок зміни хімічного складу при переході $x = 0 \rightarrow x = 2$ параметр ґратки збільшується на 0,92 нм ($8,360 - 8,268 = 0,92$ нм); для $x = 1$ ця зміна складає 0,46нм. Перехід від нормальної структури до оберненої буде зменшувати параметр комірки на 0,66 нм, ($83,34 - 82,68 = 0,66$ нм). Враховуючи одночасну зміну хімічного складу x і оберненості I , одержимо рівняння для періоду ґратки a :

$$A(\text{нм}) = 83,34 + 0,46x - 0,66I$$

Пулюй-рентгенівська густина (рис. 1) змінюється не прямолінійно при прямопропорційній зміні хімічного складу. Це пояснюється зменшенням відносної концентрації магнію при зростанні x .

Таблиця 1. Фазові співвідношення продуктів відновлення

x	Fe	Fe_3C_4	Графіт	Шпінель	MgO
0,25	–	–	30,10	69,90	–
0,50	–	6,47	28,99	62,39	2,16
1,00	6,56	14,05	27,16	45,20	7,03
1,50	17,95	19,23	25,26	24,74	12,82
2,00	29,37	28,02	22,76	–	19,83

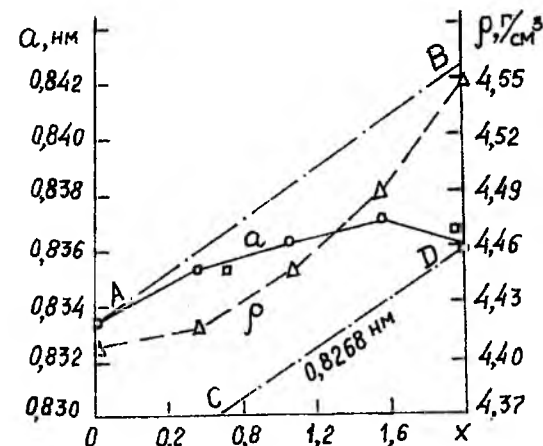


Рис. 1.Період ґратки та рентгенівська густина шпінелей $\text{Mg}(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$

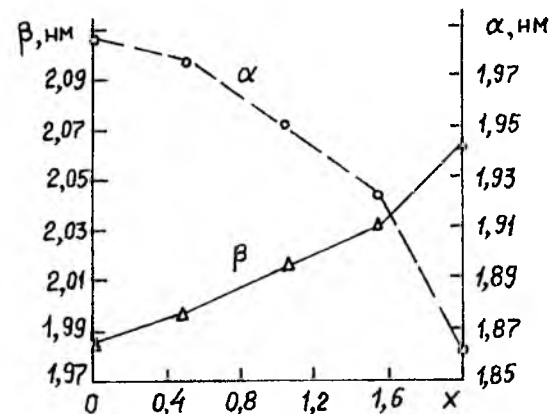


Рис.2. Іонно-атомні тетра- та октаедричні відстані шпінелей $\text{Mg}(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$.

За експериментально визначеному $a_{(нм)}$ та за хімічним складом знаходимо I , тобто розподіл катіонів по підгратках, який дозволяє обчислити міжатомні відстані [6, с.72] (рис. 2).

Тетраедрична відстань α зменшується, тому що відбувається заміщення тетраедричного магнію залізом, ступінь оберненості I зростає (рис. 3), аніонний параметр U зменшується. Одночасно перехід магнію в октаедричні позиції збільшує октаедричну відстань β . До $x = 1,5$ зростання параметра комірки пояснюється збільшенням октаедричної відстані, але при $x > 1,5$ визначальним є тетраедрична відстань.

Аніонний параметр обчислювався за рівнянням [6, с.72]:

$$U = \frac{\alpha}{a\sqrt{3}} + 0,25. \quad (2)$$

Період елементарної комірки шпінелі та відхилення аніонного параметра δ від ідеального дозволяють розрахувати міжатомні відстані:

$$\alpha = a\sqrt{3}(0,125 + \delta); \quad (3)$$

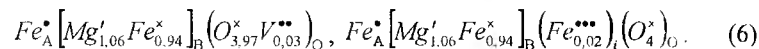
$$\beta = a\left(\frac{1}{16} + 3\delta^2 - \frac{\delta}{2}\right)^{1/2}. \quad (4)$$

Сумісний розв'язок цих рівнянь дає наступний вираз:

$$a_{(нм)} = 20,995\alpha + (58,182\beta^2 - 14,107\alpha^2)^{1/2}. \quad (5)$$

Відомо [3, с.279], що кут хімічного зв'язку в шпінелях у значній мірі визначає ферімагнітні властивості. На рис. 4 приведені результати розрахунків залежності кутів хімічного зв'язку ξ від хімічного складу хромшпінелідів (x). Встановлено, що при кімнатній температурі, починаючи з $x = 1,00$, шпінелі намагнічувались. При збільшенні x намагніченість посилювалась.

Ферит магнію, синтезований у роботі Паладіно [13, с.183] з надлишком металу, досліджувався кристалоквазіхімічним методом. Встановлено кристалоквазіхімічний склад шпінелей, природу і концентрацію дефектів. Тут одночасно можуть існувати шпінелі з аніонними вакансіями та з вкоріненим залізом (III):



Аналогічне явище спостерігалось і при відновленні вюститу твердим вуглецем [5, с.55] коли поряд з аніонними вакансіями мінімальної концентрації існували аніонні вакансії та вкорінене залізо.

3 наведених формул видно, що донорні рівні розташовані на енергетичному рівні октаедричного магнію, акцепторні – відповідно на кисневих вакансіях та на вкоріненому залізі (Fe^{***}). Хімічний склад нестехіометричного фериту магнію мало відрізняється від стехіометричного.

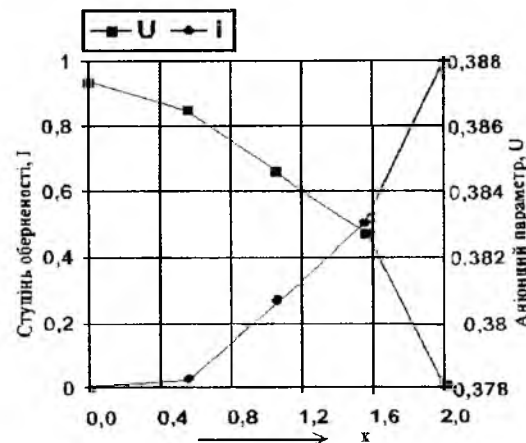
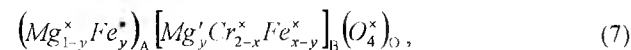


Рис.3. Аніонний параметр і ступінь густини шпінелей у системі: $Mg(Cr_{2-x}Fe_x)O_4$

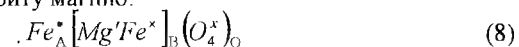
Тому кристалохімічні параметри цих феритів майже співпадають; пулюй-рентгенівська густина фериту з аніонними вакансіями дорівнює $4,48 \text{ г/см}^3$; з вкоріненим залізом – $4,52 \text{ г/см}^3$; порівняно з стехіометричним феритом ... $\rho = 4,55 \text{ г/см}^3$.

У системі стехіометричних ферит-хромітів кристалоквазіхімічний склад записується наступним чином:



де $y = I$, $I = y = 0$ (нормальна структура шпінелі).

При $x = 2$, $I = y = 1$ маємо повністю обернену структуру стехіометричного фериту магнію:



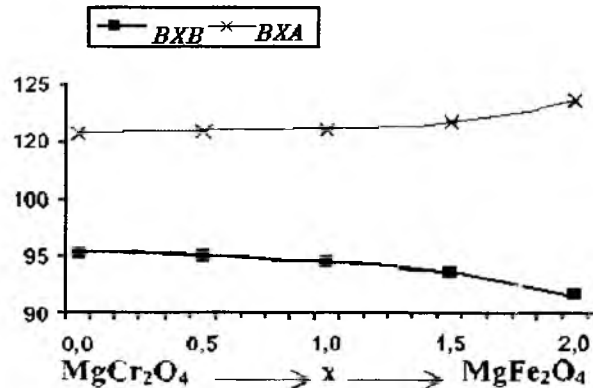


Рис.4. Кути хімічного зв'язку в шпінельних твердих розчинах: А-тетраедричний катіон; В-октаедричний катіон; Х-аніон.

У стехіометричних ферит-хромітах донорні рівні також знаходяться на октаедричному магнії, акцепторні (на відміну від нестехіометричного фериту) – на тетраедричному залізі.

Розглянута також кристалоквазіхімія шпінелей, синтезованих в роботі [11, с.198], де нестехіометрія відповідає надлишку кисню:

$$(1-z)MgFe_2O_4 \times z(Fe_2O_3 \times Cr_2O_3), \quad (9)$$

де $0 \leq z \leq 0,4$.

При $z = 0,4$ шпінель досить сильно відрізняється від стехіометричної. Ступінь нестехіометрії як відношення Me_2O_3/MeO дорівнює 1,67.

Тут можливі три варіанти кристалоквазіхімічного складу: катіонні вакансії в тетра- або в октаедричних позиціях, вкорінені кисень. Відповідно формули записуються так:

$$(Fe_{0,89}^* V_{0,11}^{\prime\prime})_A [Fe_{0,89}^* Mg_{0,67}^* Cr_{0,44}^*]_B (O_4)_O; \quad (10)$$

$$Fe_A^* [Fe_{0,78}^* Mg_{0,67}^* Cr_{0,44}^* V_{0,11}^{\prime\prime}]_B (O_4)_O; \quad (11)$$

$$Fe_A^* [Fe_{0,84}^* Mg_{0,70}^* Cr_{0,46}^*]_B (O_{0,15}^{\prime\prime})_I (O_4)_O. \quad (12)$$

Тут донорні рівні відповідають катіонним вакансіям V_A^* і V_B^* , а також вкоріненому кисню $O_I^{\prime\prime}$, акцепторні у всіх трьох випадках належать тетраедричному залізу. Варіант вкоріненого кисню не узгоджується з пуллой-рентгенівськими даними; експериментальний параметр елементарної комірки шпінелі дорівнює 83,30 нм, тоді як розрахований – 83,08 нм. Варіанти катіонних вакансій дають розрахований період ґратки в обох випадках однаковий – у 83,36 нм – добра узгодженість з експериментом.

Таким чином, пуллой-рентгенівський метод тут не дає однозначної відповіді. Враховуючи дані роботи Яріана та співавторів [14, с.1199], в якій вивчалися тверді розчини нормальної шпінелі $FeCr_2O_4$ і повністю оберненої $FeFe_2O_4$, встановлено, що магнетит до певної концентрації хроміту стабілізує обернену шпінель, і навпаки, - хроміт до певної концентрації магніститу стабілізує нормальну шпінель.

За даними цих авторів для нестехіометричних шпінелей з надлишком кисню при однаковій концентрації катіонних вакансій з нашим зразком і такому співвідношенні Fe^{3+} до Cr^{3+} ступінь оберненості по моделі тетраедричних катіонних вакансій дорівнює 0,67; а по моделі октаедричних катіонних вакансій дорівнює одиниці.

Таким чином, нами однозначно встановлено кристалоквазіхімічний склад шпінелі:

$$0,6MgFe_2O_4 \times 0,4(Fe_2O_3 \times Cr_2O_3);$$

$$Fe_A^* [Fe_{0,78}^* Mg_{0,67}^* Cr_{0,44}^* V_{0,11}^{\prime\prime}]_B (O_4)_O. \quad (13)$$

Кристалохімічні параметри її: $\alpha = 1,858$; $\beta = 2,054$; $U = 0,3787$; кути хімічного зв'язку – $123,8^\circ$ та $91,8^\circ$ відповідно. Занижений параметр елементарної комірки пояснюється наявністю катіонних вакансій, пуллой-рентгенівська густина $\rho = 4,65 \frac{g}{cm^3}$, зв'язана з пониженою концентрацією магнію.

Результати досліджень по відновленню шпінелідів приведені на рис. 5 (γ - ступінь відновлення Fe і Cr, τ - час від початку досліду). Встановлено, що хроміт магнію $MgCr_2O_4$ в цих умовах не відновлюється, а ферит $MgFe_2O_4$ відновлюється миттєво. Розподіл катіонів записується наступним чином:

$$Mg(Fe_{0,5}Cr_{1,5})O_4 \rightarrow (Mg_{0,95}^* Fe_{0,05}^*)_A [Cr_{1,5}^* Fe_{0,45}^* Mg_{0,05}^*]_B; \quad (14)$$

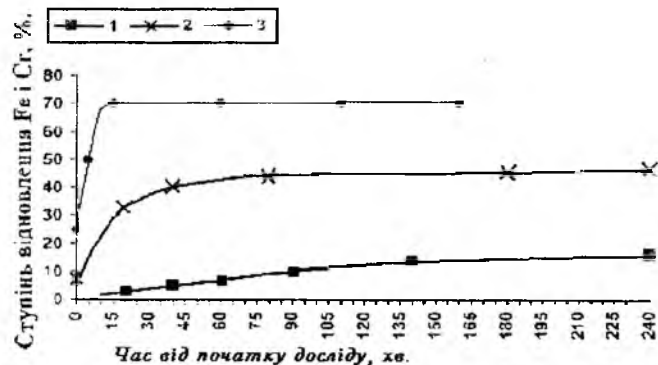
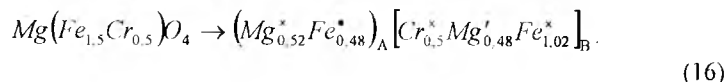
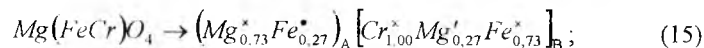


Рис. 5. Відновлення синтетичних хромшпінелідів магнію графітом при 1100°C в атмосфері монооксиду вуглецю: 1 - $Mg(Fe_{0,5}Cr_{1,5})O_4$ (14); 2 - $Mg(FeCr)O_4$ (15); 3 - $Mg(Fe_{1,5}Cr_{0,5})O_4$ (16)

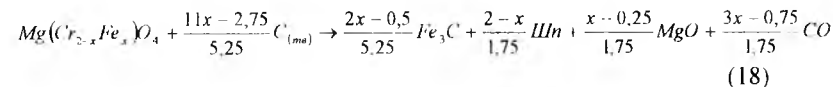
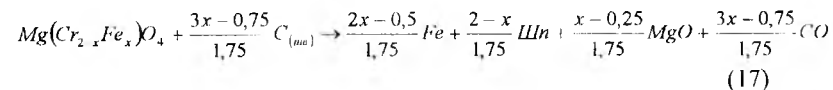


Процес відновлення починається взаємодією вуглецю з киснем шпінелі; при цьому утворюються кисневі вакансії, які є донорами електронів $V_O^{\bullet} \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2e'$. У першу чергу відновлюється тетраедричне залізо $Fe_A^3 + e' \rightarrow Fe_A^2$, потім відбувається паралельне відновлення тетраедричного та октаедричного заліза в еквівалентних кількостях з утворенням антиструктури $V_A^* [V_B^*]_B (V_4^{\bullet\bullet})_O$, яка анігілює. У випадку, коли концентрація Fe_A^3 недостатня, відбувається відновлення октаедричного заліза Fe_B^3 з паралельним виділенням фази оксиду магнію. В умовах експерименту залізо повністю не відновлюється і залишається в шпінелі складу $Mg(Cr_{1,75}Fe_{0,25})O_4$, яка не відновлюється.

Хімічний склад шпінелі визначався за ступенем відновлення та за періодом елементарної комірки шпінелі продуктів реакції, який був сталим і дорівнював $83,43 \pm 0,03$ нм. Штрихові лінії на рис. 5 відповідають повному відновленню заліза (25; 50; 75 %) до

металічного і до цементину. На підставі пуллой-рентгенівських даних та за ступенем відновлення розраховані фазові співвідношення продуктів відновлення (в % по масі), які, на нашу думку, заслуговують на увагу з метою дослідження їх як композиційних металокерамічних порошоків. Ці дані наведені в табл.

Рівняння реакцій на Fe_3C записуються так:



У рівняннях (17) і (18) Шпн відповідає шпінелі продуктів відновлення $Mg(Cr_{1,75}Fe_{0,25})O_4$.

Висновки

1. У роботі виконано кристалоквазіхімічне дослідження стехіометричних та нестехіометричних шпінелей в системі оксид магнію – сесквіоксиди заліза і хрому. Встановлено, що нестехіометричний ферит магнію $Mg_{1,092}Fe_{2,092}O_{4,092}$ може існувати одночасно як шпінель з аніонними вакансіями, так і з вкоріненим Fe^{3+} . Розрахована концентрація точкових дефектів.

2. Синтезовано стехіометричні ферит-хроміти магнію; проведено їх рентгенівське дослідження, експериментально вивчалось їх відновлення. Визначені кристалохімічні параметри: період елементарної комірки, міжатомні відстані, аніонний параметр, кути хімічного зв'язку. Виведено рівняння параметру елементарної комірки як функція хімічного складу шпінелей та ступеня оберненості. Кристалоквазіхімічним методом встановлена природа донорних та акцепторних рівнів. Розглянуто механізм їх відновлення. Процес відбувається через утворення антиструктури та їх анігіляцію.

3. На підставі пуллой-рентгенівських даних та за ступенем відновлення хромшпінелідів розраховано фазовий кількісний склад продуктів відновлення, які рекомендуються для дослідження як металокерамічних композицій.

4. Показано, що в нестехіометричних ферит-хромітах з надлишком кисню шпінелі є носіями октаедричних катіонних вакансій, які є донорами, а тетраедричне залізо Fe_A^3 – акцепторами. Ступінь оберненості цих шпінелей дорівнює одиниці.

5. Результати роботи можуть бути використані для вдосконалення існуючих технологій та розробки нових процесів одержання корозійностійких вогнетривких матеріалів, феритів і каталізаторів, металокерамічних композицій. Наведені в роботі дані необхідні для встановлення та прогнозування фізико-хімічних властивостей цих матеріалів.

1. Адаменко О.М, Лісняк С.С., Немий С.М. – Кристаллоквазіхімічні дослідження природних хромшпінелідів та їх перетворення при нагріванні. // Доповіді НАН України. – 1999. – №5. – С.150.
2. Адаменко О.М, Лісняк С.С., Немий С.М. Дослідження каталітичних властивостей нікелевого фериту. // Екотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – №5. – С.77.
3. Белов К.П., Третьяков Ю.Д., Гордеев И.В. и др. Магнитные полупроводники – халькогенидные шпинели. - М.: Изд-во МГУ. – 1981. – с.279.
4. ИК-спектроскопическое исследование ферритообразования в системе $MgO - Fe_2O_3$ / Л.А. Жарова, Л.В. Рувльевич, В.К. Чернов, В.Е. Волков // Неорганические материалы. – 1995. – Т.31. – №5. – С.698.
5. Квазіструктурні дослідження природи точкових дефектів у системі залізо-кисень в процесах відновлення. С.С. Лісняк, П.Д. Романко, В.О. Кошубийський, І.П. Яремій // Фізика і хімія твердого тіла – Івано-Франківськ: Прикарпат. ун-т ім. В.Стефаника, – 2000. – Т.1. – №1. – С.55.
6. Лісняк С.С. Кристаллоквазіхімічний механізм високо-температурних превращений на шпинелідных соединениях: Дис-серт. на хім. наук в формі научн. докл. – 1993. – Львов: Университет им. И. Франко. – с.72.
7. Лісняк С.С., Немий С.М., Романко П.Д. Кристаллоквазіхімічні дослідження природи шпінелідних дефектів – вакансій // Вопросы химии и химической технологии. – 2000. – №1. – С.49.
8. Миабуна Ж., Самуйлова О.К., Ягодковский В.Д. Взаимодействие кислорода с ферритообразующими катализаторами состава $xMgO \times yFe_2O_3$ // ЖФХ. – 1990. – Т.64. – №1. – С.171.
9. О некоторых свойствах материалов системы $MgCr_2O_4 - MgAl_2O_3$ / В.Н. Титов, В.А. Рябин, Н.Ф. Селивестров и др. // Огнеупоры. – 1988. – №3. – С.13.
10. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Ферриты (строение, свойства, технология). – Л.: Энергия. – 1968. – с.5.
11. Сирота Н.Н., Щербачевич В.Е. Исследование структуры и фазового состава системы $NiO, MgO, Fe_2O_3, Cr_2O_3$ // Сб. Ферриты. – Минск: Наука и техника, – 1968. – С.198.

12. Algie S.H., Rankin W.J., Finn C.W. Some Aspects of the Kinetics of Reduction of Chromite with Carbon // Iron and Steel Inst. Jap. – 1984. – Vol. 24. – N 2. – P.141.
13. Paladino A.E. J. Am. Ceram. Soc. – 1960. – Т.43. – N 4. – P.183.
14. Yearian H.I., Kortright I.M., Langeheim R.H. // J. Chem. Phys. – 1954. – Vol. 22. – P. 1199.

Bitneva A.V., Lisnyak S.S., Matkivsky M.P., Nemyi S.M. Spinelidy in the system: manganese oxide – seskveoxides of iron and chromine, their crystalquasichemistry and processes of reduction. The object of investigation of this scientific work is such kind of chemical compounds as spinelides with the help of crystalquasichemical method, which was proposed in 1998 at the All-Ukrainian conference by Professor Lisnyak S.

It is determined quasistructural composition of stoichiometrical and nonstoichiometrical materials – spinel, chromospinel, which gives fundamentally new information about the physical-chemical characteristics of compounds (electrical, magnetic, optical, reactionary ability, catalic activity etc.)

It is elaborated quasistructural transformation mechanism of spinelides at heating in gaseous mediums, which is realized by formation and annihilation of antustructure. It is determined the character and concentration of point defects.

Fig.5, Tabl.1, Litr.14

Михайло Хома, Світлана Телько, Алла Максимюк, Софія Крицун

СИНТЕЗ ТА НАУКОВЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІЗАТОРА НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА

Актуальність проблеми

У процесі виробництва тетрахлориду кремнію шляхом хлорування феросиліцію поряд з основним продуктом одержують тверді хлориди заліза й алюмінію, просочені важкокиплячими хлоридами кремнію і титану (гексахлордисилоксан, гексахлорсилан, $TiCl_4$), яких важко позбутися. В [1, с.31] показана можливість одержання на їх основі через гідроліз ефективного реагента-коагулятора для очистки води та промислових стоків від зависів.

Іншим шляхом їх використання може бути переробка в дисперсні матеріали, що придатні для використання в хімічній та деяких інших галузях промисловості.

У відповідності до вимог державного стандарту [6] в феросиліції марки ФС-90 вміст основної речовини - кремнію - становить 89 – 90 %, решта припадає на залізо, алюміній та мікродомішки інших металів (Ti, V, Mo, Ca, Mn). Хлоруванням при температурах 1300 – 1400 К всі вони переводяться в розчинні хлориди. Крім процесу низькотемпературного гідролізу вказаних хлоридів з одержанням гідроксидів, нами досліджена можливість окислення і гідролізу цих продуктів в умовах пірогенного процесу з використанням воднево-повітряного полум'я.

Експериментальна установка синтезу

Основною ланкою установки для синтезу [7, с.140] є сублиматор шнекового типу, який скомпонований в технологічну лінію, що включає реактор з пальниковим пристроєм, систему вловлювання дисперсних продуктів та поглинання шкідливих газів. Шнек обертається в обоймі з нержавіючої сталі, під якою є трубка з підведеним воднем, що згорає при виході через дрібні отвори, розміщені по твірній. Тверді хлориди, що завантажені в бункер об'ємом 10 л, переміщуючись шнеком, сублимуються і потоком сухого гарячого повітря спрямовуються в полум'я.

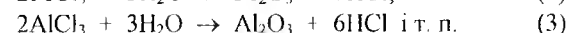
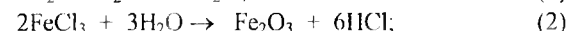
Лінія транспортуючого повітря після витратоміра закладена під термоізоляцію обойми шнека, завдяки чому досягається температура, що запобігає зворотному процесу конденсації хлоридів на ділянці від сублиматора до спалюючого пристрою. З цих же

міркувань конструктивно сублиматор розташований у безпосередній близькості від реактора.

Для забезпечення тривалої роботи дослідної установки існує можливість додаткового завантаження бункера твердими хлоридами без значних газовиділень. Реактор та розташований над ним пальниковий пристрій можуть працювати автономно як у відсутності подачі парів хлоридів, так і під навантаженням при потрібних співвідношеннях водень-повітря.

Експериментальна частина

1. Гідроліз у полум'ї протікає за схемою:



Золь оксидів, що утворюється, швидко коагулює і легко відділяється від газових продуктів реакції. Одержаний дисперсний продукт містить значну кількість адсорбованих продуктів кислотного характеру і залежно від призначення потребує додаткової очистки.

Змінюючи величину подачі транспортуючого повітря з 0,5 до 4,0 м³/год., можна збільшити відповідно дисперсність одержуваного складного оксиду. При мінімальній витраті повітря питома поверхня оксиду, яка визначена за БЕТ, становила 12–15 м²/г, а при максимальній - до 36–40 м²/г.

Використання водню в якості горючого газу дає змогу досягти температури в полум'ї понад 1400 – 1500 К, що забезпечує достатню швидкість реакцій та повноту хімічних перетворень. Відновне середовище, очевидно, сприяє також тому, що процеси гідролізу хлоридів значно переважають над процесами окислення. Результати досліджень підтверджують протікання цих процесів через утворення відповідних гідроксидів з подальшим зневодненням, а велике термічне навантаження спричиняє утворення, крім Fe_2O_3 , також FeO (Fe_3O_4) та нестехіометричних сполук. Повною мірою це стосується оксидів алюмінію, титану і т.д.

Особливістю цього методу є те, що приведені процеси протікають паралельно, створюючи умови для формування відповідної структури складного оксиду, значною мірою невпорядкованої. Можна очікувати, що такі препарати повинні бути особливо каталітично активними.

Вміст хлористого водню (~ 0,3 - 0,5 %) спричиняє кислий характер продукту, тому показник рН для 4 % - вої водної суспензії не перевищує 1,6 - 1,9.

Шляхом наступної десорбції при прожарюванні в атмосфері зволоженого повітря можна не тільки практично повністю позбутися наявного хлору, але й досягти певної впорядкованості структури поверхні дисперсного оксиду, її гідратно-гідроксильного покриття [2, с. 745].

2. Така обробка дуже важлива при використанні оксиду в якості пігменту чи активного наповнювача або загущувача полімерних композицій, де присутність хлору може тільки зашкодити.

3. Каталітична активність продукту вивчалась у процесах олігомеризації та епоксидування ненасичених сполук у вуглеводневій фракції C_5 - побічному продукті піролізу дизельного пального - при виробництві етилену і пропілену на Калузькому ВАТ "Оріана".

Взятий для дослідження зразок вуглеводнів фракції C_5 характеризувався такими показниками: густина - 750 кг/м^3 , бромне число $260 \text{ г Br}_2/100 \text{ г}$ вуглеводнів, вміст ненасичених сполук - до 65 %, серед яких основну масу складають дієнові вуглеводні: ізопрен - 37,6 %, циклопентадієн - 18,8 %, пентадієн-1,3 до 9,0 %.

Судячи з хімічного складу продуктів, олігомеризацію можна здійснити шляхом термічної обробки під тиском при температурах вище 400 K , причому тривалість процесу за цих умов сягатиме до двох діб³. Навіть в умовах інертності атмосфери за цей час смола може набувати небажаного забарвлення. Аналогічна тенденція спостерігається в процесах епоксидування.

Застосування пероксидів та гідрпероксидів дозволяє не тільки певнено проводити ці процеси, але й скоротити їх тривалість до шести і менше годин [4, с. 123].

4. Попередньо досліджено термічну стабільність традиційно використовуюваного в промисловості гідроксиду трет-бутилу (ГПТБ) в присутності синтезованого складного оксиду. Встановлено, що при температурах до 363 K протягом 3 год. розпаду ГПТБ фактично не спостерігається. Отже, в даному випадку дисперсний оксид відіграє стабілізуючу роль. Це дає підстави не враховувати стадію термічного розпаду ГПТБ в механізмах хімічних процесів за даних умов, вважаючи, що ініціювання відбувається, головним чином, під впливом окисної дії гетерогенно-каталітичного комплексу на основі Fe_3O_4 .

5. Сьогодні прийнято вважати, що найбільш активними каталізаторами процесів епоксидування ненасичених вуглеводнів є

сполуки молібдену. З цих міркувань, крім описаної каталітичної системи, використали зразки синтезованого оксиду з нанесеними на його поверхню парамолібдату амонію $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ у співвідношенні оксид-парамолібдат 3:1. Зрозуміло, що за певних умов парамолібдат легко переходить в оксид MoO_3 .

6. Процеси олігомеризації та епоксидування проводились у лабораторному реакторі об'ємом 1 л з обігрівом і механічною мішалкою, при цьому для першого синтезу була визначена кількість виділених газів з метою врахування їх у балансі.

Основними методами аналізу були: титриметричний (визначення подвійних зв'язків - бромне число, активний кисень, епоксидне та йодне число), хроматографічний (визначення хімічного складу фракції та вуглеводнів), ІЧ-спектральний.

В ІЧ-спектрах, записаних на спектромері UR-20, фіксуються смуги поглинання ($986, 905 \text{ см}^{-1}$ та ін.), що можна віднести до деформаційних коливань зв'язків $\delta(\text{CH})$ та $\delta(\text{CH}_2)$ в алкенах. Відсутність ідентичних піків у спектрах аналізованих зразків нафтополімерних смол (НПС) - свідчення здійсненого процесу олігомеризації.

Одержаний олігомеризат має такі характеристики: густина - 912 кг/м^3 , молекулярна маса - 150, вміст ненасичених сполук - 80 - 90 % мас., бромне число ~ $160 \text{ г Br}_2/100 \text{ г}$, колір змінюється з 0,3 до майже $80 \text{ мг I}_2/100 \text{ г}$.

Розділення олігомеризату і непрореагованих насичених вуглеводнів здійснюється легко.

Гетерогенний каталізатор також легко відділити фільтрацією. Єдиним питанням залишається відмивка продукту від третинного бутілового спирту, що утворюється при розпаді ГПТБ. У лабораторних умовах здійснювали двократну відмивку водою з наступним розділенням на дистильній лінії, при цьому помітних втрат епоксиду не спостерігалось.

Зауважено, що попередня термічна чи ініційована олігомеризація сприяє динаміці та селективності наступних стадій епоксидування. На нашу думку, більша швидкість епоксидування олігомеризату в порівнянні із вихідною фракцією C_5 пов'язана з більшою однорідністю димеризованого продукту. При всій подібності властивостей алкенів присутніх у фракції C_5 , певна відмінність у поведінці все-таки зберігається.

Концентрація каталізатора оксид - парамолібдат (0,1 % від взятої сировини) в принципі є достатньою, однак для надійності результатів використовували концентрації у два рази вищі.

Масове співвідношення вуглеводні-гідрпероксид (3:1) вибрано, виходячи із потрібного мольного співвідношення: наявні

подвійні зв'язки - активний кисень для досягнення максимального вмісту епоксидів.

Протягом першої години конверсія (за ГПТБ) перевищила 32 % при селективності до 50 %, однак тривалість процесу в усіх синтезах становила не менше 2 год. Дані, одержані для процесу епоксидування димеризату на основі вуглеводнів фракції C_5 , наведені в табл. 1.

Як видно з табл. 1, основними факторами впливу на хід гетерогенно-каталітичного процесу і на вихід епоксиду є температура, час та співвідношення реагентів. Ці фактори піддаються оптимізації шляхом математичного моделювання [5, с.387].

Очевидним є також той факт, що на відміну від процесів епоксидування за участю перкислот чи інших пероксидів, здатних утворювати кисле середовище, яке може сприяти розпаду нестабільних епоксидів (більш 10 %) навіть при оптимальних температурах (300 К), використана каталітична система практично позбавлена цього недоліку і дозволяє працювати при значно вищих температурах (353 ± 10 К), забезпечуючи таким чином вищі швидкості реакцій, що важливо в умовах промислового виробництва.

Таблиця 1

Конверсія гідрпероксиду і вихід епоксидованих продуктів у процесі обробки димеризату фракції C_5

Умови процесу			Одержані результати		
Температура, К	Час, хв.	Співвіднош. димеризат: ГПТБ	Конверсія ГПТБ, %	Селективність, %	Вихід епоксиду, %
Каталізатор Fe_3O_4 , модифікований іншими оксидами					
343	120	3 : 1	46,25	59,42	32,57
Бінарний каталізатор $Fe_3O_4 + (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (3 : 1)					
343	120	3 : 1	58,00	80,79	36,90
353	180	3 : 1	60,52	90,50	50,20
373	180	3 : 1	70,80	75,12	49,64

В цих процесах, на відміну від більшості процесів полімеризації, можна використати не тільки чисті пероксиди, але й дешевші технічні продукти типу пероксину та пероксимону, що являють собою суміші декількох пероксидів.

Зроблено спробу олігомеризації вуглеводнів фракції C_5 в присутності синтезованого оксиду в органічному розчиннику, досягнута швидкість процесу при температурі 383 К майже така, як за відсутності каталізатора при 500 К.

Ще вагоміші результати були одержані з використанням безпосередньо твердих хлоридів ($FeCl_3 + AlCl_3$) як побічного продукту виробництва чотиріхлористого кремнію (ЧХК). З літератури відоме ефективне застосування для таких цілей аквакомплексу на основі $AlCl_3$.

Брали з процесу "сухі" хлориди і поміщали в середовище розчинника для уникнення впливу атмосферної вологи. В якості розчинників використовували чотиріхлористий вуглець або перхлоретилен виробництва ВАТ "Оріана" (для цього підходять і інші неполярні розчинники, наприклад, бензол чи толуол). Дані, одержані при концентрації каталізатора 3 % мас., наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Залежність виходу і властивостей НПС від температури і часу олігомеризації фракції C_5

Умови процесу		Одержані результати		
Температура, К	Час, год.	Вихід НПС, %	Густина, kg/m^3	Бром. число, г $Br_2/100$ г
343	1,5	23,5	910	158
353	3,0	35,6	923	142
373	4,0	49,9	940	129

Зробити однозначний висновок відносно різниці у механізмі протікання процесу на підставі цих даних неможливо, оскільки мізерні кількості води у розчинниках присутні, а в вуглеводневій сировині її вміст може сягати до 1 %, тому не виключено, що саме вода ініціює роботу каталізатора.

Кінетичні залежності виходу синтетичної нафтополімерної смоли від часу олігомеризації для досліджуваного каталізатора і чистих $AlCl_3$ та $FeCl_3$ мають однаковий характер (рис. 1). Як видно з рис. 1, висока швидкість на початковому етапі процесу поступово спадає, в результаті чого досягнення максимального виходу сильно затягується у часі. Найбільш цікавим було те, що активність даної суміші виявилась дещо вищою від активності найактивнішого компонента ($AlCl_3$), при чому стабільність умов при різних синтезах було максимально забезпечено.

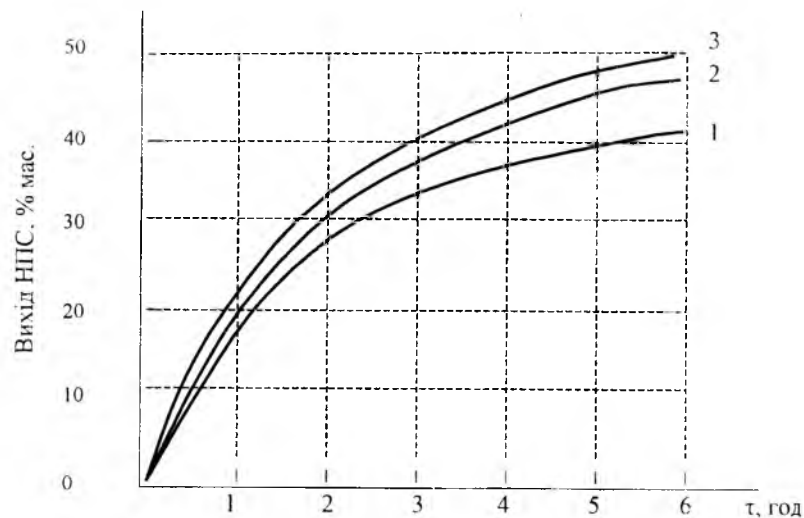


Рис. 1. Вплив часу олігомеризації на вихід НПС при $T=373$ К,
 $C_{кат.} = 3,0$ % мас.:
 1 – $FeCl_3$; 2 – $AlCl_3$; 3 – $FeCl_3 + AlCl_3$ (дослідний зразок)

Висновки

1. Тверді хлориди виробництва ЧХК і продукти їх полум'яного гідролізу мають каталітичну активність у процесах олігомеризації та епоксидування вуглеводневої фракції C_5 . Це явище можна використати з метою одержання синтетичних нафтополімерних смол високої якості.

2. Враховуючи значні обсяги побічних продуктів олефінового виробництва, існує можливість організації на ВАТ "Оріана" (наприклад, в цеху аеросилу) виробництва каталізатора на основі відходів хлоридів заліза і алюмінію з метою використання його в процесі синтезу НПС.

1. Данилюк О.М., Хома М.І. Дослідження процесу гідролізу твердих хлоридів-побічного продукту виробництва ЧХК // Тези доп. наук. конф. Прикарпат. ун-ту. - Івано-Франківськ: Вид-во Прикарпат. ун-ту. - 2000.-С. 31.

2. Дослідження структурних змін частинок кремнезему в процесі дегідратації і хемосорбції / В.М. Огенко, О.О. Чуйко та ін. // Теорет. і експ. хімія. - 1985.- Т.4. - № 6.-С. 745.
3. Думський Ю.В. Нафтополімерні смоли. М.: Хімія, 1988.- С. 234.
4. Мокрий Є.М., Нікулишин І.Є., Дзіняк Б.О. Побічні продукти виробництва нафтополімерних смол та їх практичне застосування // Тез. доп. наук. конф. "Стан і перспективи розвитку нафтопереробки і нафтохімії в Україні". - Львів, 1994. - С. 123.
5. Піх З.Г., Чайківський Т.В. Математичний опис складних хімічних реакцій // Збірник праць Академії наук техпол. кібернетики України. - 1995. - Т.6. - С. 387.
6. Феросиліцій марки ФС-90, (ГОСТ 1415-78).
7. Хома М.І., Хабер М.В. Особливості синтезу світлочутливого діоксиду титану і систем на його основі // Вісник Прикарпат. ун-ту. 1999.-№ 2. - С. 140.

Хома М.І., Telko S.B., Maksimjuk A.R., Kritsun S.B. Synthesis and scientific research by catalyst on ferric oxide. In the process of chlorination of ferrosilicium, besides silicon tetrachloide are also received solid chlorides, mainly iron chloride and aluminum chloride.

Their possibility of the production of high active pigment fillers and catalysts has been investigated.

Fig. 1, Tabl. 2, Litr. 7

Світлана Аврамчук

ТЕХНОЛОГІЯ, СТРУКТУРА, СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ РОЗПИЛЕНИХ ПОРОШКІВ СПЛАВІВ Ni-Mn ДЛЯ СИНТЕЗУ АЛМАЗІВ

Актуальність теми досліджень

Ефективність технологій виробництва синтетичних алмазів визначається їх економічною доцільністю та технологічною довершеностю, які залежать від багатьох факторів у ланцюгу технологічного процесу. Одним з головних є ефективність застосування вихідних матеріалів – графіту та металу-розчинника, які повинні забезпечити максимальну ступінь перетворення графіту в алмаз, вихід алмазів, їх механічну міцність тощо. При цьому технологія виробництва повинна забезпечувати отримання алмазів потрібної якості та необхідного розподілу їх за розмірами.

Поліпшити технологічний процес виробництва алмазів можна за рахунок цілеспрямованого впливу на процес синтезу шляхом керування кількістю центрів кристалізації алмазів та швидкістю росту їх кристалів. Змінюючи параметри процесу синтезу алмазів (тиск і температуру) та співвідношення і фракційного складу вихідних компонентів реакційної суміші (графіт – метал-розчинник), можна впливати на зародкоутворення та ріст кристалів. Але, як свідчать відомі експериментальні дані, на процес синтезу та властивості отримуваних кристалів алмазу поруч із згаданими факторами значний вплив мають структура та склад металу-розчинника відносно вмісту вуглецю і присутні в ньому домішки. Максимальну ступінь перетворення графіту в алмаз потрібної якості можна забезпечити лише в тому випадку, коли застосовані порошки металу-розчинника будуть мати відповідні геометричні розміри, структуру та стан поверхні і мінімальний вміст домішок.

Відома технологія приготування металу-розчинника системи Ni-Mn у промисловому виробництві, що заснована на точінні попередньо виплавленого в форму зливка та подальшому подрібненні стружки, не забезпечує необхідного комплексу властивостей алмазів. Це пов'язано з тим, що частинки порошку мають велику неоднорідність за структурою та хімічним складом – в результаті неконтрольованого розчинення домішок у процесі приготування та твердіння зливка сплаву Ni-Mn. Крім того, відома технологія визначається великою трудомісткістю та низьким виходом кінцевого продукту.

Все це свідчить про те, що оптимізувати процес синтезу алмазів можна з використанням порошків сплаву Ni-Mn однорідних за структурою та хімічним складом, для чого потрібно розробити відповідну технологію їх отримання. Вирішити таке завдання можна при застосуванні в процесі отримання порошків методу надшвидкісного твердіння розплаву, який забезпечує не тільки отримання порошків з необхідними параметрами, але й значно розширює можливості рафінування сплаву за рахунок великої швидкості охолодження, яка має місце в цьому методі.

Метою роботи є розробка технології отримання порошків сплавів Ni-Mn із застосуванням надшвидкісного твердіння розплаву, які забезпечать поліпшення технічних показників процесу синтезу алмазу за рахунок цілеспрямованого керування структурою, фазовим та хімічним складом порошків сплаву.

З метою правильного розуміння процесів, що мають місце при плавленні та твердінні сплавів, вивчення їх фазового складу та прогнозування активності в процесах утворення алмазів на основі літературних даних розглянуто діаграму стану рівноваги бінарних систем Ni-Mn, Ni-C та Mn-C, а також потрібної системи Ni-Mn-C за умов атмосферного тиску та тиску, що відповідає області стабільності алмазу.

Вивчення впливу тиску на рівновагу розплаву з графітом, алмазом та карбідом Mn_7C_3 в системі Mn-C свідчить про те, що тиск стабілізує рівновагу розплаву з карбідом Mn_7C_3 та алмазом. В умовах синтезу алмазів карбід Mn_7C_3 плавиться конгруентно і рівновага $p - Mn_7C_3 - Стр$ описується евтектичною діаграмою стану.

Детально розглянуто систему Ni-Mn-C в умовах атмосферного тиску та при $P=6$ ГПа. Виникнення карбіду Mn_7C_3 залежить від умов твердіння розплаву, коли його кількість збільшується при підвищенні швидкості твердіння, при цьому за всіх умов у карбіді розчиняється біля 1,3 ат. % нікелю. Під тиском карбід Mn_7C_3 стає більш стійким і збагачується вуглецем до стехіометричного співвідношення, а вміст нікелю підвищується до 2,2 ат. %.

Проаналізовано роботи, які висвітлюють роль металів-розчинників у процесах утворення зародків та росту кристалів алмазу, що дозволяє правильно зрозуміти механізм синтезу та розробити методи цілеспрямованої дії на цей процес шляхом надання сплаву потрібних характеристик.

Розглянуто вплив структури, фазового складу сплаву Ni-Mn та вмісту в ньому домішок на процес синтезу алмазів. Наявність крупних карбідів, деяких домішок та неоднорідність сплаву негативно впливають на зародкоутворення та ріст кристалів алмазу. Збільшення вуглецю приводить до зростання центрів кристалізації

алмазів та зменшення кількості алмазів крупної фракції, не змінюючи швидкості перетворення системи "графіт-алмаз".

Наявність кисню в металі-розчиннику знижує розчинність графіту в розплаві за рахунок адсорбції на міжфазній межі розплаву-графіт, перешкоджаючи процесу зародкоутворення. Азот – навпаки – сприяє збільшенню центрів кристалізації.

Проведено критичний аналіз технології приготування диспергованого сплаву Ni-Mn у промислових умовах, і на основі приведених даних зроблено висновок про перспективність підвищення ефективності процесу синтезу алмазів при використанні розпиленних порошків сплаву Ni-Mn із застосуванням великих швидкостей охолодження при його кристалізації.

На основі проведеного літературного огляду сформульовано завдання дослідження: вивчення особливостей відцентрового розпилення порошків сплавів Ni-Mn при швидкості кристалізації розплаву в межах 10^3 - 10^8 К/с; дослідження закономірностей формування структури та складу розпиленних порошків сплаву в залежності від режимів процесу; вивчення технологічних та фізичних характеристик розпиленних порошків сплаву Ni-Mn та комплексне їх дослідження в порівнянні зі стружкою Ni-Mn при синтезі алмазів, включаючи вивчення фізичних та механічних характеристик синтезованих алмазних порошків; розробка технологічних принципів отримання розпиленних порошків Ni-Mn та рекомендацій щодо їх практичного застосування.

Результати дослідження

1. Проведено дослідження процесу отримання порошків сплаву Ni-Mn методом надшвидкісного твердіння розплаву при відцентровому розпиленні. Для розпилення порошків сплаву Ni-Mn у роботі використовували розроблену в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України установку відцентрового розпилення.

Плавлення заготовки, яка оберталася з коловою швидкістю до 50 м/с, здійснювали з торця за допомогою плазми. Краплі розплавленого металу під дією відцентрових сил відривалися від заготовки і кристалізувались при контакті з екраном, охолоджуваним водою, або при вільному падінні в атмосфері інертних газів. У першому випадку порошки мали пластинчато-лускату форму, а в другому – сферичну. В залежності від швидкості обертання заготовки змінювалась швидкість охолодження, яка знаходилась у межах 10^3 - 10^8 К/с, що в певній мірі впливало на структуру та хімічний склад розпиленних порошків.

Швидкість обертання заготовки визначала також фракційний склад розпиленних порошків. На рис. 1 показано розподіл розпиленних порошків за розміром у залежності від швидкості обертання розпилюваної заготовки. Видно, що збільшення швидкості приводить до зменшення розміру порошків основної фракції, яка складає для кожної фіксованої швидкості 70-85%.

Вивчення хімічного складу та кількості домішок у порошках проведено методом нейтронно-активаційного аналізу. Він показав підвищений вміст кисню в стружці, що пояснюється особливостями технології приготування зливка в атмосферних умовах та окисленням стружки в процесі її отримання точієм зливка. При розпилюванні зливка спостерігається рафінування порошків, і домішки кисню відсутні.

Технологічні характеристики розпиленних порошків, які приведені в табл. 1, визначали за стандартними методиками. Геометричні характеристики порошків пластинчато-лускатої форми (ПЛФ) вимірювали за допомогою годинникового проектора ЧП-2, а товщину - за допомогою оптичного мікроскопа з вимірювальною сіткою по поперечному їх розтині на мікрошліфах.

Порошки ПЛФ мали розміри: в довжину - 1-5 мм, ширину - 0,5-1,5 мм при товщині 15-20 мкм. Вони мали добре розвинуту поверхню. Питому поверхню визначали методом термічної десорбції та газопроникливості порошку, що складає 0,029-0,031 м²/г. У той же час питома поверхня стружки металу-розчинника має значення в 2 рази нижчі.

Структуру та фазовий склад порошків металу-розчинника різного походження досліджували, застосовуючи металографічний, рентенофазовий та диференційно-термічний аналізи, і вимірюванням мікротвердості. Мікроструктуру порошків Ni-Mn-C, отриманих різними способами, вивчали за допомогою металографічного мікроскопа "Neofot-21".

Як свідчать результати досліджень, для структури стружки Ni-Mn-C характерною є наявність певних карбідів розміром до 0,1 мкм, що мають в розрізі багатогранну форму, невеликих острівців твердого розчину Ni-Mn-C дендритної форми та евтектики. Розпилені порошки сплаву Ni-Mn при швидкості охолодження 10^3 - 10^4 К/с характеризуються дендритною мілкозернистою структурою, а при швидкості охолодження до 10^6 К/с спостерігається гомогенізація твердого розчину і виникнення зерен розміром 5-8 мкм. Включення карбідів у твердому розчині не перевищує розміру 2 мкм.

Таблиця 1

Технологічні характеристики порошків сплавів системи Ni-Mn різного походження

Матеріал	Метод отримання	Форма частинок	Розміри порошків, мм	Текучість через отвір діаметром, мм		Насипна густина, г/см ³	
				2,5	5,0	Вільна засипка	Утрушування
Ni-Mn	Відцентро розпиленн	Сфера	-0,25	24,1	3,5	-	-
			+0,25-0,5	25,5	3,76	4,36	4,65
			+0,5-1,0	-	4,95	4,38	4,60
			+1,0	-	6,6	4,33	4,56
Ni-Mn	Відцентро розпиленн	ПЛФ	+1,0-2,0	-	-	0,75	0,92
			-1,0	-	-	0,81	1,00
			+2,0	-	-	0,49	0,70
Ni-Mn	Газове розпиленн	ПЛФ	-1,25+0,4	-	-	0,77	0,84
			0,40+0,2	-	-	1,47	1,62
Ni-Mn	Стружка після точіння зливка	Голки	-1,6+0,5	-	-	2,68	2,92
			-0,5+0,25	-	-	1,76	2,27
			-0,25+0,08	61,8	9,2	2,44	3,02

Мікротвердість окремих фаз структури розпиленних порошків не вдалося виміряти через її дисперсність, а середній показник знаходиться на рівні евтектики вихідного зливка. У стружці найбільше значення мікротвердості мають карбідні зерна 13,7-15,0 ГПа, евтектики 7,3-9,75 ГПа, твердого розчину 5,8-7,0 ГПа.

Фазовий склад порошків Ni-Mn визначали за допомогою дифрактометра ДРОН-3М, а вивчення розподілу компонентів у сплаві – рентгенівським мікроаналізатором "Мікроскан-5" шляхом сканування по досліджуваній ділянці зондом діаметром 0,5 мм з безперервним записом інтенсивностей на стрічці самописця. Топографія розташування окремих компонентів вивчалась при скануванні електронного зонду з отриманням відображення у відбитих електронах та в характеристичному рентгенівському випромінюванні.

Встановлено, що розпилені порошки Ni-Mn характеризуються надрівномірним розподілом компонентів (рис. 2).

Порівняльний аналіз результатів металографічних досліджень, вимірів мікротвердості та диференціально-термічного аналізу дав змогу зробити висновок про те, що в сплаві системи Ni-Mn-C виникнення інтерметаліду Ni-Mn з γ -твердого розчину має місце тільки в евтектичних зонах, де частина марганцю зв'язується в карбід Mn₇C₃, а залишки твердого розчину при цьому збагачуються нікелем до стехіометричного співвідношення.

При розпиленні такого сплаву, завдяки високій швидкості охолодження, дисперсні карбідні виділення рівномірно розподілені по всій структурі. У зв'язку з цим відсутні окремі колонії і вся структура являє собою квазієвтектику. Це дає можливість стверджувати, що плавлення такого матеріалу в умовах синтезу алмазів буде проходити більш інтенсивно і одночасно по всьому об'єму частинок, що сприяє стабілізації умов синтезу в реакційному просторі апарата високого тиску.

Структура безуглецевого сплаву Ni-Mn являє собою однофазний γ -твердий розчин, і розпилені порошки цього сплаву відзначаються досить значною пластичністю, що дозволяє піддавати їх деформаційній обробці.

Підвищена пластичність розпиленних порошків дозволила застосувати деформаційну їх обробку з метою зміни форми сферичних порошків та надання їм необхідних технологічних характеристик, а також пересування компактних зразків з порошків ПЛФ.

Деформаційна обробка сферичних порошків вузької фракції виконувалась за допомогою прокатного станку при розмірі щілини між валиками 0-0,5 мм. Максимальний питомий тиск – 700 МН/м². При цьому формуються лускаті частинки порошку, що мають потрібну насипну густина та текучість. Запропонований прийом дає змогу, змінюючи ступінь деформування частинок порошку, управляти його технічними характеристиками.

Порошки ПЛФ при зусиллі 1500 МПа добре формуються, а спресовані зразки в залежності від розмірів вихідних порошків мають поруватість 20-25% і високу механічну міцність, що дало змогу проводити з ними різні маніпуляції при спорядженні контейнерів апарата високого тиску, а також стабілізувати процес синтезу за рахунок високої точності кількості сплаву та збільшити кількість алмазу в результаті розміщення в реакційному просторі більшої кількості шарів компонентів.

2. Проведено вивчення особливостей синтезу та характеристик алмазів, які були отримані в присутності розпиленних порошків сплаву Ni-Mn, та проведений аналіз результатів порівняльних випробувань при

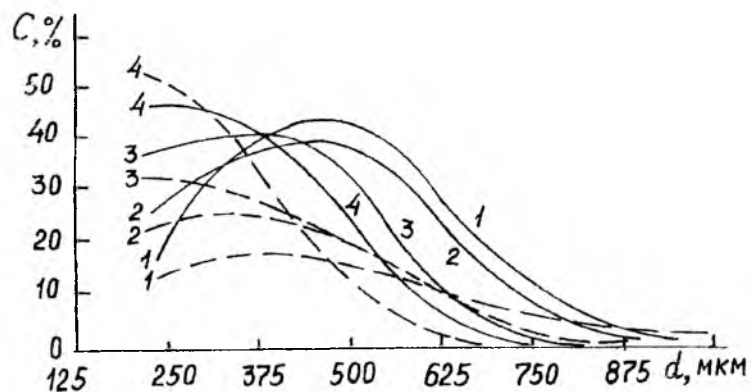


Рис.1. Фракційний склад порошків (сферичних – суцільна лінія; пластинчасто-лускових – кришкована лінія) сплаву Ni-Mn, розпилених відцентровим методом в залежності від коллоїдної швидкості обертання електроду (м/с): 1 – 12,5; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 37,5

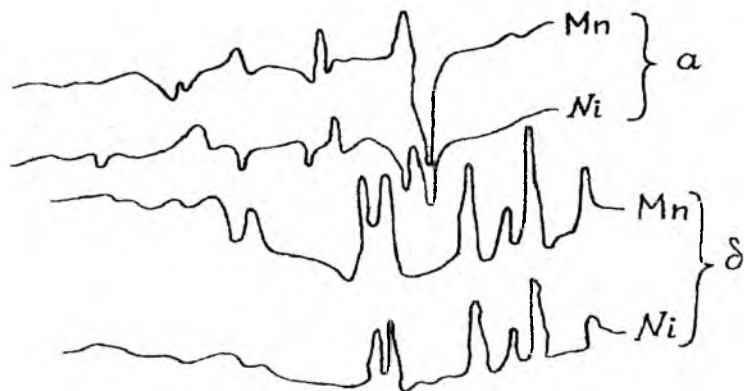


Рис.2. розподіл компонентів у сплаві Ni-Mn: а – в стружці зі зливка; б – в розпиленому порошків ПДФ

синтезі алмазів порошків сплаву Ni-Mn, виготовлених за різних умов.

Дослідження та порівняння ефективності застосування порошків сплаву Ni-Mn, отриманих різними методами, проводили в режимах синтезу алмазів марок АС6 та АС32.

Результати випробувань порошків сплаву Ni-Mn різного походження при синтезі алмазів марки АС6 свідчать про те, що за рахунок більшої питомої поверхні розпиленого порошків сплаву Ni-Mn ступінь перетворення графіту в алмаз в їх присутності збільшується на 20-25% у порівнянні з використанням стружки сплаву, а вихід алмазів – на 10-12%, при цьому зусилля преси знижується на 12-15%.

Більш інтенсивне протікання процесу синтезу в присутності розпиленого порошків можна пояснити рівномірним розподілом вуглецю по об'єму частинок розпиленого сплаву, що сприяє більш швидкому досягненню пересичення розплаву для утворення зародків, а також відсутністю кисню. В той же час в частинках стружки основна кількість вуглецю знаходиться в складі карбідів, які можуть досить довгий час перебувати у стані рівноваги з розплавом, перешкоджаючи алмазо-утворенню.

Підвищення загального вмісту алмазів з одного циклу забезпечується за рахунок збільшення площі контакту метал-графіту і досягається також за рахунок збільшення маси реакційної металовуглецевої суміші в контейнері АВТ, що стало можливим завдяки пластичності розпиленого порошків.

Вивчено ефективність застосування розпиленого порошків сплаву Ni-Mn при синтезі монокристалів алмазу. Надійність результатів забезпечувалась здійсненням процесу при наявності в одному досліді порошків сплаву різного походження. Для цього в контейнер АВТ опоряджували одну половину шарів сплаву з розпиленого порошку, а другу - зі стружки. Хід процесу синтезу за різних температурних умов оцінювали шляхом вивчення еволюції морфології кристалів алмазу в різних зонах робочої АВТ.

Встановлено, що в зоні робочого об'єму АВТ, де розміщували розпилені порошки сплаву Ni-Mn, інтенсивне виникнення алмазів спостерігається при температурі на 50-100 К нижчій, ніж у зоні зі стружкою сплаву. При температурі синтезу в центрі робочого об'єму, яка сприяє росту алмазів октоедричного габітусу в зоні зі стружкою сплаву, в зоні з розпиленими порошками сплаву кристали алмазу мають значну кількість дефектів росту (скелетність, сліди розчинення в гранях та ямок травлення), які обумовлені пересиченням та високою швидкістю росту граней, чому сприяє більш інтенсивне плавлення розпиленого порошків сплаву та швидке

розчинення графіту. Вихід алмазів при використанні розпилених порошків на 10-12% вищий, ніж при використанні стружки. Максимум розподілу алмазів за розмірами більш розмитий і включає зернистості 315/250-200/160, що складає 55-58% загального виходу.

Досліджено фізико-механічні властивості алмазів, отриманих у присутності порошків сплавів системи Ni-Mn різного походження. Для оцінки якості алмазів вивчали їх магнітну сприйнятливості як таку, що характеризує поведінку алмазів при нагріванні в процесі виготовлення інструменту, а також механічну міцність при статичному навантаженні. Величину магнітної сприйнятливості (χ) алмазних порошків визначали за методом Фарадея та розраховували за формулою:

$$\chi = \Delta P (\mu_0 m \cdot H \cdot dH/dz)^{-1},$$

де ΔP – зміна ваги алмазного порошку в магнітному полі;

μ_0 – абсолютна магнітна сприйнятливості;

m – маса алмазного порошку, кг;

$H \cdot dH/dz$ – характеристика магнітного поля, A^2/m^3 .

Магнітні характеристики для алмазних порошків, що були отримані в присутності порошків Ni-Mn різного походження, приведено на рис. 3 та рис. 4.

Встановлено, що на початковій стадії для алмазних порошків, отриманих у присутності розпилених порошків Ni-Mn, та для алмазів малих розмірів величина магнітної сприйнятливості нижча, ніж при застосуванні стружки. Це пояснюється тим, що магнітна сприйнятливості стружки сплаву Ni-Mn, яка має більшу впорядкованість у вихідному стані, вища, ніж у розпилених порошках ($15,5 \cdot 10^{-8}$ та $14,7 \cdot 10^{-7}$ m^3/kg відповідно). При однаковій кількості вкраплень, що входять у кристали алмазу, величина χ для алмазу, який синтезовано в присутності стружки, закономірно має високе значення. В міру збільшення зернистості, починаючи з фракції 315/250, їх магнітна сприйнятливості інтенсивніше зростає при використанні порошків сплаву Ni-Mn за рахунок більш високої швидкості росту кристалів. Такий висновок підтверджується підвищенням загального виходу алмазів та вище приведеною еволюцією морфології синтезованих алмазів.

Дослідженням магнітних властивостей різних алмазних порошків після термічної обробки при $T = 923-1070$ К протягом 15 хв. встановлено, що коефіцієнт зміни відносної магнітної сприйнятливості $\chi_{т.о}/\chi_{в.}$ вищий у алмазів, синтезованих у присутності розпилених порошків Ni-Mn, що також є

підтвердженням більш високих швидкостей росту кристалів у даній системі, які супроводжуються захопленням більшої кількості вкраплень

Оцінено ступінь однорідності алмазних порошків за фізико-механічними властивостями шляхом визначення їх магнітного фракційного аналізу після ситової класифікації, який полягає в розділенні алмазних порошків у магнітному полі з різною величиною напруженості на декілька продуктів з різною величиною магнітної сприйнятливості. Встановлено, що застосування при синтезі алмазів розпилених порошків металу-розчинника Ni-Mn забезпечує отримання кристалів з більш стабільними характеристиками. Вивчено механічну міцність алмазів згідно із загальнопринятною методикою (ГОСТ 9206-80).

Показано, що механічна міцність алмазних кристалів при статичному навантаженні залежить від вмісту вкраплень, причому немагнітний продукт має більш високі значення. Деякі відхилення від цієї закономірності в алмазних порошків, які були синтезовані в присутності стружки Ni-Mn, пояснюється характером входження домішок у кристали, що приводить до підвищення їх дефектності та зниження механічної міцності. Більш високе значення міцності порошків з максимальною величиною магнітної сприйнятливості обумовлене наявністю металевої плівки на поверхні кристалів алмазу. Міцність алмазних порошків АС32,

Таблиця 2

Механічна міцність алмазів 125/100, отриманих у присутності сплаву системи Ni-Mn різного походження (до і після термічної обробки)

Партія	Стан	Величина механічної міцності, Н					
		Продукт магнітного фракційного аналізу					
		1	2	3	4	5	6
Конт- рольна	Вихідний	18,79	15,67	16,83	14,4	13,38	17,0
	Після термообробки	20,9	16,15	16,71	19,09	18,31	17,4
Дослід- на	Вихідний	19,29	15,62	16,62	17,2	19,66	17,12
	Після термообробки	18,15	18,08	19,13	22,23	22,14	22,41

отриманих у присутності порошків сплаву Ni-Mn, на 5-7% вища, ніж у присутності стружки, що дозволило виділити з них біля 15% порошків, які відповідають маркам АС50-АС80.

Досліджено вплив термічної обробки алмазних порошків при температурі 1073 К протягом 15 хвилин на величину їх механічної міцності. Результати вимірювань, які приведені в табл. 2, свідчать про те, що алмази, синтезовані із застосуванням розпилених порошків сплаву Ni-Mn, мають після термічної обробки помітно вищі значення механічної міцності.

Наведені дані свідчать про перевагу застосування при синтезі алмазів розпилених порошків перед стружкою, отриманою зі злиwkів Ni-Mn.

3. Розроблено технологічний процес отримання порошків металу-розчинника Ni-Mn методом відцентрового розпилення.

Модернізація дослідно-промислової установки для розпилення порошків спростувала технічні ускладнення при виникненні потреби розпилення заготовок різних розмірів. Для цього передбачено механізм сканування нагрівача та вертикального переміщення екрану, а також змінено конструкцію притискування заготовки, що виключає потребу в держаку заготовки та спрощує її механічну обробку перед розпиленням.

На основі детального аналізу виконаних досліджень сформульовані вимоги для характеристик розпилених порошків металу-розчинника, який використовується при синтезі алмазів. Для отримання алмазів марки АС6 потрібні порошки сплаву Ni-Mn-C, які мають товщину 80-180 мкм, що забезпечується одноразовою прокаткою розпилених сферичних порошків діаметром 300-500 мкм.

Для синтезу кристалів алмазів марки АС32 та вище в процесі приготування порошків металу-розчинника розпилення проводиться при швидкості обертання 12,5-18м/с з використанням охолоджуваного водою екрану. Розміри частинок розпиленого порошку сплаву Ni-Mn при цьому складають 2,0-3,0 мм при загальній товщині 30-50 мкм. Розпилені порошки металу-розчинника пластинчато-лускатої форми, які виникають при цьому, формуються в диски потрібних розмірів у залежності від типу апарата високого тиску, що застосовується в кожному конкретному випадку. Схема отримання розпиленних порошків металу-розчинника для синтезу алмазів різних марок приведена на рис. 5.

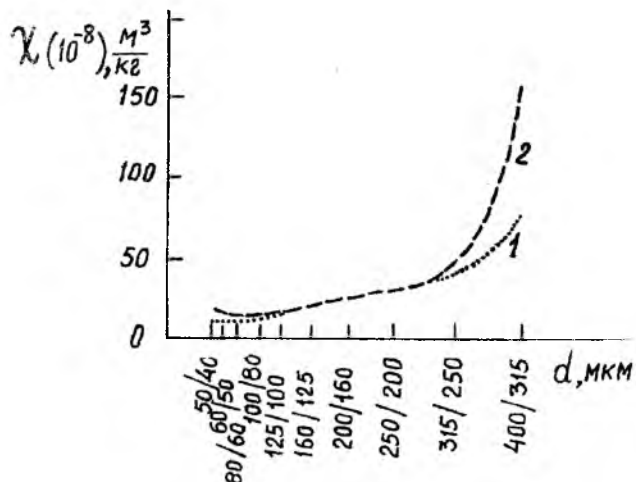


Рис.3. Характер зміни магнітної сприйнятливості алмазних порошків, отриманих у присутності сплаву Ni-Mn: 1 – стружка зі зливка; 2 – з розпиленних порошків ПЛФ

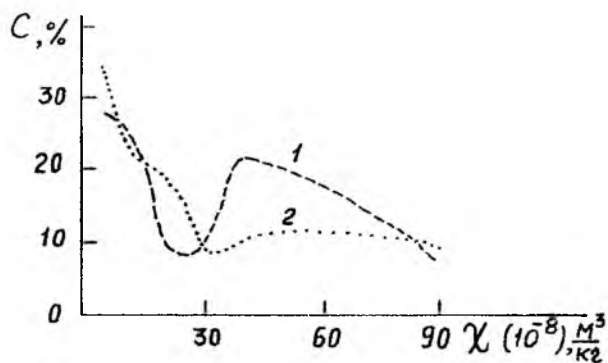


Рис.4. магнітний фракційний аналіз алмазних порошків, отриманих у присутності сплаву Ni-Mn: 1 – стружка зі зливка; 2 – з розпиленних порошків ПЛФ

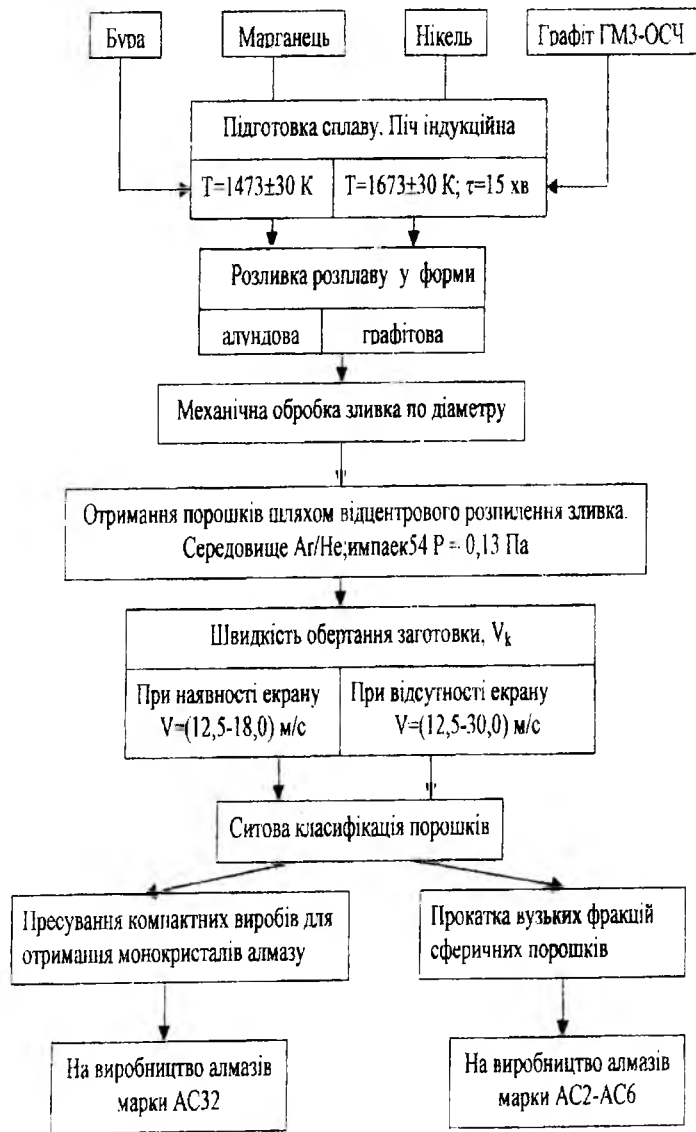


Рис. 5. Технологічна схема отримання розпилених порошків сплаву Ni-Mn

Висновки

1. Встановлено закономірності формування гранулометричного складу порошків сплавів Ni-Mn при відцентровому розпиленні з коловою швидкістю обертання електроду від 12,5 м/с до 37,5 м/с. Показано, що переважний вміст потрібних фракцій 250-500 мкм має місце при коліній швидкості розпилюваного електроду в діапазоні 20-37,5 м/с.

2. Встановлено закономірності структуроутворення порошків сплаву Ni-Mn-C відцентровим методом у діапазоні швидкостей охолодження 10^3 - 10^8 К/с. Показано, що при швидкості охолодження розпилених порошків 10^3 - 10^4 К/с виникає дендритна дрібнокристалічна структура, а при швидкості охолодження до 10^6 К/с спостерігається гомогенізація твердого розчину з виникненням рівновісних зерен розміром 5-8 мкм, при цьому високодисперсні карбіди настільки рівномірно розподілюються в структурі сплаву, що вона являє собою квазіевтектику.

3. Вперше встановлено конгруентність плавлення розпилених порошків сплаву Ni-Mn-C при синтезі алмазів, за рахунок чого має місце підвищення загального виходу алмазів. Запропоновано модель структури розпилених порошків сплаву Ni-Mn-C, в якій кожне карбідне включення оточене зоною інтерметаліду, який поступово переходить в γ -твердий розчин у більш віддалених від карбіду областях.

4. Комплексними дослідженнями показано, що в порівнянні зі стружкою сплаву Ni-Mn застосування при синтезі алмазів розпилених порошків забезпечує підвищення ступеня перетворення графіту в алмаз за рахунок однорідної дисперсної структури та меншого вмісту шкідливих домішок.

5. Розроблено технологічні принципи отримання відцентровим розпиленням порошків сплавів Ni-Mn, які дозволяють цілеспрямовано впливати на структурний стан та склад сплаву і, таким чином, підвищити ступінь перетворення графіту в алмаз на 20-25%.

6. Запропоновано деформаційну обробку прокатного розпилених порошків Ni-Mn, що дає змогу за рахунок зміни форми забезпечити їх потрібні технологічні характеристики та отримувати пресовані зразки.

7. Застосування розпилених порошків сплаву Ni-Mn дозволяє збільшити загальний вихід алмазів на 10-12% та забезпечити при цьому підвищення їх міцності при статичному навантаженні на 5-7%.

8. Відпрацьовано методику деформаційної обробки сферичних порошків сплавів Ni-Mn прокаткою при максимальному питомому тиску 700 МН/м^2 , яка забезпечує їм потрібні технологічні характеристики, та процес пресування лускатих порошків при зусиллі до 1500 МПа, що забезпечує підвищення виходу алмазів зернистістю 315/250 - 200/160 до 55-58 %.

1. Аврамчук С.К., Волкогон В.М. К вопросу о влиянии скорости кристаллизации на фазовый состав сплава Ni-Mn для синтеза алмазов // Тез. докл IV Междунар. Науч.-методич. конф. "Интеграция образования науки и производства" - Луцк: ВИЭМ, 2000 - С. 35
2. Аврамчук С.К., Волкогон В.М. Некоторые особенности морфологии и свойства алмазов, синтезированных в присутствии распыленных порошков сплава Ni-Mn // Сверхтвердые материалы. - 1999. - №6. - С.46.
3. Аврамчук С.К., Волкогон В.М. Эффективность использования порошков сплава Ni-Mn различного происхождения при синтезе алмазов // Тр. Междунар. семинар. "Современные материалы, технологии, оборудование и инструменты в машиностроении (наука - производству '99)". - К.: АТМ Украины. - 1999. - с.4.
4. Влияние скорости охлаждения на структуру и свойства порошков системы Ni-Mn-C / С.К. Сегада, Н.Н. Кузьменко, В.М. Волкогон, Л.Д. Кулак // Сверхтвердые и композиционные материалы и покрытия, их применение. - К.: ИСМ АН УССР. - 1991. - С.35.
5. Влияние структурного состояния сплава Ni-Mn на магнитные характеристики синтетических алмазов / С.К. Сегада, В.М. Волкогон, Л.Д. Кулак, Г.Ф. Невструев // Матер. Респ. научно-техн. совещ. "Проблемы синтеза и применения сверхтвердых материалов в народном хозяйстве". - Махачкала: Даг. прав. НТО машиностр. - 1990. - С.16.
6. Влияние условий получения металла-растворителя на некоторые физико-механические характеристики синтезируемых алмазов / С.К. Сегада, Н.Н. Кузьменко, В.М. Волкогон, Л.Д. Кулак // Новые разработки в области сверхтвердых материалов и покрытий. - К.: ИТК ИСМ им. В.Н. Бакуля АН Украины. - 1992. - С.21.
7. Особенности формирования порошков металла-растворителя системы Ni-Mn в зависимости от условий получения / С.К. Сегада, Н.Н. Кузьменко, В.М. Волкогон, Л.Д. Кулак // Новые разработки в области сверхтвердых материалов и покрытий. - К.: ИТК ИСМ им. В.Н. Бакуля АН Украины. - 1992. - С.24.

8. Рентгеноструктурные исследования порошков сплава системы Ni-Mn, используемых при синтезе алмазов / С.К. Сегада, Л.Н. Ключков, В.М. Волкогон и др. // Матер. Респ. научно-техн. совещ. "Проблемы синтеза и применения сверхтвердых материалов в народном хозяйстве". - Махачкала: Даг. прав. НТО машиностр. - 1990. - С.7.
9. Сегада С.К., Волкогон В.М. Влияние термической обработки на некоторые физико-химические свойства алмазов, полученных в присутствии сплава различного происхождения // Современные достижения в области физического материаловедения: Сб. науч. тр. - Киев: НТК ИПМ НАН Украины. - 1992. - С.75.
10. Сегада С.К., Волкогон В.М. К вопросу об оптимальном процессе получения распыленных порошков Ni-Mn для синтеза алмазов // Современные достижения в области физического материаловедения. - К.: НТК ИПМ НАН Украины. - 1992. - С.70.
11. Avramchuk S.K., Volkogon V.M. Structure, phase and chemical structure of the sprayed powders of on alloy Ni-Mn for synthesis of dismonds // Inter. conf. Advanced materials. Simposium A: Ingeneering of composites: investigations technologies and perspectives. Kijv: IPM NAS Ukraine. - 1999. - P.206.

Avramchuk S.K. Technology, structure, phase structure and characteristics of the sprayed powders of on Ni-Mn alloys for synthesis of diamonds. The experimental researches of the production process carried out by centrifugal dusting of solvent metal powders belonging to the Ni-Mn-C system for the diamond synthesis have been done. The peculiarities of the forming process of their structure and composition have also been analyzed. It has been determined that owing to the centrifugal dusting it's possible to obtain the powders with even distribution of alloy's components all over the volume. The centrifugal dusting promotes the forming of homogeneous high-dispersed structure, which provides the powders with high plasticity and this process is accompanied by their refining. Dusted powders physical and technological characteristics have been studied. The possibility of their deformational rolling for the controlling the technological characteristics and compaction. Comparative tests during the diamond synthesis of dusting powders of the Ni-Mn alloy, dispersed by ingot's turning treatment with following grinding have been carried out. Morphology's evolution and physical and mechanical characteristics of diamonds have been studied. The high effectiveness and the dusted powders ability for diamond creation are shown. It makes possible to increase the degree of change from graphite into diamond for 20-25 per cent, to make the diamond outlet 10-12 per cent more and to make their mechanical strength 5-7 per cent more.

Органічна хімія

Мирослава Полутренко, Петро Романко

ОКИСЛЕННЯ α - ФУРИЛАЛЬДЕГІДУ ПЕРОКСИДОМ ВОДНЮ ТА НАДОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ ЯК АЛЬТЕРНАТИВНИЙ МЕТОД ОДЕРЖАННЯ МУРАШИНОЇ ТА ЯНТАРНОЇ КИСЛОТ

Вступ

Останнім часом все більшого розмаху набувають дослідження процесів виробництва продуктів органічного і нафтохімічного синтезу на базі дешевої вуглеводневої сировини. Метою цих робіт є інтенсифікація існуючих промислових процесів, модифікація їх і розробка принципово нових схем одержання хімічних продуктів.

Такою дешевою і доступною сировиною є α -фурилальдегід (фурфурол), який у великих кількостях одержується в процесі переробки відходів сільськогосподарської продукції (солома злаків, лушпиння соняшника, стержні кукурудзяних початків та ін.) і не знаходить на сьогоднішній день доцільного використання.

Аналіз літературних даних показує, що в результаті реакції α -фурилальдегіду з такими окисниками як хлорне вапно, пероксид водню з добавками 40 % - вого розчину ідкого натрію основним продуктом реакції є янтарна кислота [1, с.2290]. Є також повідомлення [2, с.216], що серед продуктів окиснення фуранового ядра α -фурилальдегіду, крім дикарбонових кислот (янтарної, малеїнової), ідентифіковано мурашину кислоту. Літературні дані про наявність серед продуктів окиснення мурашиної кислоти досить суперечливі.

Дана робота присвячена підбору окиснювальних агентів селективного отримання мурашиної та янтарної кислот, ідентифікації продуктів окиснення α -фурилальдегіду та відпрацюванню режиму окиснення.

Методика експерименту

Окиснення α -фурилальдегіду проводили при атмосферному тиску в скляному термостатованому реакторі, з'єднаному з електромішалкою та зворотнім холодильником, до виходу якого були

під'єднані ловушки з дистильованою водою і твердим КОН для поглинання CO_2 , утвореного в процесі реакції. Контроль за температурою реакції здійснювали за термометром, вставленим у реактор. Нагрів реакційної маси проводили подачею води в сорочку реактора з термостату. Перед початком експерименту вихідний α -фурилальдегід переганяли під вакуумом.

Аналіз продуктів реакції проводили методом газової хроматографії. Рідкі продукти реакції: воду, мурашину та оцтову кислоту - аналізували на хроматографі ЛХМ-72 при програмуванні температури (швидкість підйому температури $10^\circ\text{C}/\text{хв.}$) в інтервалі $80 - 130^\circ\text{C}$. Колонка $3\text{м} \times 4\text{мм}$, носій 20 % поліфенілового ефіру на поліхромі. Аналіз утворених у процесі окиснення янтарної та малеїнової кислот та їх ангідридів проводили на хроматографі ЛХМ-72 (детектор - катарометр, газ-носій - гелій, температура аналізу - 190°C). Колонка $3\text{м} \times 4\text{мм}$, носій - 15 % ПФМС-4 на поліхромі.

Результати та їх обговорення

Попередніми дослідженнями було встановлено, що при окисненні α -фурилальдегіду пероксидом водню при температурі реакції 75°C починає виділятися газ, що вказує на початок окиснення. В ході реакції температура окиснення самовільно росла до $103 - 105^\circ\text{C}$, виділялася велика кількість тепла, яку відводили за рахунок подачі холодної води в сорочку реактора. Окиснення проводили до моменту припинення виділення газу. Як правило, час реакції становив $120 - 140$ хв. Колір реакційної суміші з солом'яно-жовтого переходив в оранжево-червоний.

Реакційну суміш по закінченні експерименту аналізували методом ГХ аналізу на предмет мурашиної та оцтової кислот. Було встановлено, що вміст мурашиної кислоти (МК) становив $11,6 - 12,2$ % мас., оцтової кислоти (ОК) - $1,94 - 2,1$ % мас. Вищий вміст мурашиної кислоти в реакційній суміші пов'язаний, вірогідно, з більшою швидкістю її утворення та стійкістю в умовах експерименту.

З метою концентрування дикарбонових кислот у процесі окиснення α -фурилальдегіду легкі кислоти (МК, ОК) відганяли з реакційної суміші під вакуумом. Умови відгонки: температура бані - $115 - 125^\circ\text{C}$, температура відгонки - $42 - 45^\circ\text{C}$, вакуум - 35 мм.рт.ст.

За даними ГХ аналізу склад відгону наступний % мас.

Вода	68,90
Мурашина кислота	266,93
Оцтова кислота	4,87

Після відгонки летких кислот кубовий залишок у реакторі кристалізувався. На відміну від авторів роботи [2, с.216] проведений аналіз проби кристалізаційної маси після розчинення її в ацетоні методом газової хроматографії показав, що в процесі окиснення α -фурилальдегіду пероксидом водню, крім янтарної (ЯК) та малеїнової (Мал. К) кислот, утворюється янтарний (ЯА) та малеїновий (МА) ангідриди. Після перекристалізації реакційної маси було одержано 17,76 г янтарної кислоти, масову частку якої визначали за дегідратацією оцтового ангідриду. Визначена температура топлення одержаної янтарної кислоти складала 189 °С (літературні дані 189-190 °С).

У табл.1 приведено матеріальний баланс типового експерименту по окисненню α -фурилальдегіду.

Таблиця 1

Матеріальний баланс окиснення α -фурилальдегіду пероксидом водню

Стадія синтезу

Взято	моль	мл	г	Одержано	Мл
1	2	3	4	5	6
Фурфурол	0,5	41,4	48	Реакційна суміш	176
Пероксид водню (28 % - й)	1,33	146	45,2	Втрати	11,4
Всього:		187,4			187,4

Стадія відгонки

1	2	3	4	5	6
Реакційна суміш		176		Відгон води та летких кислот	90
				Кубовий залишок	86
Всього:		176		Всього:	176

Таким чином, при окисненні α -фурилальдегіду пероксидом водню з концентрацією 28,0 % мас вихід на α -фурилальдегід складав (% мас.): мурашиної кислоти – 49,19; оцтової кислоти – 9,12; янтарної кислоти – 37,00 %.

З наведених даних у табл. 2 видно, що з ростом концентрації вихідного пероксиду водню спостерігався максимум (хоча й не дуже чіткий) на кривих виходу мурашиної та янтарної кислот. В оптимальних умовах окиснення α -фурилальдегіду пероксидом водню (28 % мас.) сумарний вихід мурашиної та янтарної кислот на α -фурилальдегід складав 86,19 % мас. В усьому інтервалі зміни

концентрацій пероксиду водню незначно зростає вихід оцтової кислоти, в той час як вихід малеїнової кислоти дещо падає. Конверсія α -фурилальдегіду складала при цьому 72,9 %, пероксиду водню – 91,3 %.

У табл. 2 наведено дані по окисненню α -фурилальдегіду перокси-дом водню різної концентрації.

Таблиця 2

Залежність виходу продуктів окиснення α -фурилальдегіду від концентрації пероксиду водню

Концентрація пероксиду водню, % мас.	Вихід на α -фурилальдегід, % мас.					
	МК	ОК	ЯК	Мал.К	МА	ЯА
26,5	47,94	9,04	35,94	3,04	2,88	1,16
28,0	49,19	9,12	37,00	2,48	1,53	0,68
32,0	48,12	9,24	34,10	2,32	3,81	2,41
36,0	48,56	9,49	34,30	2,44	3,12	2,09

Заміна пероксиду водню на водний розчин надоцтової кислоти (НОК) при мольному співвідношенні α -фурилальдегід: НОК = 1 : 3 практично не впливала на характер розподілу продуктів окиснення α -фурилальдегіду.

В табл. 3 приведена залежність виходу карбонових кислот від природи окисника.

Таблиця 3

Залежність виходу карбонових кислот від природи окисника

Окисник	Вихід на α -фурилальдегід, % мас.					
	МК	ОК	АК	Мал.К	МА	ЯА
Надоцтова кислота (16 %)	36,34	20,02	29,69	2,52	2,00	1,02
Пероксид водню (28 %)	49,19	9,12	37,00	2,48	1,53	0,68

З наведених у табл. 3 даних видно, що і у випадку надоцтової кислоти як окисника α -фурилальдегіду ключовими продуктами залишаються мурашина та янтарна кислоти. Значно вищий вихід оцтової кислоти вірогідно пов'язаний з тим, що у випадку надоцтової кислоти утворення оцтової кислоти протікає щонайменше за двома механізмами, а саме: 1) при безпосередньому окисненні α -фурилальдегіду; 2) в результаті розкладу надоцтової кислоти.

Висновки

1. Вивчено вплив природи окисника на характер розподілу продуктів окиснення α -фурилальдегіду. Показано, що як у випадку пероксиду водню, так і надоцтової кислоти основними продуктами окиснення α -фурилальдегіду є мурашина та янтарна кислоти.

2. Показано, що в оптимальних умовах окиснення α -фурилальдегіду пероксидом водню сумарний вихід мурашиної та янтарної кислот на взятий α -фурилальдегід перевищував 86 % мас.

3. Даний метод окиснення α -фурилальдегіду є альтернативною для створення технології одержання мурашиної та янтарної кислот.

1. Пятницький М.П., Лапкова Л.Б. О химизме окисления фурфурола перекисью водорода // Журнал прикладной химии. - 1963. - Т. 36. - Вып. 10. - С. 2290.
2. Салчинкин А.П., Лапкова Л.Б., Арестенко А.П. Окисление фурфурола в янтарную кислоту // Журнал прикладной химии. - 1955. - Т. 28. - Вып. 1-6. - С. 216.

Polutrenko M.S., Romanko P.D. Oxidation of α -phurilaldehyde by Hydrogen Peroxide as alternative method getting of formic and amber acids. The research for choice of oxidizing agents in order to obtain formic acid and amber acid by oxidation of α -phurilaldehyd and reoxid of hydrogen and overacetic fcid has been made.

It has been established that main products of α -phurilaldehyd oxidation are formic acid and amber acid which total output for taken α -phurilaldehyd exceeds 86 per cent of mass.

Tabl.3, Litr.2.

Оксана Верста –Ядлош

КВАНТОХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ МЕТИЛЕНОВИХ ОСНОВ ЧЕТВЕРТИННИХ СОЛЕЙ 3-МЕТИЛЛЕПІДИНІУ

Наявність атома азоту в лепідиновому циклі приводить до перерозміщення електронної густини в хінолінієвому ядрі [5, с.1350]. Чотириковалентний атом азоту в четвертинних солях 1-10 несе на собі значний позитивний заряд. Вступаючи у спряження з електронами атомів вуглецю гетероароматичної системи, він індукуює позитивний заряд в α - і γ - положеннях хінолінієвого ядра. Оскільки синтезовані солі мають метильні замісники в 3- і 4-положеннях хінолінієвого ядра, то слід чекати, що атоми водню в цих сполуках будуть особливо рухливі в 4-положенні хінолінієвого ядра. Це явище повністю підтверджується правилом Порай-Кошиця [1, с.83; 2, с.41; 3, с.44], пізніше доповненого Хромовим-Борисовим [3, с.44]. Гетероатом азоту, маючи більшу електронегативність порівняно з вуглецем, відтягує на себе електронну густину з хінолієвого ядра, через це виникають позитивні-дефіцитні центри в гетероциклічній системі.

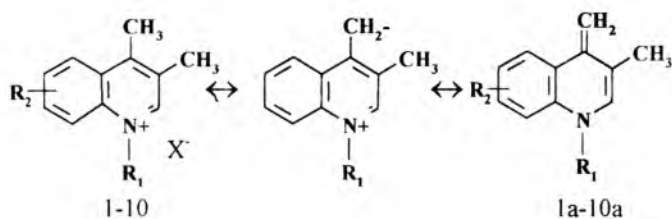
Синтезовані солі 1-10 (крім активної 4-метильної групи) містять малоактивну 3-метильну групу. Атоми водню 3-метильної групи малорухливі, оскільки атом вуглецю, з яким вони зв'язані, несе на собі деякий негативний заряд. Присутність у хінолінієвому ядрі в орто-положенні до 4-метильної групи ще й 3-метильної групи викликає просторові утруднення при підході в реакційну зону нуклеофільних реагентів. Вищезазначені міркування поставили питання про реакційну здатність отриманих четвертинних солей 1-10.

З цією метою були проведені експериментальні дослідження, в яких у реакціях нуклеофільного заміщення 4-метильної групи були використані *n*-диметиламінобензальдегід, кетон Міхлера [1, с.83], триетилорто-форміат, 1,3,3-триметилформілметиленіндоленін [1, с.83; 2, с.41; 3, с.44], а також 1-етилхіноліній йодид, 5-нітросаліциловий та 5-бромсаліциловий альдегіди, біфенілтреазен. Були підібрані карбонільні нуклеофільні реагенти з різними замісниками, котрі здатні збільшувати електронну густину атома вуглецю карбонільної групи, збільшуючи його активність. Крім того, кетон Міхлера має об'ємні захисники, що можуть викликати просторові утруднення.

Результати експерименту (табл.1,2) показують, що солі 1-10 реагують з усіма випробуваними реагентами, але кетон Міхлера

реагує лише з чотирма із отриманих десяти солей, саме з тими, котрі містять фенольні замісники 1, 8, 9, 10.

Для передбачення реакційної здатності синтезованих солей метиллепідинію доцільно було обчислити електронні параметри цих сполук (табл. 1, 2). До цих характеристик відносяться: ефективний заряд на метиленовій групі та порядки зв'язків у хінолінієвому ядрі. Інтермедіатом четвертинних солей метиллепідинію в реакціях з п-диметиламінобензальдегідом є метиленові основи, які утворюються із четвертинних солей при відщепленні водню від 4-метиленної групи. Вони можуть бути утворені в рамках методу валентних зв'язків двома граничними структурами:



Таблиця 1

Ефективні заряди на метиленовій групі в метиленових основах 1a-10a

№	R ₁	R ₂	Метиленові основи	
			Осн. стан	Збудж. стан
1a	C ₆ H ₅	H	-0,2025	-0,1035
2a	CH ₃	H	-0,2333	-0,0891
3a	CH ₃	6-OH	-0,2364	-0,1001
4a	C ₂ H ₅	H	-0,2201	-0,1080
5a	Бензил	H	-0,2203	-0,1081
6a	Бензил	6-CH ₃	-0,2203	-0,1080
7a	C ₁₀ H ₇	6-OCH ₃	-0,2273	-0,1109
8a	Феніл	H	-0,1965	-0,1103
9a	Феніл	Бензо-{f}	-0,2328	-0,1096
10a	1-орто-C ₆ H ₄ -S-8		-0,2290	-0,1205

Ефективні заряди на метиленовій групі основ 1a-10a мають значні негативні заряди (табл.1). Найбільші значення негативних зарядів належать метиленовим основам, котрі не містять електроннодонорних

Таблиця 2.

Порядки зв'язків у метиленових основах з четвертинних солей 3-метиллепідинію.

№	R ^I	R ^{II}	Основний стан				
			C _γ -метел	N-C _α	C _α -C _β	C _β -C _γ	N-Ar
1a	Феніл	H	0,7898	0,3845	0,8148	0,4431	0,3110
2a	Метил	H	0,7822	0,3921	0,8057	0,4458	
3a	Метил	6-OH	0,7874	0,4324	0,8199	0,4964	
4a	Етил	H	0,7890	0,3766	0,8144	0,4444	
5a	Бензил	H	0,7898	0,3765	0,8144	0,4444	
6a	Бензил	6-CH ₃	0,7878	0,3779	0,8131	0,4454	
7a	Бензил	6-OCH ₃	0,7851	0,8099	0,8099	0,4477	
8a	Нафтил	H	0,7897	0,8144	0,8144	0,4433	0,3269
9a	Феніл	Бензо-	0,7869	0,8144	0,8144	0,4419	0,3115
10a	Фентіо		0,7825	0,8066	0,8066	0,4487	0,3001
			Збуджений стан				
			C _γ -CH ₂	N-C _α	C _α -C _β	C _β -C _γ	C _β -C _γ
1a	Феніл	H	0,5129	0,4124	0,6310	0,5414	0,3499
2a	Метил	H	0,5058	0,4250	0,6314	0,5368	
3a	Метил	6-OH	0,5121	0,5324	0,6607	0,6464	
4a	Етил	H	0,5101	0,5324	0,6607	0,6464	
5a	Бензил	H	0,4970	0,4141	0,6261	0,5411	
6a	Бензил	6-CH ₃	0,5125	0,4141	0,6261	0,5411	
7a	Бензил	6-OCH ₃	0,5486	0,3719	0,6985	0,5059	
8a	Нафтил	H	0,6147	0,4550	0,6539	0,5249	0,3670
9a	Феніл	Бензо-	0,6135	0,4340	0,7097	0,4835	0,3760
10a	Фентіо		0,5461	0,3809	0,6755	0,5183	0,3699

замісників, найвищі у сполук з OH-, метил- та метокси- замісниками в ядрі лепідинію. У збудженому стані значення ефективних зарядів на метиленовій групі зростають (табл.1).

Порядки зв'язків у метиленових основах (1a-10a) наведені в табл.2. Порядки зв'язків C_γ - метиленова група вищі як в основному стані, так і у збудженому, мають вищі значення порівняно із зв'язками N-C_α і N-Ar і зростають при збудженні молекул метиленових основ 1a-10a. Електроннодонорні замісники підвищують порядки зв'язків у хінолінієвому ядрі.

Другим обчисленим параметром реакційної здатності є самополяризація четвертого вуглецевого атома (табл.2). Легше піддаються самополяризації гама-вуглецеві атоми сполук 1, 8, 10, що

містять більш протяжну систему спряження. Для більшості катіонів четвертинних солей існує оберненопропорційний зв'язок між квадратом нижньої вакантної молекулярної орбіталі і константою швидкості реакції та прямопропорційний зв'язок між нею і енергією активації. Виняток становлять деякі солі з об'ємними замісниками.

1. Влияние заместителей в пиридиновом кольце на максимумы поглощения хиноцианиновых красителей/ О.М. Верста, Б.М. Гуцуляк, М.В. Мельник, З.Л. Новицкий // Тез. 5 Всесоюз. симпозиума «Физика и химия полиметиновых красителей» . – М., 1989. – С. 83.
2. Направленный поиск ЭВМ гетероциклов для цианиновых красителей/ М.Ю. Корнилов, М.И. Дехтярь, А.Д. Качковский // Химия гетероциклических соединений. – 1984. - №2. – С.41.
3. Полиметиновые красители из 3-замещенных солей хинолиния/ Б.М. Гуцуляк, З.Л. Новицкий, М.В. Мельник, О.М. Верста// Тез. 4 Всесоюз. симпозиума «Физика и химия полиметиновых красителей» . – М., 1985. – С. 44.
4. Стрэйтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков органиков // М.: Мир, 1965. – С.435.
5. Lunch B.N., Heckel M.O. Calculations Correlating Amino Proton Shifts Basis Strengths and Hammett Substituend Anilines // Tetrahedron Letters. – 1969. – N17. – P.1350.

Versta-Yadlos O.M. The quantal-chemical arguments methylene bases, obtained from quaternary of salts 3-methyllepidiny. Is calculated quantal-chemical arguments methylene bases, obtained from quaternary of salts 3-methyllepidiny. The effective charges on methylene bunch and orders (sequences) of communication (connections) in a quinolinic core with the help of a method Hewkel and program NMO are determined. Tabl.2, Litr.5.

Дмитро Мельник

ТЕРМОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕЧОВИН КЛАСУ СПІРОПІРАНІВ

Вступ

До термохромних відносять речовини, які змінюють своє забарвлення під дією температури. Ця зміна забарвлення речовин класу спіропіранів зумовлена тим, що вони можуть легко змінювати свою структуру під дією температури. Відомі речовини такого типу відносяться до класу спіропіранів[2, с.435]. Це речовини, які містять шестичленне кільце із одним гетероатомом, яким є кисень [(рис. 1 Хр)]. Речовини, які містять такий цикл, можуть легко його розривати, і при цьому змінюється система спряження даної сполуки. Наявність довгого ланцюга спряження з різними групами, які підсилюють забарвлення, обумовлює появу кольору[1, с.818].

Метою роботи було дослідження термохромних властивостей нових сполук класу спіропіранів і впливу розчинників та добавок на ці властивості.

Експериментальна частина

Реакція взаємодії вторинних ароматичних нафтиламінів з формальдегідом і димедоном у присутності бромідної чи хлоридної кислоти приводить до утворення несолеподібних речовин, які володіють термохромними властивостями.

Структура виділених і очищених речовин встановлена за допомогою спектральних методів: ультрафіолетового, інфрачервоного і спектра протонного магнітного резонансу (ПМР)[4, с.1230]. На основі даних ПМР одержані термохромні сполуки можна віднести до класу спіропіранів, а саме -хромено [2,3-*q*] акридинів. При кімнатній температурі ця речовина перебуває у хромоновій формі (Хр) (жовта), при нагріванні переходить в мсроціанінову форму (синя), що представлена структурами А-В (рис.1).

Визначення температури зміни забарвлення в різних розчинниках проводилась в термостатованих кюветах, температури яких змінювались з кроком 10°C. Перехід забарвлення вважався тоді, коли інтенсивність його була видна неозброєним оком (табл. 1).

Термохромні плівки на основі полівінілхлориду (ПВХ) одержували при змішуванні ПВХ (10 г), пластифікатора дибутилфталату (5 г), термохромної речовини (0,1 - 0,2 г) і досліджуваної добавки (0,1 - 0,2 г). Суміш розтирали до однорідної

маси, яку формували у плівку між двох нагрітих до 130 °С металевих пластинок.

Дослідження термохромних властивостей плівки проводилось на прямокутних частинах плівки розміром 10 x 20 мм, які закріплювалися на ртутному резервуарі термометра. Термометр з прикріпленням зразком плівки поміщали в нагрівний пристрій, нагрівали з швидкістю 1 градус на хв. і визначали температуру, при якій чітко видно перехід жовтого кольору в синій. Інтенсивність кольору вимірювали в порівнянні з плівками, що містять різні добавки. Час зворотного переходу визначався за допомогою секундоміра при кімнатній температурі в порівнянні з іншою, неагрітою плівкою.

Результати досліджень

Здатність речовин змінювати своє забарвлення в різних розчинниках при певних температурах подано в табл. 1. Із даних табл. 1 видно, що існує вплив розчинника на термохромні властивості. Так, нормальні спирти приводять до зміни кольору при 60°C, а пропанол-2 понижує границю появи забарвлення. Деяко знижує температуру появи забарвлення і навіть відтінок кольору введення в пара положення N-ароматичного кільця замісника -OCH₃, в той час як замісник -CH₃ не приводить до помітних змін термохромних властивостей. Циклогексанол приводить до підвищення температури появи забарвлення, в той же час як кетони – ацетон і діетилкетон - приводять до пониження температури появи забарвлення і до деякої її зміни (зелений, фіолетовий). Діоксан теж понижує температуру появи забарвлення, а бензол і складний ефір – дибутілфталат, який широко використовують у ролі пластифікатора полівінілхлориду, її підвищують. При охолодженні розчини швидко знебарвлювались. При дії таких полярних розчинників як піридин і диметилформамід термохромні речовини при розчиненні забарвлювались в синій колір, який не зникав протягом тривалого часу.

Для практичного використання явища термохромізму термохромну речовину помістили в полімерну матрицю. У зв'язку з тим, що термохромна речовина не розчинялась у воді, вибрали водонерозчинні полімери: полівінілхлорид (ПВХ), поліметилметакрилат, полістирол. Найбільш вивчені плівки на основі ПВХ, оскільки цей полімер був найбільш доступний і містив пластифікатор, який дозволяв проявлятися термохромним властивостям.

Таблиця 1.

Зміна забарвлення хромено [2,3-*q*] акридинів у різних розчинниках під дією температури.

Розчинник		Речовина (R=H)		Речовина (R=CH ₃)		Речовина (R=OCH ₃)	
Назва	Температура кипіння, С°	Колір	Температура появи кольору	Колір	Температура появи кольору	Колір	Температура появи кольору
Етанол	78	Синій	60	Синій	60	Синьо-зелений	50
Пропанол	97,8	Синій	60	Синій	60	Синьо-зелений	50
Бутанол-1	117	Синій	60	Синій	60	Зелений	50
Пропанол-2	82,5	Синій	40	Синій	40	Синій	40
Циклогексанол	160	Синій	70	Синій	70	Синій	70
				Зелений	80	Зелений	90
Ацетон	56,3	Синьо-фіолетовий	40	Синьо-фіолетовий	40	Синьо-фіолетовий	40
Діетилкетон	101,7	Зелений	50	Зелений	50	Зелений	50
		Фіолетовий	80	Фіолетовий	80	Фіолетовий	80
Діоксан	105,6	Фіолетовий	40	Фіолетовий	40	Фіолетовий	40
Бензол	80,1	Слабко-синій	70	Синьо-зелений	70	Синьо-зелений	70
Дихлоретан	80,3	Слабко-зелений	60	Слабко-зелений	50	Слабко-зелений	60
Дибутілфталат	340	Синій	90	Синій	70	Зелений	90
		Фіолетовий	120	Фіолетовий	150	Фіолетовий	140

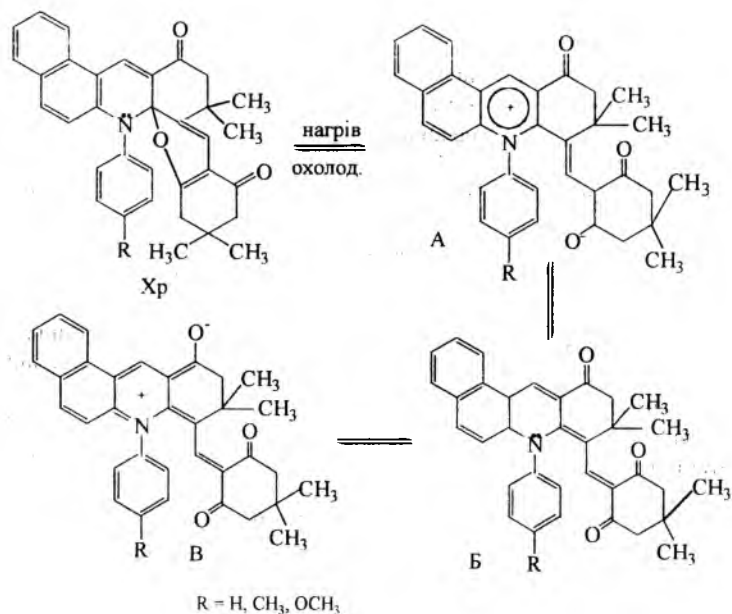


Рис. 1. Структура Роменової (Xp) форми та перехід її в мероціанінову (А - В)

З даних табл. 2 видно, що, якщо полімер містить тільки термохромну речовину і пластифікатор у співвідношеннях, рекомендованих для одержання ПВХ-плівок, нижній поріг чутливості відповідає температурі 70 °С, часу появи кольору 3 хв. (за 3 хв. це зображення зникало при охолодженні). Верхній поріг чутливості відповідає температурі 120 °С, при цьому час зникнення кольору збільшувався. Підвищення температури деструктивно впливало на саму полімерну плівку.

Стеарат кадмію, який часто використовується для стабілізації ПВХ, підвищував як нижній, так і верхній поріг чутливості, а також зменшував час зникнення забарвлення при верхньому порозі чутливості температур. Стеарат барію не впливав на появу забарвлення на нижньому порозі чутливості, зате зменшував час зникнення кольору. Оксиди цинку і алюмінію знижують нижній поріг чутливості і збільшують час збереження забарвлення на верхньому порозі чутливості (до 2 год.). Оксид титану підвищує нижній поріг чутливості і в той же час продовжує фіксацію кольору у верхньому порозі до 1 год.

Таблиця 2

Властивості ПВХ плівок.

№	Добавки	Нижній поріг чутливості			Верхній поріг чутливості				
		Температура, °С	Час появи, хв	Час зникнення, хв.	Колір	Температура, °С	Час появи, с	Час зникнення, хв	Колір
1		70	3	3	Блакитний	120	3	10	Синій
2	Стеарат кадмію	90	5	5	Блакитний	140	3	2	Синій
3	Стеарат барію	70	5	30	Блакитний	140	3	20	Синій
4	Оксид цинку	60	1	4	Синій	140	3	40	Синій
5	Оксид алюмінію	60	1	10	Синій	130	3	120	Синій
6	Оксид титану IV	90	5	5	Блакитний	130	3	60	Синій
7	Аеросіл АДЕГ	60	1	5	Блакитний	130	3	30	Синій
8	Аеросіл К-7-30	80	5	1	Блакитний	130	3	30	Синій
9	Дифенілтіо-сечовина	60	1	10	Синій	130	3	30	Синій
10	Сульфат нікелю	80	3	3	Блакитний	130	3	30	Синій
11	Сульфат кобальту	60	5	1	Слабо-фіол.	120	3	3	Синьо-фіол.
12	Кетон Міхлера	60	5	5	Блакитний	130	3	30	Синій

Аеросил, як інертний до термохрому матеріал, практично не впливав на властивості плівки. Сульфат нікелю дещо підвищував нижній поріг чутливості, а сульфат кобальту дещо знижував нижній поріг чутливості і час зникнення зображення.

Ці дослідження дали можливість одержати термочутливу полімерну плівку [5, с.5], яка поки що не знайшла практичного застосування через малий час збереження кольору.

Були досліджені плівки на основі полістиролу та поліметилметакрилату. Проте якість цих плівок була недостатньо високою для практичного застосування.

Спроба одержання плівки на основі полівінілацетату (ПВА) була досить цікавою. Оскільки ПВА є водорозчинним клеєм, а поява забарвлення зв'язувалась із впливом органічних розчинників, то слід було очікувати, що плівка буде проявляти термохромні властивості. На практиці виявилось, що водна емульсія ПВА з термохромною речовиною при висиханні утворювала плівку, яка міняла своє

забарвлення при дії температури. Таку зміну можна пояснити не дією розчинника, а адсорбцією термохромі і впливу його активних груп $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ та ін. Це значить, що можна розширити пошук матриць, на яких працює даний термохром.

Такий пошук стає актуальний у зв'язку з появою нових матеріалів, чутливих до температури [3, с.5; 6, с.5; 7, с.5], що мають застосування в різних галузях нової техніки.

Одержання термочутливого матеріалу адсорбцією термохромної речовини на паперовій матриці, яка має групи $-\text{OH}$, відкриває нові можливості для дослідження адсорбції термохромної речовини на папері, впливу на температуру появи і зникнення забарвлення різних факторів.

Виявилось, що якщо на папір нанести розчин термохромної речовини в полярному органічному розчиннику, який потім випаровується, то можна одержати забарвлений у жовтий колір папір, який при нагріванні змінює своє забарвлення на синій. На такому папері можна писати нагрітим стержем, і такі записи зберігаються протягом двох місяців, а потім поступово зникають.

У майбутньому планується досліджувати впливи різних розчинників, температури переходу, впливу різноманітних домішок на нижню і верхню границю переходу забарвлення, час збереження інформації, кількість можливих змін забарвлення, механізм адсорбції, а також практичне використання даного явища.

Висновки

1. Досліджено здатність хромено [2,3-*q*] акридинів змінювати забарвлення під дією температури і вплив на цей процес різних розчинників.

2. Одержані термохромні полімерні композиції на основі ПВХ і вивчено вплив на їх властивості стабілізуючих добавок. Встановлено здатність термохромних речовин адсорбуватися на активних центрах полімерів, зберігаючи при цьому здатність змінювати забарвлення під дією температури.

1. Захс Э.Р., Башутская Е.В., Эфрос Л.С. Электронные и стерические факторы в реакции образования спиропиранов // Химия гетероциклических соединений.- 1976.-№6.-С.818.
2. Захс Э.Р., Мартынова В.П., Эфрос Л.С. Синтез и свойства спиропиранов, способных к обратному раскрытию пиранового кольца // Химия гетероциклических соединений.-1979.-№4.-С.435.

3. Материал для записи или копирования, чувствительный к давлению или температуре: Пат. Японии, МКИ В 41 М 5/12, С 09 В 11/26 // Циба Гайги АГ.-№58-25598; Заявл.27.11.74; Оpub. 28.05.83.
4. Особенности гетероциклизации N-арил-2-нафтиламинов с формальдегидом и демидоном в присутствии HCl и HBr/ М.Ю.Корнилов, А.В.Туров, М.В.Мельник, Б.М.Гуцуляк // Химия гетероциклических соединений.-1990.-№9.-С.1230.
5. Полимерная композиция для получения пленки: А.с. 774215 СССР, МКИ С 08 L 27/06, С 08 К 5/34 / Гуцуляк Б.М. (Україна) и др.-№2560393/23-05. Заявл. 25.12.77.
6. Термочувствительная бумага: Пат. №4 416 939 США, МКИ В 41 М 5/18 // Pub. 22.11.83; НКИ 428-323.
7. Термочувствительный листовой материал для записи информации: Пат. Франция МКИ В 41 М 5/18 // № 2 526 717; Оpub. 83.11.16 № 46.

Melnyk D. O. Thermochrom's property materials of the class spiroiranes. Are studied thermochrom's property of derivates chromeno [2,3-*q*] acridinic. Influencing solvents on decolourization is learnt. The studies of influencing of the stabilizing additives on properties polymeric thermochrom's of films are lead. The new aspects of variation coloring not under operating of solvent are reviewed, and at immediate interplay thermochrom's compound with fissile bunches of polymer. Is made thermochrom's paper.

Fig. 1, Tabl. 2, Lit. 7.

Діана Ставична, Оскар Кіанторє

КІЛЬКІСНІ ПАРАМЕТРИ ТЕРМООКСИДАЦІЙНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ ПОЛІДИМЕТИЛСИЛОКСАНУ

Вступ

Однією з важливих властивостей поліорганосилоксанів є їх висока термічна стабільність, яка обумовлена полісилоксановим скелетом. Область робочих температур полідиметилсилоксану (ПМС) лежить в межах від -70 до $+180$ °С, завдяки чому ПМС є досить поширеним полімером і є об'єктом численних досліджень.

У ПМС метильні групи обертаються з незвичайною легкістю навколо зв'язків Si—C навіть при -198 °С. Таке обертання метильних груп є однією із причин збільшення відстаней між макроланцюгами і ослабленої міжмолекулярної взаємодії в ПМС. Наслідком легкості обертання метильних груп є великий молярний об'єм і низька густина енергії когезії. І саме значно нижча густина енергії когезії ПМС порівняно з іншими полімерами обумовлює такі його властивості, як порівняно невисока температура кипіння, мала теплота випаровування, невеликий поверхневий натяг, велика стискуваність, низька діелектрична проникність у рідкому стані, а також невелика теплота плавлення і помірна адгезія[2, с.5].

Окислення ПМС зазвичай спостерігають за поглинанням кисню, яке носить автокаталітичний характер і починається після індукційного періоду, який зменшується з підвищенням температури. Заміщення метильних груп в ПМС іншими групами значною мірою впливає на швидкості термоокислення[2, с.5].

Заміщення атомів кисню в основному ланцюгу алкеновими групами різко прискорює термоокислення. У полімерному залишку в міру окислення зменшується відношення C:Si і збільшується відношення H:C. Одним з основних продуктів термоокислення ПМС і його співполімерів є формальдегід[1, с.571]. Для повного розуміння особливостей процесу окислення ПМС необхідно знати кінетичні параметри окремих стадій (ініціювання, продовження ланцюга, розгалуження і обрив ланцюга). Ініціювання ланцюгів при окисленні ПМС відбувається не за бімолекулярною чи тримолекулярною реакцією молекул кисню з молекулами ПМС, як в випадку з вуглеводнями, а внаслідок дисоціації зв'язку Si—C. При температурі близько 250 С, як показує експеримент, окислення переходить із кінетичної в дифузійну область, і його швидкість визначається швидкістю транспортування кисню в ПМС. За таких умов окислення відбувається, очевидно, головним чином на границі розділення фаз.

Метою даної роботи був розрахунок параметрів деградації на протязі процесу витримки полімеру у жорстких термічних умовах. За допомогою програмного моделювання визначено концентрації розривів та зшивок на певних інтервалах часу та показано характер змін, які супроводжують процес старіння полідиметилсилоксану.

Експериментальна частина

Зразки ПМС витримувалися до 1250 год. при 200 °С в стандартній атмосфері і аналізувалися гелі-хроматографічною системою[5, с.67]. В якості розчинника було використано тетрагідрофуран, концентрація розчину - 0,2 %. Результатом кількісного аналізу були молекулярно-масові розподіли вихідного і деградованого полімеру, за якими було розраховано значення концентрацій розривів та зшивок макромолекул протягом процесу витримки. Обробка експериментальних даних базувалася на моделюванні змін MMP з використанням спеціально розробленої програми DegraSim6. Поданий метод визначення параметрів деградації дає надійні результати і задовольняє вимоги, поставлені до розрахунків подібного характеру[3, с.5; 4, с.216; 6, с.279].

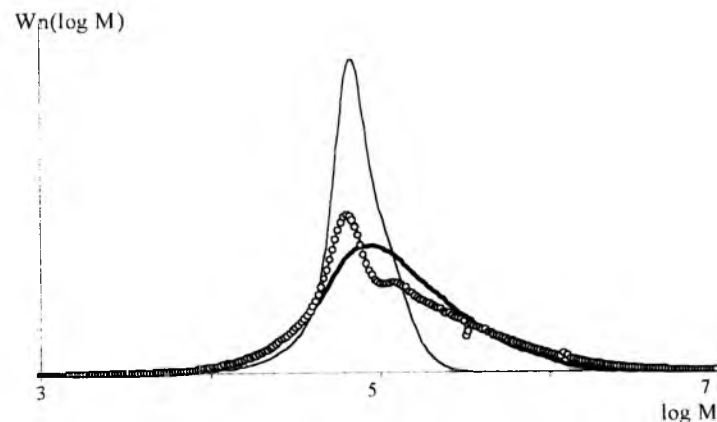


Рис. 1. Молекулярно-масові розподіли полідиметилсилоксану:
— початковий; — деградований; oooooo модель

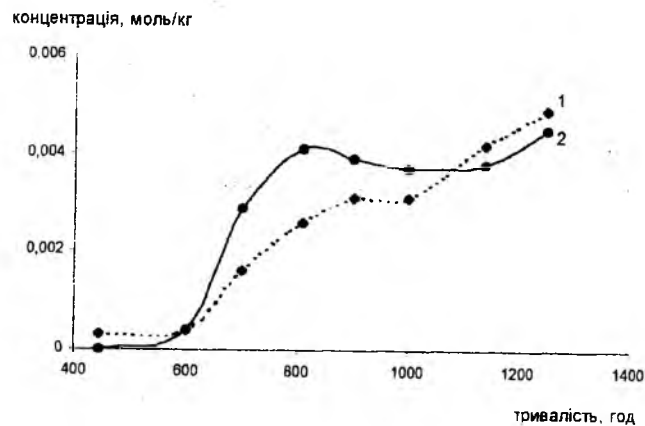


Рис. 2. Залежність концентрації зшивок (1) та розривів (2) макромолекул від тривалості опромінювання

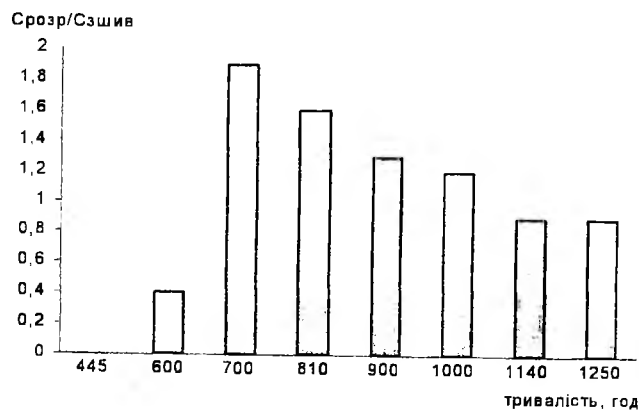


Рис. 3. Співвідношення концентрації розривів та концентрації зшивок у полідиметилсилоксані при різній тривалості опромінення

Молекулярно-масові розподіли полідиметилсилоксану показано на рис. 1. Результати проведених розрахунків для полідиметилсилоксану подано на рис. 2. Результати, що представлені на рис. 2, повністю відображають характер перебігу процесу деструкції. Добре видно, що значення концентрацій розривів та зшивок зростають в міру зростання тривалості опромінення. Співвідношення концентрації розривів до концентрації зшивок подано на рис. 3.

Висновки

Одержані результати деградаційних змін молекулярно-масового розподілу дали можливість визначити кількісне співвідношення розривів і зшивок макромолекул у термоокисленому полідиметилсилоксані. Знайдені концентрації розривів та зшивок, виражені в моль/кг, чітко відображають картину проходження деградаційних процесів.

1. Голдовский Е.А., // Высокомолекулярные соединения - 1973 - Т. 15Б. - С. 571.
2. Харитонов Н.П., Островский В.В. Термическая и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. - Л.: Наука, 1982. - 5 с.
3. Шийчук А.В. Быстрый алгоритм моделирования деструкции полимеров // Укр. хим. журнал. - 1997. - Т. 63. - №4.
4. Шийчук А.В., Луцьяк В.С. Численная модель изменений молекулярно-массового распределения в ходе деструкции полимера // Укр. хим. журнал. - 1993. - Т. 59. - № 2. - С. 216.
5. Model polydimethylsiloxanes subjected to thermal weathering: effect on molecular weight distributions. E. Valles, C. Sarmoria, M. Villar, M. Lazzari, O. Chiantore // Polymer Degradation & Stability. - 2000. - Vol. 69. - N 1. - P. 67.
6. Shyichuk A.V., Stavychna D.Y., White J.R. Effect of tensile stress on chain scission and crosslinking during photo-oxidation of polypropylene // Polymer Degrad. & Stability. - 2001. - Vol. 72. - P. 279.

Stavychna D.Ya., Chiantore O. Quantitative parameters of thermooxidative degradation polydimethylsiloxane. The concentrations of macromolecule scissions and crosslinks have been studied depending on exposition time during 1250 hrs at 200 °C in standard atmosphere. The initial data for the crosslink and scission determination were molecular weight distributions obtained by means of GPC method.

Fig. 3, Litr. 6.

Микола Хабер, Сергій Курта, Софія Федорченко

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ

Вступ

Карбамідоформальдегідні смоли (КФС) утворюють клеєві сполуки, які у великих кількостях застосовуються в деревообробній промисловості у виробництві ДСП, фанери, меблів та в інших галузях народного господарства. Широке використання КФС зумовлене їх дешевизною і деякими перевагами у порівнянні з іншими синтетичними смолами, а саме: висока адгезійна здатність, велика швидкість твердіння, низька в'язкість при високій температурі [1, с.5].

У зв'язку з виходом української продукції на світовий ринок гостро виникла проблема в отриманні низькотоксичної смоли з мінімальним вмістом вільного формальдегіду і високою живучістю. Оптимальне розв'язання цієї проблеми сприятиме покращенню екологічної ситуації оточуючого середовища. Адже КФС, які отримані при порушенні чи при недосконалої технології, виділяють формальдегід, який при перевищенні рівня допустимої концентрації в приміщенні і тривалості впливу негативно відбивається на здоров'ї людини. Цей недолік клеїв на основі КФС, тобто надлишкове виділення формальдегіду, при застосуванні певної технології синтезу КФС можна усунути.

Основною в синтезі КФС є реакція взаємодії карбаміду з формальдегідом, яка протікає в декілька стадій. На першій стадії незалежно від умов протікання реакції проходить приєднання формальдегіду до амідної групи карбаміду з утворенням метилольних похідних. На другій стадії метилольні похідні конденсуються, утворюючи лінійні макромолекули смоли. Цей процес є дуже складним і залежить від умов проведення реакції [2, с.125].

З літературного огляду [1, с.5; 2, с.125; 3, с.5; 4, с.4; 5, с.3; 6, с.226; 7, с.5; 8, с.5] випливає, що на якість смоли впливають 5 основних факторів: мольне співвідношення формальдегіду і карбаміду, рН реакційного середовища, температура реакції на всіх стадіях процесу, використання на останній стадії синтезу вакуумної випарки та час синтезу.

В цих роботах приділено мало уваги стадії конденсації як визначній для одержання смоли високої якості. В літературі [1, с.5; 2,

с.125; 3, с.5; 4, с.4; 5, с.3; 6, с.226; 7, с.5; 8, с.5] вказаний широкий діапазон рН і температури синтезу КФС, тому в цих дослідженнях надаємо більшої уваги стадії конденсації з метою конкретного визначення діапазону параметрів проведення процесу. Підбір умов синтезу дозволяє отримати КФС з необхідними характеристиками.

Експериментальна частина

На ВАТ "Оріана" КФС отримують безперервним газофазним методом, за яким розчин карбаміду взаємодіє з формальдегідомісткими газами, утвореними окисленням метанолу. Технологічна схема стадії конденсації являє собою ряд реакторів, розміщених каскадом.

Для встановлення оптимальних умов проведення синтезу КФС протягом тривалого часу відбирались проби конденсаційного розчину смоли з основних реакторів технологічної лінії.

Згідно ГОСТ 14-231-88 визначались такі характеристики смоли:

- масова частка сухого залишку, %;
- масова частка вільного формальдегіду, %;
- умовна в'язкість при 20 °С по ВЗ – 1 з d = 5,4 мм, с;
- рН (водневий показник).

Було досліджено концентрацію метилольних груп (%) для виявлення більш конкретної картини проведення процесу на каскаді реакторів.

Для детальнішого вивчення стадії поліконденсації в цеху КФС і одержання низькотоксичної смоли зі стабільними властивостями було зібрано лабораторну установку, яка дала змогу відтворити роботу каскаду реакторів з достатньо високою точністю. Установка складається з термостата з автоматичним регулятором температури і вмонтованим рН-метром, гідрозатвора і холодильника. Синтез проводився із дотриманням всіх умов проведення синтезу і технологічного регламенту. Реакційна суміш моно- і диметиллопохідних для експерименту відбиралась із реактора поз.15 в термос, що допомогло максимально зберегти всі її параметри. Також було модифіковано пропелерну мішалку для досягнення повного змішування реакційної суміші і тим самим запобігання повної або часткової желатинізації смоли в реакторах.

При проведенні синтезів змінювались такі основні параметри технологічного процесу як рН середовища, температура та час проведення синтезу.

Обговорення результатів

У результаті проведених досліджень були побудовані графічні залежності зміни параметрів смоли залежно від часу проведення синтезу по каскаду реакторів технологічної лінії в цеху КФС ВАТ "Оріана". Ці дані дозволяють визначити найоптимальніші умови синтезу КФС.

Одним з вирішальних факторів при визначенні можливості застосування смоли є в'язкість [8, с.5]. На рис. 1 відображено зміну в'язкості передконденсато-конденсаційного розчину моно- і диметиллопохідних - з часом синтезу, починаючи із стадії лужної конденсації через кислу конденсацію до стадії стабілізації смоли.

Як видно з рис. 1, спостерігається різке зростання в'язкості в середньому від 8 с до 32 с за 1 год. кислої конденсації, що проводиться у реакторі (поз. 22). Це різке зростання пояснюється тим, що в реакторі поз. 22 під час кислої конденсації йдуть інтенсивні реакції поліконденсації моно- і диметиллопохідних з формальдегідом і між собою, що приводить до утворення низькомолекулярних олігомерів КФС, в'язкість яких у 3-4 рази вища, ніж в'язкість передконденсатора.

При подальшому синтезі в'язкість наростає повільніше, тому що процес проводиться вже в лужному середовищі, при розкисленні смоли в реакторі поз. 24 через 2-3 год. і проходженні каскаду реакторів до стандартизатора (поз. 29) протягом наступних 8-12 год. На цьому етапі в'язкість зростає на 10-20 с, але не більше, як на 20 % в порівнянні з вихідною в'язкістю.

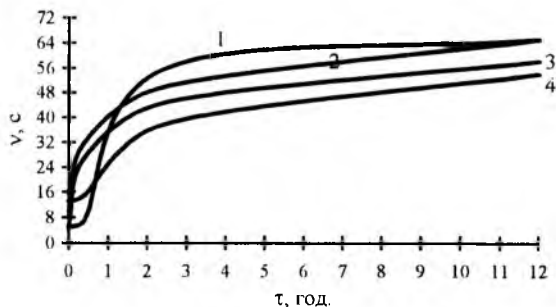


Рис.1. Залежність в'язкості конденсаційного розчину моно- і диметилольних похідних від часу синтезу.

На рис. 2. наведені криві залежності масової частки (%) сухого залишку конденсаційного розчину від часу синтезу. Дані вказують на інтенсивне зростання процентного вмісту сухого залишку

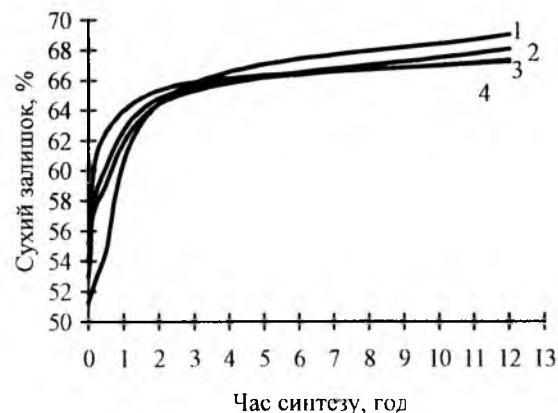


Рис.2. Залежність масової частки сухого залишку конденсаційного розчину від часу синтезу

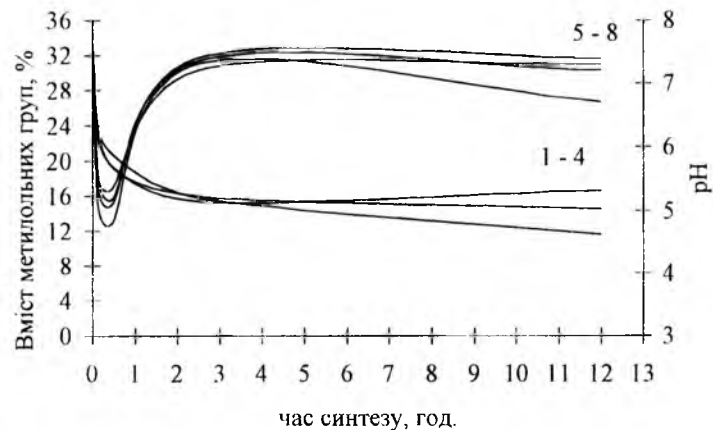


Рис. 3. Залежність масової частки метилольних груп $-CH_2OH$ (1 - 4) та pH (5 - 8) смоли від часу синтезу

протягом перших двох годин синтезу в середньому від 52 % до 64 %. За наступні 10 год. вміст сухого залишку зростає лише на 2 – 4 %. Отже, реакція поліконденсації з утворенням олігомерної КФС найінтенсивніше проходить за перші 2 год. синтезу.

На рис. 3. зображені криві залежності вмісту метилольних груп CH_2OH та іонів водню (рН) у смоли від часу контакту. Криві 1 – 4 підтверджують висновок про те, що найінтенсивніше реакції поліконденсації з використанням кінцевих метилольних груп (моно – і диметиллопохідних карбаміду) проходять протягом 1-2 год. від початку стадії кислої конденсації. При цьому їх концентрація падає від 28 % до 12 – 14 %, а потім майже не зменшується. Отже, частина метилольних груп в КФС залишається реакційноздатною, що і використовується в процесі зшивання смоли при застосуванні її як клею у виготовленні ДСП, ДВП чи з іншою метою [6, с.226].

Криві 5 – 8 (залежності рН від часу контакту) відображають таку ж характерну зміну концентрації іонів водню за перші дві години, як і при розгляданні попередніх графічних залежностей: рН різко зменшується від 7 до 5 за рахунок додавання закислювача, а далі стабілізується на певному рівні (7 – 7,5) введенням розчину лугу (NaOH).

Аналізуючи залежність однієї з найважливіших характеристик КФС – масової частки вільного формальдегіду – від рН реакційного середовища на стадії кислої конденсації (рис. 4), можна зробити такі висновки.

Після досягнення достатньої кількості метилольних груп на першій стадії синтезу – стадії приєднання формальдегіду до карбаміду – конденсацію можна прискорити зниженням рН реакційної суміші. Підкислення здійснюється шляхом порційного введення H_2SO_4 . Синтез на стадії кислої конденсації в цеху КФС ВАТ "Оріана" проводили при значенні рН 5,0 – 5,2. Але якщо швидкість витрати метилольних груп в результаті реакції конденсації перевищить швидкість їх виникнення в результаті реакції приєднання (при занадто низькому рН), а карбамід не був попередньо настільки метилованим, щоб різниця швидкостей могла бути покрита за рахунок вже існуючих метилольних груп, то відбудеться осадження гідрофобного полімеру, який повністю або частково вільний від гідрофільних груп [4, с.4].

Згідно рис. 4, оптимальним значенням концентрації іонів водню для одержання КФС із зниженим вмістом вільного формальдегіду є рН 4,2 – 4,5. Смола виходить з невеликим вмістом вільного формальдегіду, не втрачаючи при цьому своєї

життєздатності. Ця смола може використовуватись для виготовлення меблів, що йдуть на експорт.

Та недоліками синтезу при даних умовах є дуже малий час контакту з підкислювачем (до 5 хв.), а також потенційна можливість повної або часткової желатинізації смоли. Адже при низькому значенні рН йде інтенсивна реакція утворення метиленових зв'язків, зростає в'язкість та зменшується розчинність смоли [3, с.5].

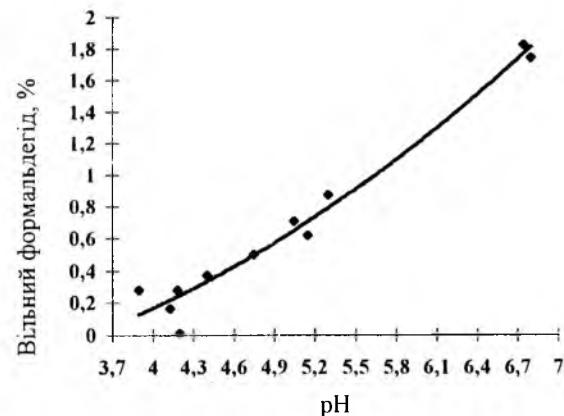


Рис. 4. Залежність масової частки вільного формальдегіду від рН реакційного середовища на стадії кислої конденсації

При збільшенні рН конденсаційного розчину процес проходить повільно, повільно зростає й в'язкість смоли. Але даним методом не можна одержувати смоли з низьким вмістом вільного формальдегіду (меншим, за 0,9 %), виходячи із технологічних можливостей цеху КФС. При дуже високих значеннях рН на стадії кислої конденсації значно зростає тривалість реакції поліконденсації, утворюється низьков'язкісна смола.

Якщо на стадії закислення реакційної суміші підняти температуру, то швидкість реакції значно зростає, що приводить до різкого зростання в'язкості смоли і відповідно до зменшення часу проведення синтезу [7, с.5]. Важливо не пропустити точку розкислення смоли, тобто затримати синтез на потрібній стадії шляхом охолодження реакційної суміші і доведення її до рН 7.

У результаті синтезу при даних умовах було одержано смоли середньої якості із вмістом вільного формальдегіду 0,69 - 0,97 %. Та, оскільки встановлення рівноваги реакції карбаміду і формальдегіду ускладнено протіканням побічних реакцій при підвищеній

температурі, недоцільно підтримувати температуру реакції на цьому рівні із-за можливості желатинізації смоли[5, с.3].

Лабораторний експеримент проводився згідно регламенту при температурі 100 – 106 °С на стадії розкислення. При підвищенні температури понад 106 °С спостерігається спінення смоли. Це явище може привести до виривання кришки реактора через утворення надлишкового внутрішнього тиску. Зниження температури реакційної суміші на стадії розкислення приводило до неповного виділення води із суміші і відповідно до заниженого значення в'язкості готового продукту.

При збільшенні часу проведення синтезу на стадії розкислення спостерігався вихід смоли з високою в'язкістю кінцевого продукту і вмістом вільного формальдегіду 0,78 – 0,93 %. Недоліком даної смоли є низька розчинність у воді з утворенням осаду на стінках посудини та високий вміст формальдегіду.

Висновки

1. На основі довготривалого вивчення технологічного процесу одержання КФС у цеху ВАТ "Оріана" досліджено особливості безперервного способу синтезу смол. Кожна стадія процесу, а саме лужної та кислотної конденсації і стабілізації, проходить одночасно в різних реакторах, розділена часом перебування в них смоли. Процес безперервного синтезу регулюється в основному швидкістю подачі реагентів, зміною їх концентрації, що і визначає якісні характеристики смоли. Властивості смоли формуються на стадії кислотної конденсації, тобто протягом перших двох годин синтезу після виходу з реактора (поз. 15). Далі відбувається процес стабілізації смоли і вирівнювання її параметрів.

2. Результати, одержані під час вивчення технологічного процесу та при проведенні лабораторних синтезів, дають можливість визначити найоптимальніші технологічні параметри проведення синтезу КФС по всій технологічній лінії каскаду реакторів у цеху КФС ВАТ "Оріана".

1. Бжезинский Я., Вирпша З. Аминопласты. - М.: Химия, 1973. – 5 с.
2. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. – М.: Лесная промышленность, 1987. – С. 110.
3. Заявка ГДР № 209710, МПК: С 08 G 12/12, 30.08.92. Способ получения водного раствора МФС с низким содержанием формальдегида. – 5 с.

4. Заявка ЕПВ № 010068, МПК: С 08 G 12/12, 08.06.86., № 32. Способ получения клеев для древесины. – 4 с.
5. Заявка ЕПВ № 0366879, МПК: С 08 G 12/12, 09.05.90., № 9. Способ получения реакционноспособного клея из смолы на основе карбамида и формальдегида. – 3 с.
6. Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. – М.: Химия, 1983. – 226 с.
7. Патент України № 21503, МПК: С 08 G 12/12, 25.07.98., № 2. Спосіб одержання карбамідоформальдегідних смол. – 5 с.
8. Свиткина М.М., Тереб А.С., Шварцман Г.М. Малотоксичные карбамидные смолы в деревообрабатывающей промышленности. – М.: ВНИПИЕСИ Леспром, 1972. 5 с.

Chaber M.V., Kurta S.A., Phedorchenko S.V. Investigation of the technology is obtaining of the ureaformaldehyde resins. We want carry investigation of the technology to be obtain of the urea-formaldehyde resins in the department of the "Oriana", and in the base of the results, we was suggested optimal technology parameters of the synthesis urea-formaldehyde resins.

Fig. 4, Litr. 8

Фізична і колоїдна хімія

Геннадій Сіренко, Микола Семенюк

АДГЕЗІЯ З ДЕФОРМАЦІЄЮ В ЗОНІ КОНТАКТУ АНІЗОТРОПНИХ ШОРСТКИХ ПОВЕРХОНЬ, ЗМОДЕЛЬОВАНИХ ВИПАДКОВИМ ПОЛЕМ

Постановка завдання дослідження

Адгезійна взаємодія між двома твердими тілами залежить від природи і форми цих тіл, природи середовища, що їх розмежує, зовнішніх умов процесів на молекулярному рівні в зоні безпосереднього контакту і величини сили, що визначає процес зближення або роз'єднання тіл [4, с.472; 9, с.280]. Питання про розрахунок величини сили адгезії малих частинок або поверхонь твердих тіл до шорстких поверхонь в умовах недостатньої інформації про контакт цих тіл відноситься до числа невирішених проблем [12, с.432; 13, с.450; 14, с.126]. Експериментально доведено [12, с.432; 13, с.450; 14, с.126], що шорсткість поверхні може збільшувати, або зменшувати силу адгезії порівняно з адгезійною взаємодією частинок з рівними твердими поверхнями, що пов'язано із співвідношенням розмірів частинок і висотою, радіусом кривини та кроком вершин мікронерівностей, числом точок контакту та розташуванням частинок відносно шорсткості поверхонь. Для оцінки впливу шорсткості поверхонь на адгезію у відповідні рівняння [12, с.432] введений ефективний радіус контакту, що враховує механічну шорсткість двох контактуючих тіл, та радіус кривини, який враховує молекулярну шорсткість поверхонь співвідношенням розмірів кристалічної ґратки і висоти вершин мікро-нерівностей. Обмеженість такого підходу наявна. Результати розрахунку сили адгезії частинок і поверхні або шорсткої і рівної поверхонь будуть визначатися вибраними моделями частинок і шорсткої поверхні.

Вибір моделі

При описі шорсткої твердої поверхні і розрахунках фактичної площі контакту /ФПК/ застосовують моделі поверхні у такому вигляді: набору сфер, розподілених по висоті лінійно або нелінійно [7, с.274; 8, с.227; 11, с.1447; 21, с.526; 47, с.918; 48, с.190; 55, с.300; 60, с.89; 68, с.647], набору стрижнів, розподілених по висоті лінійно або за законом Гаусса [20, с.145; 21, с.526; 22, с.480;

23, с.1621], сфер і циліндрів, рівномірно розподілених на поверхні і таких, що мають однаковий радіус кривини і однакову висоту [67, с.921], конусів [28, с.95; 57, с.472; 58, с.235], зрізаних конусів [49, с.372], пірамід [56, с.129], сфер, симетричних клинів, конусів з кутом розхилу $\pi/2$, які мають лінійний, нормальний або Пуассона розподіл по висоті і випадковий розподіл по поверхні [59, с.1168], еліпсоїдів [1, с.224; 28, с.95] тощо.

При цьому припускають сталість радіуса або кута при вершині, а закон розподілу висоти нерівностей визначається експериментально.

Накладання обмежень на форму виступів віддає модель від реальної поверхні. Як засвідчила зйомка топографічної мапи поверхні ряду профілів, реальна форма мікровиступів є далекою від правильної [66, с.109; 70, с.205]. Тому виникає проблема адекватності опису реальної поверхні простими моделями.

Так, згідно [1, с.224; 43, с.344], ізотропна шорсткість поверхні виникає після торцевого точіння, електродієвої, ультразвукової або віброабразивної обробки, доводки незакріпленим абразивом, шабрування і в окремих випадках – в процесах тертя і зношування. А випадкова анізотропна шорсткість поверхні виникає при шліфуванні циліндричною і торцевою поверхнею кружала, хонінгуванні, суперфінішуванні, прокатці, протяганні і в процесах тертя і зношування.

При механічній обробці і в процесах тертя і зношування виникають нерівності різних розмірів, які розташовані на інших нерівностях. Опис такої поверхні неможливо зробити простими моделями.

Вплив анізотропної шорсткості на зносостійкість металевих спряжених нар підтверджується роботами [10, с.78; 30, с.137; 45, с.120]. Авторами зроблено висновок, що нормування анізотропної шорсткості необхідне для досягнення високої зносостійкості.

Навіть порівняльний аналіз стрижневої, сферичної і еліпсоїдної моделей показує, що при розрахунках опорної площі стрижнева модель різниться від еліпсоїдної до 30%, а сферична від еліпсоїдної до 15% [29, с.56].

Існують способи опису шорсткої поверхні, що базуються на використанні 24 параметрів шорсткості і хвилястості [17, с.136; 18, с.440], які визначаються по профілограмах профілю поверхні і зняті в кількох напрямках. Обмеженість інформації про шорстку поверхню тертя за допомогою цих 24 параметрів є загально визнаним фактом [1, с.224; 43, с.344].

Відомі спроби створення простого критерію оцінки шорсткості, який би у повній мірі характеризував експлуатаційні

властивості поверхні [17, с.136; 26, с.222]. Так, в [15, с.112; 16, с.89] запропонований безрозмірний комплекс:

$$\Delta^* = R_{\max} / \bar{r} b^{1/\nu},$$

де R_{\max} - найбільша висота нерівностей профілю,

\bar{r} - середній радіус одиничних нерівностей;

b, ν - параметри кривої Аббота - степеневі апроксимації

початкової ділянки відносно опорної довжини профілю t_p^* на заданому рівні p^* [46, с.569];

$$t_p^* = b(h_c / R_{\max})^\nu;$$

h_c - зближення поверхонь.

Параметри шорсткості, опорна крива, R_{\max} і безрозмірний комплекс Δ^* визначаються по опосередчених даних профілограм.

Дослідження шорсткої поверхні методами одномірних випадкових функцій [32, с.40; 42, с.169; 53, с.279; 71, с.96; 72, с.16] базуються на двох припущеннях: статистичні характеристики поверхні приймаються рівними статистичним характеристикам профілограми цієї ж поверхні; вершини нерівностей вважають сферичними.

Профілограма вказує на менше число високих піків порівняно з дійсним числом високих вершин на поверхні, тому що профілограма з більшою ймовірністю проходить по схилу виступу на поверхні, ніж по вершині. Навіть для грубої поверхні і поверхні, яка отримана різанням і яка має вузьку спектральну функцію, мало ймовірно, що всі нерівності будуть проходити через середню лінію профілю. Як показано в [41, с.85], середня висота виступів профілю на 80% менша середньої висоти виступів поверхні.

Таким чином, перше припущення приводить до помилки при визначенні розподілу висот вершин, кривини і градієнту поверхні: профілограма дає знижені ймовірності високих вершин, знижені кривини у вершинах і знижені середні градієнти.

На цій же підставі крива опорної поверхні достатньо неточно визначає площу поверхні на відповідному рівні, тому що певна сума відрізків профілограми являє собою переріз нерівностей поверхні по схилах і, таким чином, непропорційна площі на даній висоті.

Ймовірність, що на профілограмі зустрінеться максимальний виступ, дуже мала.

Таким чином, величини \bar{r} , R_{\max} , b , ν , Δ^* визначаються з невеликою точністю. Друге припущення допускає рівність кривин у напрямках осей, що приводить до похибок у визначенні середньої кривини, головних кривин і відношення головних кривин у вершині мікронерівностей.

Наприклад, задача визначення головних кривин і відношення головних кривин у вершинах мікронерівностей вирішується таким чином: в двох перпендикулярних напрямках, які відповідають поздовжній і поперечній шорсткостям, знімаються профілограми, по них визначаються радіуси кривин у вершинах мікронерівностей, які і приймаються за головні.

Дослідження точності цього методу визначення головних кривин і відношення головних кривин показало, що при відносній похибці при значеннях кута похибки $\psi = 1^\circ, 3^\circ, 5^\circ, 10^\circ$ відношення кривин l міняється від 1 до 0,0004. Так, при $l \geq 0,126$ метод дає задовільні результати. При малому відношенні кривин ($l < 0,126$) із зменшенням l похибка катастрофічно зростає, що веде до непридатності формули для визначення ексцентриситету. Наприклад, при $l < 0,9$ ексцентриситет

$$e^2 \approx 1 - l^{4/3}.$$

Тому необхідно знайти спосіб визначення головних кривин, який не вимагає визначення поздовжнього і поперечного напрямків на поверхні і, таким чином, не був би пов'язаний з кутом похибки ψ .

Для опису статистично однорідної ізотропної поверхні в [25, с.124; 54, с.212; 61, с.245; 62, с.234; 63, с.157; 64, с.321; 65, с.439] при дослідженні поверхні океану при хвилюванні і в [27, с.85] при вивченні ізотропної поверхні застосували випадкову функцію для двох змінних $z = z(x, y)$, яка має автокореляційну функцію АКФ $R(x, y)$ і допускає її спектральний розклад Фур'є $\Phi(k_x, k_y)$ на гармонічні компоненти K_x, K_y хвильового

вектора \vec{K} при цьому характеристики поверхні можна виразити через моменти спектральної густини (СГ):

$$m_{pq} = \text{Re} \int_{-\infty-\infty}^{\infty \infty} \Phi(k_x, k_y) k_x^p k_y^q dk_x dk_y, \quad (1)$$

де Re – дійсна частина числа.

Лонге-Гігінс отримав співвідношення для густин піків анізотропної гауссовської поверхні [63, с.157; 64, с.321], а в [25, с.124] розглядає питання про кутові коефіцієнти і градієнти такої поверхні.

Наближені методи отримання характеристик анізотропної поверхні на основі теорії випадкових функцій і з використанням кривої опорної поверхні, а також пов'язані з ними методи розрахунків фактичної площі контакту, оцінки триботехнічних властивостей контактуючої поверхні узагальнені в [1, с.224; 17, с.136].

Найяк [27, с.85] отримав розподіл висот вершин, середню кривину у вершині і градієнт ізотропної поверхні тертя, висоти і кривини піків і кутовий коефіцієнт профілограми. Крім того, Найяк розглянув методику знаходження моментів спектральної густини ізотропної поверхні по одній профілограмі, яка виміряна у довільному напрямку, а також показав відмінності густини ймовірностей висот вершин поверхні і піків профілограми від очікуваних значень кривин вершин поверхні і піків профілограми. Встановлена відмінність статистичних характеристик профілограми суттєва і для анізотропної поверхні.

Теорія [27, с.85] застосовувалась для аналізу ізотропної поверхні при пружному контакті [53, с.87], при пластичній течії [51, с.169] і при адгезії [50, с.399]. В [1, с.224] розглянуті деякі наближені методи отримання характеристик анізотропної поверхні, а в [2, с.241; 3, с.651] – розрахунки з використанням моделі ізотропних поверхонь.

Модель анізотропної шорсткої поверхні у вигляді реалізації однорідного випадкового поля $z = z(x, y)$, отриманого із відповідного ізотропного поля шляхом розтягування по одній з координат, розглянута в [6, с.14; 58, с.235]. Ця модель являє собою рідкісний випадок анізотропної поверхні, яка може бути отримана при окремих видах абразивної обробки або фрикційного припрацювання.

Використовуючи рідкісний випадок апроксимації АКФ виду

$$R(x, y) = \exp[-(a_1 x^2 + a_2 y^2)],$$

в [24, с.152] аналізується анізотропна поверхня. Вибір такої апроксимації пов'язаний з тим, щоб далі отримати матрицю кореляційних співвідношень для анізотропної поверхні, яка співпадала б по структурі з матрицею кореляційних співвідношень

для ізотропної поверхні. Це говорить про штучний підхід до опису анізотропної поверхні.

Взагалі, апроксимація АКФ функціями визначеного виду [31, с.5; 32, с.210; 33, с.17; 34, с.3; 71, с.97] веде до огрублення випадкового процесу і може бути джерелом похибок при визначенні СГ. Необхідність подібного підходу показана в [27, с.85].

Відзначимо, що в [5, с.16] аналізується поодинокий випадок анізотропної поверхні, яка має виступи з великим ексцентриситетом і орієнтованих в одному напрямку, причому вісь OX орієнтована в напрямку мікронерівностей. Тоді в силу симетрії будемо мати такі співвідношення моментів СГ: $m_{11} = m_{13} = m_{31} = 0$. Крім того, $m_{04} \gg m_{40}$, що рівнозначно $m_{02} \gg m_{20}$.

Для опису такої поверхні необхідно мати п'ять параметрів: дисперсію висот поверхні відносно середньої площини m_{00} , середні квадрати кутів нахилу в двох головних напрямках m_{20} і m_{02} і середні квадрати двох головних кривин m_{40} і m_{04} . Стосовно такої поверхні авторами [5, с.16] розглядається фактична площа контакту (ФПК) і умови переходу пружного деформування до пластичної течії.

Використовуючи модель випадкового поля шорсткої поверхні і не пов'язуючи її з АКФ якогось певного виду, не використовуючи припущення, які прийняті для опису поверхні одномірними випадковими функціями або поверхні з сильною анізотропією і орієнтованими мікронерівностями, а також не припускаючи певної форми нерівностей, в [35, с.22; 37, с.467; 38, с.465, 40, с.22; 41, с.85; 69, с.60] отримано співвідношення для законів розподілення основних параметрів анізотропних поверхонь: густини ймовірності висот вершин, середньої кривини у вершині мікронерівностей, градієнту поверхні, певної кривини у вершині, головних кривин і співвідношення головних кривин у вершині мікронерівностей анізотропної поверхні, а також для середньої висоти виступів шорсткої поверхні і густини плям контакту при сполученні шорсткої поверхні з рівною.

При цьому, з опису топографії анізотропної поверхні як частинний випадок витікали результати для ізотропної поверхні, які для густини ймовірності висот вершин, середньої кривини мікронерівностей поверхні у вершині і градієнта були приведені до раніше відомих результатів [27, с.85], крім того, дослідження фактичної площини контакту за методами опорних кривих і випадкового поля показало, що запропонована в [37, с.465] модель опису анізотропної поверхні випадковим полем дає розрахунок ФПК близький до експериментального [36, с.467], що дозволяє прийняти цю модель у подальших теоретичних дослідженнях адгезійної взаємодії.

Результати дослідження

Розглянемо адгезійну взаємодію еліпсоїдної частинки з жорсткою рівною поверхнею з урахуванням деформації в зоні контакту.

Нехай система координат розташована таким чином, що вісь OZ нормальна до рівної поверхні, а осі OX і OY знаходяться в площинах головних нормальних перерізів частинки, кривини яких H_1 і H_2 .

Зближення еліпсоїдної частинки H_c , відстань між поверхнями H_p (рис.1), а $\omega(x, y)$ – рівняння поверхні частинки, то, розкладаючи $\omega(x, y)$ в ряд Тейлора і нехтуючи членами третього порядку, отримаємо рівняння еліптичної поверхні у вигляді:

$$\omega = \frac{1}{2} H_1 x^2 + \frac{1}{2} H_2 y^2$$

Переріз на рівні ω являє собою еліпс

$$\frac{x^2}{2\omega} + \frac{y^2}{2\omega} = 1$$

$$\frac{x^2}{H_1} + \frac{y^2}{H_2} = 1$$

з напівосями

$$a_1 = \sqrt{\frac{2\omega}{H_2}}; \quad b_1 = \sqrt{\frac{2\omega}{H_1}}$$

Ексцентриситет еліпса

$$e = \sqrt{1 - \frac{a_1^2}{b_1^2}} = \sqrt{1 - l},$$

де l – співвідношення кривин.

Площина еліпсу на рівні перерізу ω :

$$S(\omega) = \frac{2\pi\omega}{\sqrt{H_1 H_2}} = \frac{2\pi\omega}{\sqrt{K}}, \quad (2)$$

де K – повна кривина поверхні частинки.

Площа перерізу $S_1(\omega)$ на рівні

$$\omega \geq H_p + H_c \quad (3)$$

пружно деформованої еліпсоїдної частинки відрізняється від відповідної площі недеформованої частинки в $\alpha_c(\omega)$ разів:

$$S_1(\omega) = \alpha_c(\omega) S(\omega). \quad (4)$$

На площадці контакту маємо умови:

$$\omega = H_c + H_p, \quad (5)$$

а відношення $\alpha_c(\omega)$ дорівнює:

$$\alpha_c(H_p + H_c) = \frac{E(e_y)}{U(e_y)(l+1)^{1/6}}, \quad (6)$$

де $U(e_y)$, $E(e_y)$ – повні еліптичні інтеграли 1-го і 2-го роду відповідно [19, с.832];

e_y – ексцентриситет площадки пружно деформованої частинки.

Згідно (6), α_c залежить лише від геометричного фактора l і не залежить від силового фактора – діючої сили. α_c приблизно дорівнює 0,5 при пружному контакті і зміні l від 0,0005 до 1,0 (рис.2). Для пластично деформованої частинки $\alpha_c = 1$.

Сила молекулярної взаємодії двох площин у розрахунку на одиницю площі дорівнює [12, с.432]:

$$F_1 = \frac{\pi \eta_j \lambda_l}{2H_r^4}, \quad (7)$$

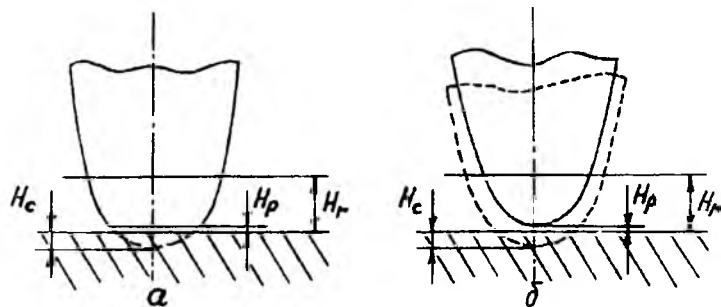


Рис. 1. Схема контакту еліпсоїдної частинки з жорсткою рівною поверхнею:

а – пластичний контакт; б – пружний контакт

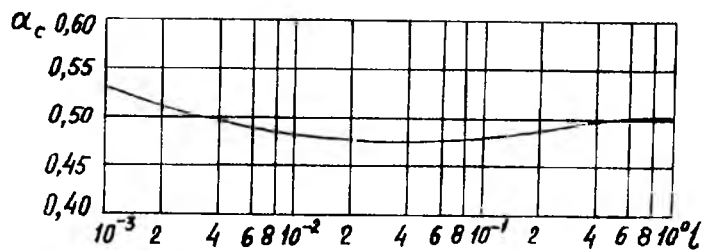


Рис. 2. Залежність співвідношення площ контакту і перерізу від співвідношення головних кривин у вершині.

де n_1 – число молекул (n_1, n_2) в одиниці об'єму контактуючих тіл;

λ_1 – стала Лондона;

H_r – відстань між площиною і перерізом.

Враховуючи швидке згасання сили F_1 із зростанням відстані H_r , для знаходження сили молекулярної взаємодії частинки і площини прийемо такі обмеження: верхня границя інтегрування дорівнює нескінченності, у випадку пружного контакту $\alpha_c(\omega) \approx 0,5$ при $\omega > H_c + H_p$.

Сила молекулярної взаємодії частинки і площини дорівнює:

$$F_m = \alpha_c \int_{H_p}^{\infty} \frac{\pi n_1 \lambda_1}{2 H_r^4} \cdot \frac{n_2 2 \pi (H_r + H_c)}{\sqrt{K}} dH_r = \frac{\alpha_c A}{6 H_p^2 \sqrt{K}} \left(3 + 2 \frac{H_c}{H_p} \right), \quad (8)$$

де $A = \pi^2 n_1 n_2 \lambda_1$ – стала Ван-дер-Ваальса.

З (8) як частинний випадок витікає результат [12, с.432] молекулярної взаємодії кульової частини діаметром d з площиною. Тут $\sqrt{K} = 2d$, а $\alpha_c = 1$, оскільки не враховувалась різниця між деформованою і недеформованою частинкою на відповідних перерізах, що справедливо лише для пластичного контакту. При цьому замість H_c необхідно взяти $H_1 = H_c + H_p$, тоді (8) набуде вигляду:

$$F_m = \frac{Ad}{12H_p^2} \left(3 + \frac{2(H_1 - H_p)}{H_p} \right) = \frac{Ad}{12H_p^2} \left(1 + \frac{2H_1}{H_p} \right), \quad (9)$$

що співпадає з [12, с.432].

У випадку пружного контакту сила адгезії зменшиться силою відштовхування F_0 за рахунок пружних властивостей контактуючих тіл (для пластичного контакту $F_0 = 0$):

$$F_0 = R_2 E' \frac{H_c^{3/2}}{H^{1/2}}, \quad (10)$$

$$\text{де } R_2 = \frac{2\pi}{3U(e_y)} \left[\frac{E(e_y)}{U(e_y)(1-e_y^2)} \right]^{1/2}; \quad (11)$$

E' - зведений модуль Юнга контактуючих тіл;
 \bar{H} - середня кривина.

Таким чином, сила адгезійної взаємодії еліпсоїдної частинки з площиною з урахуванням деформації в зоні контакту дорівнює:

$$F_y = \frac{A}{12H_p^2 \sqrt{K}} \left(3 + 2 \frac{H_c}{H_p} \right) - R_2 E' \frac{H_c^{3/2}}{\bar{H}^{1/2}}; \quad (12)$$

при пластичному контакті:

$$F_n = \frac{A}{6H_p^2 \sqrt{K}} \left(3 + 2 \frac{H_c}{H_p} \right). \quad (13)$$

2 Визначимо питому силу адгезії пружної шорсткої поверхні, змодельованої випадковим полем [37, с.465; 38, с.815], до жорсткої рівної поверхні при пружно-пластичному контакті.

Використовуючи (12), силу адгезії виступу висотою ε'_1 шорсткої поверхні, що контактує пружно з жорсткою рівною поверхнею на рівні h , визначимо так:

$$F_{iy}(\varepsilon'_1) = \frac{A}{12m_{00} h_p^2 \sqrt{K(\varepsilon'_1)}} \left[3 + \frac{2(\varepsilon'_1 - h)}{h_p} \right] - R_2(\varepsilon'_1) E' m_{00}^{3/4} \frac{(\varepsilon'_1 - h)^{3/2}}{\bar{H}^{1/2}(\varepsilon'_1)}, \quad (14)$$

$$\text{де } \varepsilon'_2 = \frac{\varepsilon_1}{\sqrt{m_{00}}} = \frac{\varepsilon_1}{\sigma} = \frac{z}{\sigma};$$

$\varepsilon_1 = z$;
 σ - середнє квадратичне значення висоти мікронервностей;

m_{00} - момент СГ нульового порядку (1);

$K(\varepsilon'_1) = \frac{S(\varepsilon'_1)}{p(\varepsilon'_1)}$ - повна кривина мікронервності у вершині висотою ε'_1 ;

$p(\varepsilon'_1)$ - густина ймовірності висот вершин у точці ε'_1 [37, с.465];

$S(\varepsilon'_1)$ - функція [38, с.815];

$$R_2(\varepsilon'_1) = \frac{2\pi}{3U(e_y)} \left[\frac{E(e_y)}{U(e_y)(1-e_y^2)} \right]^{1/2};$$

e_y - ексцентриситет площадки контакту пружно деформованого виступу висотою ε'_1 , який визначається за рівнянням [44, с.270]:

$$l(\varepsilon'_1) = \frac{(1-e_y^2)[U(e_y) - E(e_y)]}{E(e_y) - (1-e_y^2)U(e_y)} \text{ - співвідношення головних кривин,}$$

де $H_1(\varepsilon'_1)$ і $H_2(\varepsilon'_1)$ - головні кривини у вершині висотою (ε'_1) [38, с.815];

$\bar{H}(\varepsilon'_1)$ - середня кривина у вершині висотою (ε'_1) [37, с.465];

$h = d' m_{00}^{-1/2}$ - наближення [38, с.815], де d' - відстань між середньою площиною шорсткої поверхні і жорсткою рівною поверхнею при заданому зусиллі;

Зближення h_c і наближення h виступу висотою ε'_1 шорсткої поверхні до жорсткої рівної поверхні зв'язані співвідношенням [38, с.815]:

$$h_c(\varepsilon'_1) = \varepsilon'_1 - h$$

Наближення h пов'язане з ансамблем мікронерівностей, а зближення h_c – з однічною найвищою нерівністю.

Використовуючи (13), силу адгезії виступу висотою (ε'_1) шорсткої поверхні, що контактує пластично з жорсткою гладкою поверхнею на рівні h , визначено так:

$$F_{in}(\varepsilon'_1) = \frac{A}{6m_{00}h_p^2\sqrt{K(\varepsilon'_1)}} \left[3 + \frac{2(\varepsilon'_1 - h)}{h_p} \right]. \quad (15)$$

Звідси математичне сподівання сили адгезії плями контакту:

$$\bar{F}_i = \frac{D}{\delta} \int_h^\infty p(\varepsilon'_1) \left\{ F_{ly}(\varepsilon'_1) V_1[\xi_1(\varepsilon'_1)] + F_{in}(\varepsilon'_1) V_2[\xi_2(\varepsilon'_1)] \right\} d\varepsilon'_1, \quad (16)$$

де D – густина вершин мікронерівностей [25, с.124];

δ – густина плям контакту при заданому наближенні, що на підставі [25, с.124; 37, с. 465] дорівнює:

$$\delta = D \int_h^\infty p(\varepsilon'_1) d\varepsilon'_1; \quad (17)$$

$$V_1(\xi_1) = \begin{cases} 1 \text{ при } \xi_1 > 0; \\ 0 \text{ при } \xi_1 \leq 0; \end{cases} \quad (18)$$

$$V_2(\xi_2) = \begin{cases} 1 \text{ при } \xi_2 \geq 0; \\ 0 \text{ при } \xi_2 < 0; \end{cases} \quad (19)$$

$$\xi_1(\varepsilon'_1) = h_c(\varepsilon'_1) + h - \varepsilon'_1; \quad (20)$$

$$\xi_2(\varepsilon'_1) = \varepsilon'_1 - h - h_c(\varepsilon'_1). \quad (21)$$

Тут для пружного контакту $V_2(\xi_2) = 0$, для пластичного – $V_1(\xi_1) = 0$. Силу адгезії, що припадає на одиницю номінальної площі шорсткої поверхні, назовемо питомою силою адгезії.

Питома сила адгезії пружної шорсткої поверхні, що змодельована випадковим полем [37, с.465; 38, с.815], до жорсткої рівної поверхні дорівнює:

$$F = D \int_h^\infty p(\varepsilon'_1) \left\{ \left[\frac{A}{12m_{00}h_p^2\sqrt{K(\varepsilon'_1)}} \left(3 + \frac{2(\varepsilon'_1 - h)}{h_p} \right) - R_2(\varepsilon'_1) E' m_{00}^{3/4} \frac{(\varepsilon'_1 - h)^{3/2}}{\sqrt{H(\varepsilon'_1)}} \right] V_1[\xi_1(\varepsilon'_1)] + \frac{A}{6m_{00}h_p^2\sqrt{K(\varepsilon'_1)}} \left(3 + \frac{2(\varepsilon'_1 - h)}{h_p} \right) V_2[\xi_2(\varepsilon'_1)] \right\} d\varepsilon'_1,$$

де $h_p = H_p \sqrt{m_{00}}$ – безрозмірна величина товщини прошарку між контактуючими тілами.

Аналогічно в [39, с.1010; 69, с.60] використана модель випадкового поля [35, с.22; 37, с.465; 38, с.815] для опису контактних явищ – фактичної площі контакту, коефіцієнта тертя, термічного та електричного опору, питомої площі поверхні та питомого об'єму зазору спряжених шорстких поверхонь.

Висновки

1. На підставі аналізу описів шорсткої твердої поверхні вибрана модель випадкового поля для адгезійної взаємодії.

2. Отримана формула для розрахунку сили молекулярної взаємодії еліпсоїдної частинки з шорсткою рівною поверхнею з урахуванням деформації в зоні контакту.
 3. Отримана формула для розрахунку питомої сили адгезії пружної шорсткої поверхні, що змодельована випадковим полем, до жорсткої пружної поверхні при пружно-пластичному контакті з урахуванням деформації в зоні контакту.
 4. У цих дослідженнях розглядається лише молекулярна складова адгезії. Електричні явища та подвійні електричні шари, що виникають при контакті тіл, відіграють значну роль в адгезії твердих тіл. Врахування внеску шорсткості поверхні в електричну складову адгезії теж є складним завданням дослідження.
1. Айнбіндер С.Б., Тюнина Э.Л. Введение в теорию полимеров. – Рига: Зинатне, 1978. – 224 с.
 2. Айнбіндер С.Б., Тюнина Э.Л. Трение полимерных материалов. Расчет коэффициента трения при контакте изотропных поверхностей// Механика полимеров. – 1977. - №2. – С.241.
 3. Айнбіндер С.Б., Тюнина Э.Л. Трение полимерных материалов. Расчет коэффициента трения при контакте поверхностей с неровностями несферической формы// Механика полимеров. – 1977. - №4. – С.651.
 4. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. – М.: Физматгиздат, 1963. – 472 с.
 5. Буш А.В., Гибсон Р.Д., Кио Г.П. Шероховатые поверхности с сильной анизотропией// Проблемы трения и смазки. – 1979. – Т.101. - Сер. F. - №1. – С.16.
 6. Гупта П.К., Кук Н.Х. Статистический анализ механического взаимодействия шероховатых поверхностей// Проблемы трения и смазки. – 1972. – Т.94, №1. – С.14.
 7. Демкин Н.Б. Геометрия и механика контактирования шероховатых тел// Теория трения, износа и проблемы стандартизации. – Брянск: Брянское книжное изд-во, 1978. – С.274.
 8. Демкин Н.Б. Контактное взаимодействие шероховатых поверхностей. – М.: Наука, 1970. – 227 с.
 9. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. – М.: Наука, 1973. – 280 с.
 10. Долголенко В.П. Влияние направления следов обработки на износ плоских пар трения// Качество поверхности деталей машин. - №4. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – С.78.
 11. Журавлев В.А. К вопросу о теоретическом обосновании закона Амонтона-Кулона для трения несмазанных поверхностей// Журнал технической физики. – 1940. - Т.10. - Вып.17. – С.1447.
 12. Зимон А.Д. Адгезия пыли и порошков. – М.: Химия, 1976. – 432с.
 13. Зимон А.Д., Серебряков Г.А. Журнал физической химии. - Т.45. - №2. – С.450.
 14. Зимон А.Д., Серебряков Г.А. Журнал физической химии. - Т.46. - №1. – С.126.
 15. Комбалов В.С. Влияние шероховатости твердых тел на трение и износ. – М.: Наука, 1974. – 112с.
 16. Комбалов В.С. О комплексной оценке шероховатости поверхностей в задачах трения и износа и ее связи с величиной Δ^* // Контактное взаимодействие твердых тел и расчет сил трения и износа. – М.: Наука: 1971. – С.89.
 17. Комбалов В.С. Оценка триботехнических свойств контактирующих поверхностей. – М.: Наука, 1983. – 136с.
 18. Комбалов В.С. Состояние и перспективы работ по исследованию влияния шероховатости на фрикционные характеристики пар трения// Трение и износ. – 1980. – Т.1, №3. – С.440.
 19. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Пер. И.Г. Арамановича, А.М. Березмана, И.А. Войништейна и др. – М.: Наука, 1978. – 832с.
 20. Крагельский И.В. Влияние различных параметров на величину коэффициента трения несмазанных поверхностей// Журнал технической физики. 1943. – Т.13. - Вып.13. – 145с.
 21. Крагельский И.В., Добычин М.Н. Комбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. – М.: Машиностроение, 1977. – 526с.
 22. Крагельский И.В. Трение и износ. – М.: Машиностроение, 1968. – 480с.
 23. Крагельский И.В. Трение покоя двух шероховатых поверхностей// Известия АН СССР, ОТН. – 1948. - №10. – С.1621.
 24. Кризберг Ю.Я., Кокин В.П., Рудзит Я.А. Определение микротопографических параметров нерегулярной шероховатости// Технологические методы повышения качества поверхности деталей машин. – Л.: Ленинградский университет, 1978. – С.152.
 25. Лонге-Хиггинс М.С. Статистическая геометрия случайных поверхностей// Гидродинамическая неустойчивость. – М.: Мир, 1964. – С.124.

26. Михин Н.М. Внешнее трение твердых тел. – М.: Наука, 1977. – 222с.
27. Найяк П.Р. Применение модели случайного поля для исследования шероховатых поверхностей// Проблемы трения и смазки. – 1971. – Т.93. – Сер.Ф. – №3. – С.85.
28. Площадь фактического контакта сопряженных поверхностей/ П.Е. Дьяченко, Н.Н. Толкачева, Г.А. Андреева, Т.М. Карпова. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 95с.
29. Рыжов Э.В. Опорная площадь поверхностей, подвергнутых механической обработке// Вестник машиностроения. – 1964. – №4. – С.56.
30. Рыжов Э.В. Технологические методы повышения износостойкости// Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №1. – С.137.
31. Рудзит Я.А., Звиедрис А.В. Методические основы определения более сложных статистических характеристик шероховатости// Приборостроение. – Вып.9. – Рига: Рижский политехнический институт, 1973.
32. Рудзит Я.А. Микрогеометрия и контактное взаимодействие поверхностей. – Рига: Зинатне, 1975. – 210с.
33. Рудзит Я.А., Одитис И.А., Лининьш О.А. Определение исходных параметров профиля нерегулярной шероховатости// Приборостроение. – Вып.9. – Рига: Рижский политехнический институт, 1973. – С.17.
34. Рудзит Я.А., Одитис И.А. О параметрах нерегулярной шероховатости поверхности// Приборостроение. – Вып.8. – Рига: Рижский политехнический институт, 1972. – С.3.
35. Семенюк Н.Ф. Исследования топографии поверхностей методом случайного поля и разработка расчетных методов оценки фактической площади контакта при трении твердых тел: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.02.04.– Якутск: Ин-г физико-техн. проблем Севера СО ЯФ АН СССР, 1983. – 22с.
36. Семенюк Н.Ф., Калмыкова Т.Ф. Фактическая площадь упругого контакта анизотропной шероховатой поверхности с гладкой// Трение и износ. – 1983. – Т.4. – №3. – С.467.
37. Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А. Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения при помощи модели случайного поля (сообщ.1)// Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №3. – С.465.
38. Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А. Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения при помощи модели случайного поля (сообщ.2)// Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №5. – С.815.
39. Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А. Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения при помощи модели случайного поля (сообщ.3)// Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №6. – С.1010.
40. Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А. Топография и контактные явления анизотропных шероховатых поверхностей трения// Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конфер. "Трибоника и антифрикционное материаловедение". – Новочеркасск. 27-29. 05. 1980. – Новочеркасск: Изд-во Новочеркас. политех. ин-та, 1980. – С.22.
41. Семенюк Н.Ф. Средняя высота выступов шероховатой поверхности и плотность пятен контакта при контактировании шероховатой поверхности с гладкой// Трение и износ. – 1986. – Т.7. – №1. – С.85.
42. Харач Г.М., Экслер Л.И. Об определении характеристик микрогеометрии поверхности со случайной шероховатостью при расчетах трения и износа// Контактное взаимодействие твердых тел и расчет сил трения и износа. – М.: Наука, 1971. – С.169.
43. Хусу А.П., Витенберг Ю.Р., Пальмов В.А. Шероховатость поверхностей. Теоретико-вероятностный подход. – М.: Наука, 1975. – 344с.
44. Штаерман И.Я. Контактная задача теории упругости. – М. – Л.: Гостехиздат, 1949. – 270с.
45. Якобсон М.О. Качество поверхности и долговечность прямолинейных направляющих металлорежущих станков// Качество поверхности деталей машин. – №5. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С.120.
46. Abbot E.J., Firestone F.A. Specifying surface quality// Mech. Eng. – 1933. – VOL.55. – P.569.
47. Archard J.E. Elastic Deformation and the Contact of Surfaces// Nature. – 1951. – Vol.192. – P.918.
48. Archard J.E. Elastic Deformation and the laws of friction// Proc. Roy. Soc. – 1957. – Ser.A. – Vol.243. – N1233. – P.190.
49. Bowden F.P., Tabor D. The friction and lubrication of solids// Clarendon Press. – Oxford. – 1954. – P.372.
50. Bush A.W., Gibson R.D., Keogh G.P. Adhesion of rough surfaces// Wear. – 1976. – Vol.40. – P.399.
51. Bush A.W., Gibson R.D., Keogh G.P. The limit of elastic deformation in the contact of rough surfaces// Res. Comm. Mech. – 1976. – Vol.3. – P.169.
52. Bush A.W., Gibson R.D., Thomas T.R. The elastic contact of a rough surface// Wear. – 1976. – Vol.35. – P.87.

53. Cooper M.G., Mikis B.B., Yovanovich M.M. Thermal contact conductance// International Journal of heat and mass transfer. – 1969. – Vol.12. – P.279.
54. Gartwright D. E., Longuet-Higgins M. S. The statistical distribution of the maxima of a random function// Proceedings of the Royal Soc. – London. – 1956. – Vol. 237.- Ser.A, N1209. – P. 212.
55. Greenwood J. A., Williamson J.B.P. Contact of Nominally Flat Surfaces// Proceedings of the Royal Society. – 1966. – Ser.A.- Vol.295.- N1442. – P.300.
56. Hisacado T. On the mechanism of Contact between Solid Surfaces (4th report). Surface Roughness Effects on Dry Friction// Bull. ISME. – 1970. – Vol.13, N55. – P.129.
57. Joshimoto G., Tsukizoe T. On the Mechanism of wear between Metal Surfaces// Wear. – 1958. – Vol.1, N6. – P.472.
58. Kubo M. Peklenik J. An analysis of micro-geometrical isotropy for random surfaces structures// Ann. of CIRP. – 1968. –Vol.16. – P.235.
59. Ling F.F. On Asperity Distributions of Metallic Surfaces// J.of Appl. Physics. – 1958. - Vol.29, N8. – P.1168.
60. Longe A.S., Howell H.G. Friction of Elastic Solids// The Proceedings of the Physical Society. – 1954. – Vol.67, N410. – P.89.
61. Longuet-Higgins M.S. On the statistical distribution of the heights of sea waves// J.Marine Research. – 1952. – Vol.11.- N3. – P.245.
62. Longuet-Higgins M.S. Statistical Properties of a moving waveform// Proc. Cambridge Philos. Soc. – London, 1956. - N52. – P.234.
63. Longuet-Higgins M.S. Statistical Properties of an isotropic random surface// Philos. Trans. of the Royal Soc. – London, 1957. – Vol.250 - Ser.A. – P.157.
64. Longuet-Higgins M.S. The Statistical Analysis of a Random Moving Surface// Philos. Trans. of the Royal Soc. – London, 1957. – Vol 249.- Ser.A. – P.321.
65. Longuet-Higgins M.S. The Statistical distribution of the curvature of a random gaussian surface// Proc. Cambridge Philos. Soc. – London, 1958. - N54. – P.439.
66. Lubricant films in rolling contact of rough surfaces/ T.E. Tallian, Y.P. Chui, D.F. Huttenlocher, J.S. Kamenshine, L.B. Sibley, N.E. Sindlinger// Transactions of the ASLE. – 1964. – Vol.7. – P. 109.
67. Rubinstein C. A general theory of the surface friction of solids// Proc. Phys. Soc. – 1956. – Sect.B, Vol.69. – P.921.
68. Schallamach A. The Load Dependence of Rubber Friction// The Proceedings of the Physical Society. – 1952. – Vol.65B. – P.647.
69. Sirenko G., Semenyuck M. Surface Phenomena on Rough Mating Surfaces Modelled by an Anisotropic Random Fields// Abstracts, information and participants Ukrainian-French Symposium << Condensed Matter: Science and Industry. – Lviv, 20-27 February 1993. – Lviv: IPhCS NANU, 1993. – P.60.
70. Thomas T.R. Recent advances in the measurement and analysis of surface microgeometry// Wear. – 1975. – Vol.33.- N2. – P.205.
71. Whitehouse D.J., Archard J.F. The Properties of Random Surfaces of Significance in the contact// Proceedings of the Royal Soc. – 1970. – Vol.316.- Ser.A. – P.97.
72. Whitehouse D.J., Archard J.F. The properties of random surfaces in contact// Surface Mechanics, Proceedings of the ASME Annual winter meeting. – Los Angeles, Calif. – 1969. –November. – P.16.

G.O. Sirenko, M.F. Semenyuck. Adhesion with taking into account deformation of the contact area of the base description of anisotropic rough surfaces modelled by random fields. On the basis of the theory of anisotropic rough surfaces modelled by a random field (was worked out by the authors) surface phenomena on mating surfaces are considered.

The problem of adhesion interaction of the anisotropic rough surface with the rigid smooth one with due account of summit deformation in the region of elastic and plastic contact was also considered.

The ellipsoidal model of asperities of contact of particle with the smooth rigid plain has been used for the calculations of the adhesion forces.

Fig.2, Litr. 72.

Наталія Бошицька

ВПЛИВ СТРУКТУРИ І ДИСПЕРСНОСТІ ПОРОШКІВ ТУГОПЛАВКИХ НІТРИДІВ НА ЇХ ВЗАЄМОДІЮ З БІОХІМІЧНИМИ ТА НЕОРГАНІЧНИМИ СЕРЕДОВИЩАМИ

Актуальність теми досліджень

Керамічні матеріали на основі нітридів кремнію, алюмінію, бору і титану знаходять широке застосування в промисловості – як конструкційні, жароміцні, корозійностійкі, вогнетривкі, зносостійкі матеріали, що мають високий рівень фізико-хімічних властивостей.

У ряді випадків, особливо при високих температурах, тривалість експлуатації композиційних керамічних матеріалів на основі нітридів значно вища, ніж для металевих сплавів. У зв'язку з цим у світовій практиці об'єм виробництва порошоків нітридів і відповідних монолітних матеріалів постійно зростає, розширюється асортимент виробів та способів їх одержання.

Оскільки безпека виробництва, а також екологія навколишнього середовища значною мірою визначаються токсичністю речовин, що використовуються у виробництві, дослідження впливу порошоків тугоплавких сполук, зокрема нітридів, на біохімічні середовища набуває виняткової актуальності.

У зв'язку з чим моделювання впливу порошоків Si_3N_4 , AlN , BN та TiN різної структури та дисперсності на біохімічне середовище – фізіологічний розчин, плазму крові та шлунковий сік – надзвичайно актуальне. Такі дослідження - для порівняння – проведені також у контрольних неорганічних середовищах з тим ж значенням рН.

Наукове значення має розкриття механізмів взаємодії порошоків, особливо нанопорошоків, з електролітами (водними розчинами солей, лугів та кислот) відповідно до знака заряду та величини електрокінетичного потенціалу, що обумовлює будову подвійного електричного шару на поверхні дисперсної частинки та подальші особливості взаємодії із розчинами.

Мета роботи полягала у визначенні впливу дисперсності порошоків, структури та характеру хімічного зв'язку нітридів кремнію, алюмінію, бору і титану на механізм їх взаємодії з біохімічними та відповідними неорганічними середовищами і визначення механізмів хімічних процесів, що відбуваються при контакті нанопорошоків з розчинами електролітів.

Для досягнення поставленої мети в роботі було вирішено такі завдання:

1. Вивчення взаємодії порошоків з біохімічними середовищами – шлунковим соком, плазмою крові та фізіологічним розчином - для з'ясування ролі органічних компонентів зазначених середовищ; також дослідження взаємодії нітридів з неорганічними середовищами (дистильованою водою, водними розчинами HCl , KOH і NaCl), які характеризуються тими ж значеннями рН;

2. Вивчення впливу дисперсності порошоків нітридів, форми та розмірів частинок і волокон на інтенсивність їх взаємодії з вищезазначеними середовищами.

3. У випадку дослідження нанокристалічних порошоків Si_3N_4 , AlN , BN та TiN – обґрунтування механізму початкових стадій адсорбційних процесів для відповідних колоїдних частинок при їх взаємодії з електролітом (на підставі даних вимірювання значення електрокінетичного ξ -потенціалу).

4. Порівняльне дослідження властивостей TiN та нержавіючої сталі в слині, солевому розчині та шлунковому соку у зв'язку з необхідністю висновку про безпечність тривалого контакту нітридотитанового покриття зубних коронок та штучних зубних протезів із середовищем порожнини рота.

Проведений аналіз робіт вітчизняних та зарубіжних авторів, присвячених формуванню структури нітридів бору, алюмінію, кремнію та титану в залежності від методів одержання та даних хімічних властивостей нітридів, показав, що матеріали застосовуються у різних галузях промисловості. В літературі є досить докладні дані про кристалічну структуру, електронну будову, хімічний зв'язок, хімічні і корозійні властивості металоподібних та неметалевих нітридів.

Дослідження поведінки тугоплавких сполук у біохімічних та неорганічних середовищах становить значний науковий інтерес для з'ясування початкових стадій формування адсорбційних шарів на поверхні наночастинок, каталітичної або інгібіторної дії компонентів середовищ, що містять органічні сполуки.

Вихідні матеріали та методи дослідження

Характеристика використаних порошоків Si_3N_4 , AlN , BN та TiN , методи їх отримання, хімічний і фазовий склад, морфологія та розмір частинок приведені в табл. 1.

Взаємодію порошоків із середовищами вивчали при перемішуванні за допомогою магнітної мішалки протягом 100 год. при 37°C в термостаті Гепплера. В якості біохімічного середовища використано фізіологічний розчин Рінгера-Локка, сироватку крові, шлунковий сік (густина 1,003-1,006; кислотність рН 1,5-2,0), а в

якості контрольного середовища взято дистильовану воду (рН 7,0), розчин НСІ (рН 2.0) і NaOH (рН 7.4).

Таблиця 1

Хімічний склад та технологічні характеристики дослідних порошків

Нітрид	Метод отримання	Хімічний склад, мас.%					Фазовий склад за даними РФА, %	Питома поверхня порошків, м ² /г	Середній розмір частинки, мкм
		N	Si	O	C	Fe			
Si ₃ N ₄ техніч.	Азотування кремнію	38,5 ±0,1	0,4	0,7	0,2	0,7	α-Si ₃ N ₄ -78	4,3	До 5
Si ₃ N ₄ волокна	Карботермічне відновлення SiO ₂ , азотування	33,1 ±0,3	0,2	0,6	0,4	0,9	α-Si ₃ N ₄ >90	-	d=1-3, 1 до 20
Si ₃ N ₄ нанопорошок	Плазмохімічний синтез	38,6 ±0,2	0,4	0,6	0,2	0,1	α-Si ₃ N ₄ -50	42,0	До 0,02
AlN ниткові кристали	Азотування алюмінію в NH ₃	32,9 ±0,2		2,3	0,4	0,5	AlN	-	d/l= 1/10
AlN техніч.	Відновлення Al ₂ O ₃ , азотування	30,8 ±0,3		1,5	0,5	0,1	AlN	2,7	20
AlN нанопорошок	Плазмохімічний синтез	26,5 ±0,2		2,8	0,1	0,2	AlN, сліди Al _x NyO _z	37,0	0,01-0,02
BN Графітовий	Відновлення азотуванням В ₂ O ₃	56,1 ±3%		1,5	0,4	0,2	BN гекс.	5,6	< 3
BN гексаніт А	Синтез при високому тиску	54,9 ±3%		1,2	0,5	0,1	BN кубічний	-	160-200
TiN техніч.	Карботермічне відновлення TiO ₂ , азотування	21,2 ±3%	Ti - 77,5				TiN _{0,94}	5,5	~5
TiN нанопорошок	Плазмохімічний синтез	22,2					TiN _{0,97}	29,0	~0,01-0,04

Для визначення вмісту азоту у вихідних порошках і нерозчинених залишках використано метод кількісного визначення азоту за модифікованою методикою Кьельдаля та хроматографічне визначення азоту в екстрактах у вигляді NO_x; кремній у фільтрах визначали за вмістом жовтої кремній-молібденової гетерополікислоти.

Стійкість порошку оцінювали за ступенем його розкладу $\alpha = (C_0 - C) / C_0 \cdot 100\%$, де C_0 – вміст азоту в похідному зразку, C – його кількість в нерозчиненому залишку (мас. %). Морфологію, структуру та фазовий склад порошків вивчали методами рентгенофазового аналізу та растрової електронної мікроскопії, зарядність часток нанопорошків в електролітах – методом визначення електрокінетичного потенціалу.

Розчинність домішкових елементів C, Fe в біохімічних і неорганічних середовищах, які містяться в порошках гексагонального і кубічного BN, досліджували методом ЕІРР. Корозійну стійкість TiN і сталі в біохімічних середовищах досліджували електрохімічним методом. Механізм утворення захисних плівок на TiN досліджували методом Оже-електронної мікроскопії. Експериментальні дані визначення азоту в порошках тугоплавких нітридів після взаємодії з різними середовищами обробляли за допомогою методу математичної статистики Стьюдента.

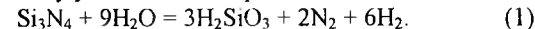
Результати дослідження

1. Взаємодія порошків нітриду кремнію різної дисперсності з біохімічними та контрольними неорганічними середовищами.

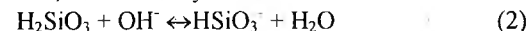
Результати, що приведені в табл. 1; 2; 3; 4, свідчать про те, що в біохімічних середовищах розчинення порошків Si₃N₄ відбувається більш інтенсивно, ніж у неорганічних. При цьому з біологічних середовищ найбільш активними є фізіологічний розчин та сироватка крові, що підтверджується також дифрактограмами (рис.1) вихідного порошку технічного Si₃N₄ (а) і після його взаємодії з шлунковим соком (б) та сироваткою крові (в).

Вміст азоту та кремнію після взаємодії з біохімічними середовищами дуже низький. Він не відповідає формулі Si₃N₄ і не узгоджується із вмістом азоту в нерозчинених залишках. Це приводить до висновку, що при розчиненні Si₃N₄ азот в основному

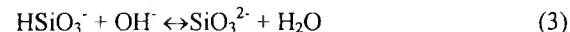
виділяється в молекулярній формі, а кремній залишається в нерозчинному залишку у вигляді геля кремнієвої кислоти:



Різний вміст кремнію у фільтратах визначається розчиненням H_2SiO_3 в середовищах, що досліджуються:



(стадія I з істотно більшою константою рівноваги K_p);



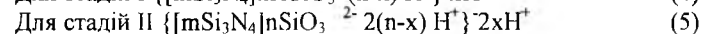
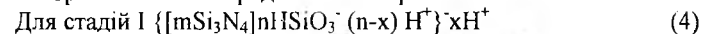
(стадія II з меншою K_p).

Таблиця 2

Вміст азоту (N мас.%) у зразках Si_3N_4 після взаємодії з хімічними та неорганічними середовищами

Тип порошку	N (мас.%)						
	Вихідний	Нейтральне середовище		Кисле середовище		Лужне середовище	
		Фізіологічний розчин	H_2O (pH 7,0)	Шлунковий сік	HCl (pH 2,0)	Сироватка крові	NaOH (pH 7,4)
Si_3N_4 техніч.	38,5±0,17	27,7±0,2	35,4±0,13	34,5±0,18	38,6±0,2	33,2±0,17	38,0±0,19
Si_3N_4 волокна	33,1±0,17	31,1±0,22	31,7±0,11	29,8±0,16	32,6±0,16	24,0±0,2	32,8±0,25
Si_3N_4 нанопорошок	38,6±0,11	5,2±0,23	32,1±0,23	33,3±0,14	35,6±0,11	12,5±0,18	34,17±0,1

Адсорбційний шар, що формується на початковій стадії взаємодії нанопорошку нітриду кремнію, складається із зовнішньої та внутрішньої частини. При цьому протоіони H^+ утримуються поблизу поверхні агрегату Si_3N_4 за допомогою сил електростатичного притягання, а у внутрішній частині адсорбційного шару знаходяться потенціалутворюючі аніони HSiO_3^- , які хемосорбовані безпосередньо на поверхні:



Встановлено, що при електрофорезі наночасток Si_3N_4 у дистильованій воді колоїдні частинки мають сумарний негативний заряд (величина $\xi = -40,1 \text{ мВ}$).

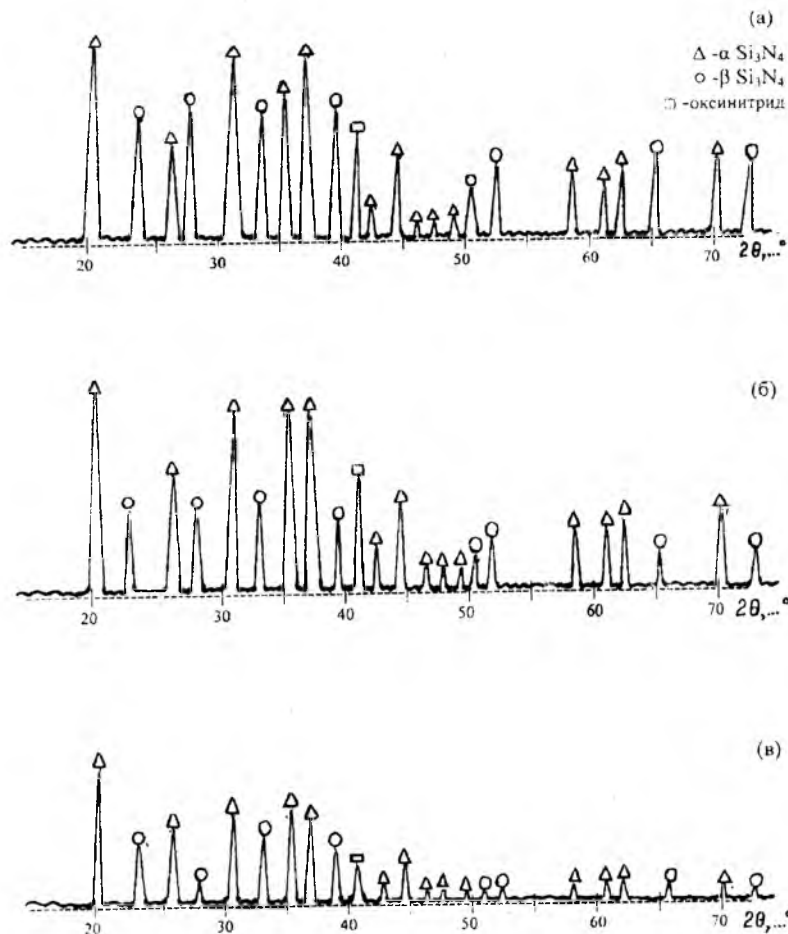


Рис.1. дифрактограма порошку технічного нітриду кремнію: (а) – вихідного; (б) – після взаємодії з шлунковим соком; (в) – після взаємодії з сироваткою крові

Підвищена активність порошків Si_3N_4 різної дисперсності у середовищах, що містять органічні речовини (головним чином, білки), пояснюється з позиції металоферментного та іонного біонеорганічного каталізу, зокрема прискорення взаємодії порошків з фізіологічним розчином і сироваткою крові визначається вмістом каталітично активного іону Ca^{2+} у кластерах відповідних ферментів. Схему реакцій в біохімічному середовищі (біонеорганічний катализ) можна подати так:

$$A + K = AK \text{ (утворення проміжних речовин);}$$

$$AK + B = AB + K, \text{ де } A - \text{компонент середовища, } B - \text{Si}_3\text{N}_4; K - \text{катализатор (Ca}^{2+}\text{).}$$

Таблиця 3

Ступінь перетворення (α ,%) Si_3N_4 внаслідок взаємодії з біохімічним і контрольним середовищем

Тип порошку	Нейтральне середовище		Кисле середовище		Лужне середовище	
	Розчин Рингера	H_2O (pH 7,0)	Шлунковий сік	HCl (pH 2,0)	Сироватка крові	NaOH (pH 7,4)
	Локка					
Si_3N_4 техніч.	28,0	7,8	12,2	0,0	13,8	1,3
Si_3N_4 волокна	6,0	4,0	10,0	1,45	26,3	0,8
Si_3N_4 нанопорошок	86,5	16,9	13,7	7,8	67,6	11,5

Таблиця 4

Результати аналізу фільтрату (мас.%) Si_3N_4 після взаємодії порошків з біохімічним середовищем

Тип порошку	Нейтральне середовище		Кисле середовище		Лужне середовище	
	Азот	Кремній	Азот	Кремній	Азот	Кремній
Si_3N_4 техніч.	1,4	0,055	2,2	0,21	Не визн	0,73
Si_3N_4 волокна	2,4	0,069	2,2	0,14	Не визн	0,67
Si_3N_4 нанопорошок	0,8	0,189	2,1	0,22	Не визн.	0,69

Вивчення токсичної дії порошків нітриду кремнію на організми тварин показало, що порошки технічного Si_3N_4 та монокристалічні волокна мають помірно виражену загальнотоксичну дію – у тварин спостерігається зміна деяких біохімічних показників легень. При цьому монокристалічні волокна проявляють токсичну дію і на культуру клітин, а нанопорошки характеризуються також появою новоутворень колагенових волокон у легеневій тканині тварин.

Таким чином, результати фізико-хімічного моделювання взаємодії порошків нітриду кремнію з біохімічними середовищами підтверджуються тривалими експериментами з тваринами.

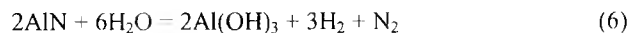
2. Особливості взаємодії порошків нітриду алюмінію з біохімічними середовищами, вплив pH середовища.

Як видно з одержаних даних (табл.5,6), взаємодія технічного порошку AlN з водою та фізіологічним розчином відбувається за близьким механізмом – порошок зазнає гідролізу, однак присутність у фізіологічному розчині невеликої кількості NaCl , KCl та інших солей дещо активізує процес розкладу AlN . У випадку взаємодії технічного порошку AlN зі шлунковим соком присутність органічних кислот, білків, ліпідів, а також ферментів протеази та ліпази, що виробляються клітинами слизової оболонки шлунка, сприяє утворенню на поверхні часток відповідних H^+ - емних комплексів, що суттєво знижує активність середовища. Тобто не спостерігається інгібіторна дія органічних речовин біохімічного середовища відносно AlN . Нитковидні кристали AlN в біохімічних середовищах мають більшу стабільність у порівнянні з технічним

порошком, що пояснюється їх більш досконалою структурою, близькою до монокристалічної.

Нанопорошок AlN підлягає гідратації навіть у вологому повітрі – при його взаємодії з водою відбувається розклад AlN із втратою азоту до 12,5 мас.% і перетворення в гідроксид алюмінію Al(OH)₃. Однак у фізіологічному розчині та сироватці крові інтенсивність взаємодії помітно знижується завдяки інгібіторній дії білків сироватки крові, а також впливу глюкози, що міститься у фізіологічному розчині (рис.2). Різний механізм дії молекул органічних речовин при розчиненні в електроліті нанопорошків Si₃N₄ та AlN значною мірою визначається різною зарядністю відповідних колоїдних частинок у кислому та нейтральному середовищі (схеми (4), (5), (9), (11), (13)).

Взаємодія нанопорошку AlN зі шлунковим соком і контрольним середовищем (pH 2,0) відбувається з одного боку за рахунок гідратації, а з другого – при взаємодії з соляною кислотою:



Таблиця 5

Вміст азоту в зразках AlN після їх взаємодії з біохімічним та контрольним середовищем (мас.%)

Зразок	Вихідні порошок	Розчин Рингера-Локка	Сироватка крові	Шлунковий сік	Вода	HCl (pH 2,0)	NaOH (pH 7,4)
AlN техніч.	30,8±0,2	20,1±0,1	24,9±0,2	26,5±0,4	20,8±0,1	4,3±0,1	7,3±0,2
AlN питковид кристал	32,9±0,2	29,3±0,2	32,7±0,1	29,9±0,1	27,5±0,2	1,5±0,1	2,4±0,1
AlN нано-порошок	26,5±0,2	15,1±0,2	13,2±0,3	1,27±0,3	1,25±0,2	1,7±0,1	0,35±0,1

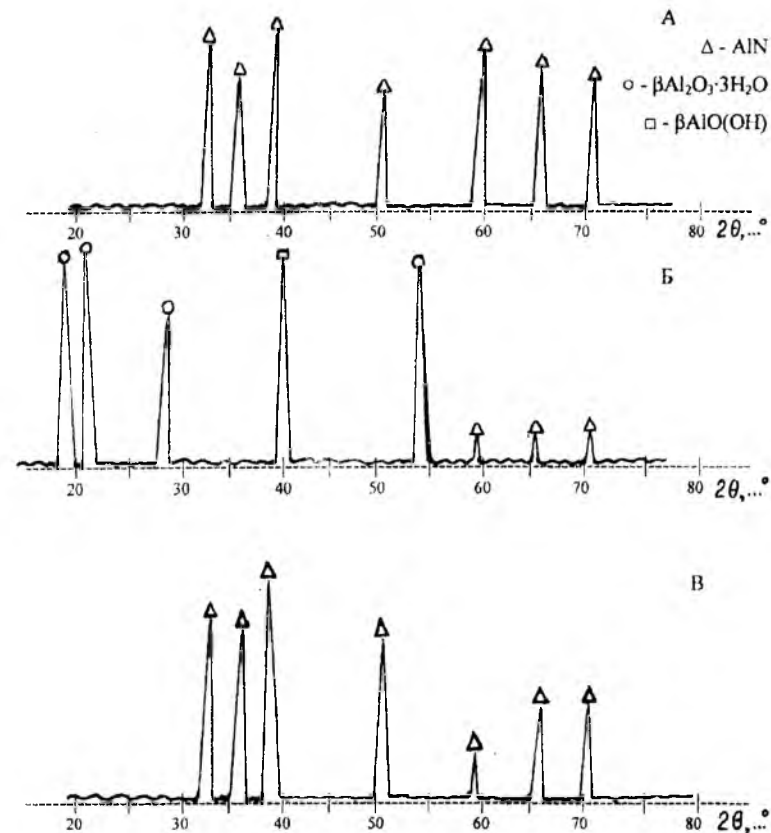


Рис.2. Дифрактограма порошку AlN: (а) – вихідного; (б) – після взаємодії з фізіологічним розчином; (в) – після взаємодії з сироваткою крові

Таблиця 6

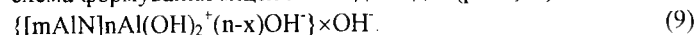
Ступінь перетворення зразків AlN (α ,%) внаслідок їх взаємодії з біохімічним і контрольним середовищем

Зразок	Розчин Рингера-Локка	Сироватка крові	Шлунковий сік	Вода	HCl (pH 2,0)	NaOH (pH 7,4)
AlN техніч.	34,7	19,1	14,1	32,5	86,0	76,2
AlN нитковидні кристали	10,9	0,6	9,1	16,4	95,4	92,7
AlN нано-порошок	43,0	50,1	95,2	52,8	93,6	98,6

Вимірювання електрокінетичного потенціалу наночастинок AlN у дистильованій воді за методикою визначення електрофоретичної рухомості наночастинок в електричному полі дає величину $\xi=14,43$ мВ. Виходячи з позитивного значення ξ -потенціалу та переважної дисоціації золю Al(OH)₃ за основним типом



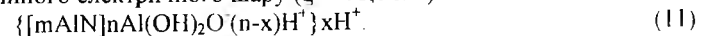
схема формування міцел AlN відповідає (pH 6,65):



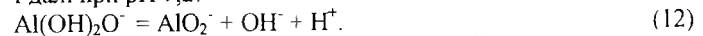
У лужному середовищі дисоціація за основним типом неможлива через надлишок гідроксильних іонів. У цьому випадку золь гідроксиду алюмінію поводить себе як кислота, тому іонізація поверхневого шару Al(OH)₃ іде за такою схемою:



При надлишку гідроксильних іонів відбувається перезарядка подвійного електричного шару ($\xi = -18,6$ мВ):



І далі при pH 9,2:



При цьому $\xi = -21,7$ мВ, а схема будови міцели така:



На прикладі порошків та ниткових кристалів нітриду алюмінію показано визначальний вплив дисперсності частинок на ступінь розчинення AlN у фізіологічному розчині, сироватці крові, шлунковому соку та відповідних контрольних середовищах. При цьому майже в усіх випадках хімічна активність порошків AlN в

неорганічних середовищах вища від такої в біохімічних середовищах.

Встановлено, що порошки нітриду алюмінію мають помірну токсичність. Результати проведеного комплексного фізико-хімічного та токсикологічного дослідження дозволяють прийти до висновку, що порошки нітриду алюмінію значно менш небезпечні для здоров'я людини, ніж порошки нітриду кремнію тієї ж дисперсності.

3. Взаємодія порошків нітриду бору з біохімічними та контрольними неорганічними середовищами. Вплив домішок вуглецю та заліза.

Оскільки при аналізі азоту в порошках гексагонального та кубічного BN після взаємодії (методом відновної екстракції з наступною хроматографічною реєстрацією NO) в усіх випадках у твердих залишках практично зафіксовано відсутність змін концентрації азоту (помилка визначення $\pm 4\%$, табл. 7,8.), що відбивається на дифрактограмах (рис.3) вихідного порошку BN (гексагонального) і після його взаємодії з фізіологічним розчином (б) та сироваткою крові (в), то становить інтерес вивчення зміни концентрації вуглецю та заліза як основних домішок BN. Ці дослідження проведено методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) з використанням радіоспектрометра SE/x-2547 та комп'ютерного аналізу спектрів. При цьому g-фактор, ширина ΔB ліній ЕПР та їх форма характеризують деталі тонкої структури дефектних парамагнітних включень, тоді як зміна інтенсивності сигналу відображає інтенсивність взаємодії цих парамагнітних частинок з відповідними середовищами.

На рис.4 представлено одержаний спектр ЕПР вихідного порошку BN графітової структури як суперпозицію 10-компонентного сигналу А надтонкої структури та широкого, достатньо симетричного сигналу В. Перший з них (А) обумовлений присутністю в зразку як розупорядкованого (вузький сигнал С₁), так і упорядкованого (широкий сигнал С₂) домішкового вуглецю, а другий (В) – наявністю парамагнітних залізовміщуючих домішок. Сигнал С₂ звичайно приписують наявності парамагнітних комплексів ¹¹B₃C, а сигнал С₁ – атомам азоту у ґратках BN графітової структури. Цифрові дані цих досліджень наведені в табл.7.

Як приклад на рис.4 б показано різницю інтенсивностей сигналу А вихідного порошку BN (зразок № 1) і порошку після його взаємодії з фізіологічним розчином (зразок № 2).

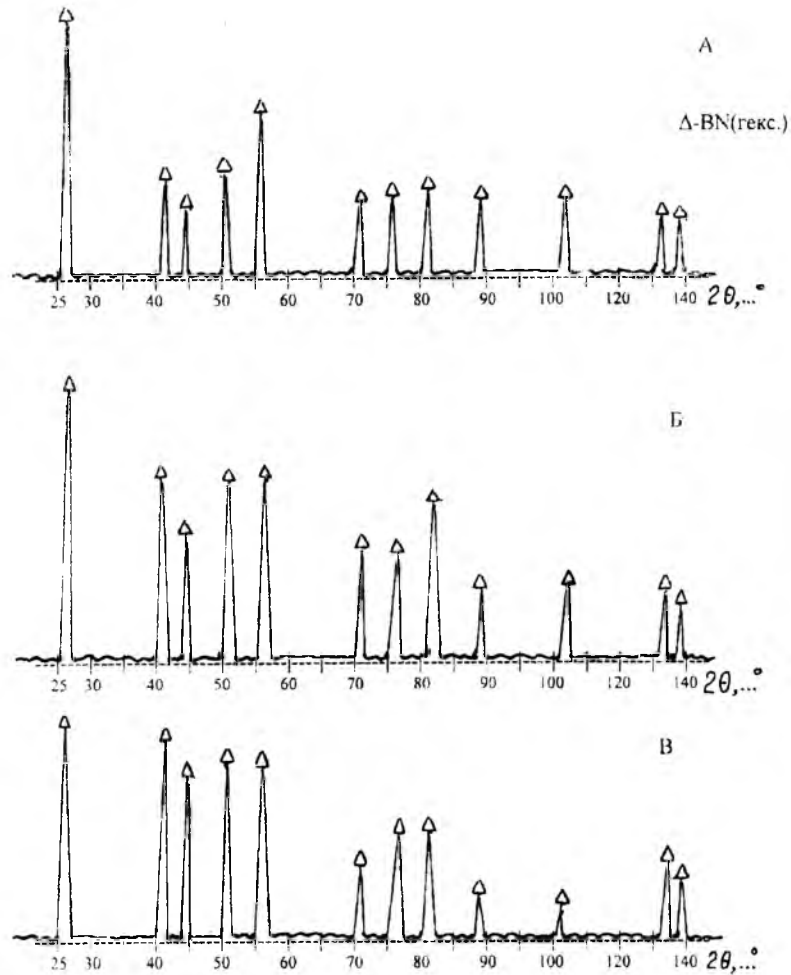


Рис.3. Дифрактограма порошку BN (гексагонального): а – вихідного, б – після взаємодії з фізіологічним розчином, в – після взаємодії з сироваткою крові

На рис. 5 сигнал ЕПР домішкового вуглецю C_1 і C_2 підсилено через їх насиченість при охолодженні зразків до температури 77К (потужність височастотного поля ~ 30 мВт).

Встановлено, що в результаті взаємодії порошку BN графітової структури з біохімічними та контрольними неорганічними середовищами інтенсивність сигналу C_2 зменшується в 3 рази, а сигналу C_1 – на 14-66%. Особливо сильна взаємодія спостерігається у випадку шлункового соку та соляної кислоти.

Що стосується розчинення домішкового заліза (сигнал В), то, крім шлункового соку та HCl, воно найбільш інтенсивне при обробці порошку сироваткою крові – з переходом заліза в розчин у вигляді Fe^{2+} - іонів. Накопичення останніх, на відміну від вуглецю, може вплинути шкідливо на організм.

В експерименті на тваринах встановлено лише подразнювальну дію порошку BN графітової структури на тканини ротової порожнини.

4. Взаємодія порошоків та монолітних зразків нітриду титану з біохімічними та неорганічними середовищами.

За допомогою вищевказаних методик вивчено взаємодію із середовищами порошку нітриду кремнію, отриманого при азотуванні титану при температурі 1200°C, а також порошку $TiN_{0.97}$, одержаного методом плазмохімічного синтезу. Результати (табл. 7,8) свідчать про те, що у межах помилки визначення азоту за методом газової хроматографії ($\pm 4\%$) порошки TiN обох типів з усіма біохімічними та неорганічними середовищами практично не реагують. Проте, у випадку плазмохімічного порошку $TiN_{0.97}$ у водних розчинах можна припустити утворення на поверхні наночастинок найтоншого адсорбційного шару α -титанової кислоти з формуванням колоїдних мицел. При цьому колоїдні частинки мають негативний заряд подвійного електричного шару – за рахунок первинно адсорбованих ядер мицели (TiN) аніонів метатитанової (іон TiO_3^{2-}) або ортогитанової (іон TiO_4^{4-}) кислот, що утворюються у відповідності з реакціями:

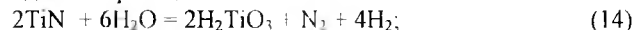
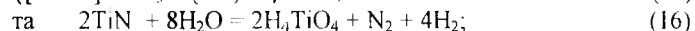
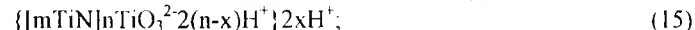


схема мицели наночастинок TiN з потенціалутворюючим шаром аніонів метатитанової кислоти має вигляд:



Таблиця 7.

Ступінь перетворення (α %) порошоків BN та TiN різної дисперсності при їх взаємодії з біологічними та контрольними середовищами

Зразок	Нейтральне середовище		Кисле середовище		Лужне середовище	
	Фізіологічний розчин	H ₂ O (pH 7,0)	Шлунковий сік	HCl (pH 2,0)	Сироватка Крові	NaOH (pH 7,4)
α -BN						
гексагональний	0,36	0,53	3,92	2,50	4,00	0,18
β -BN кубічний	6,19	5,10	2,00	2,73	3,09	2,51
TiN _{0,94}	3,30	0,94	1,89	3,60	2,83	0,47
TiN _{1-x} нанопорошок	4,00	1,10	1,92	4,50	2,96	0,97

Таблиця 8

Вміст азоту та інтенсивність сигналів ЕПР В, C₁ і C₂ у зразках BN (гексагональний) до і після обробки в біохімічних та контрольних середовищах.

Тип порошку і розчин	Вміст азоту, (мас.%)	Інтенсивність		
		I _B	I _{C1} (77K)	I _{C2} (77K)
BN вихідний	56,1	1	1	1
BN розчин Рингера-Локка	55,9	0,68	0,67	0,35
BN сироватка крові	53,8	0,45	0,85	0,33
BN шлунковий сік	53,9	0,51	0,3	0,34
BN H ₂ O	55,8	0,52	0,6	0,36
BN NaOH (pH 7,4)	56,0	0,69	0,86	0,34
BN HCl (pH 2,0)	54,7	0,46	0,35	0,33

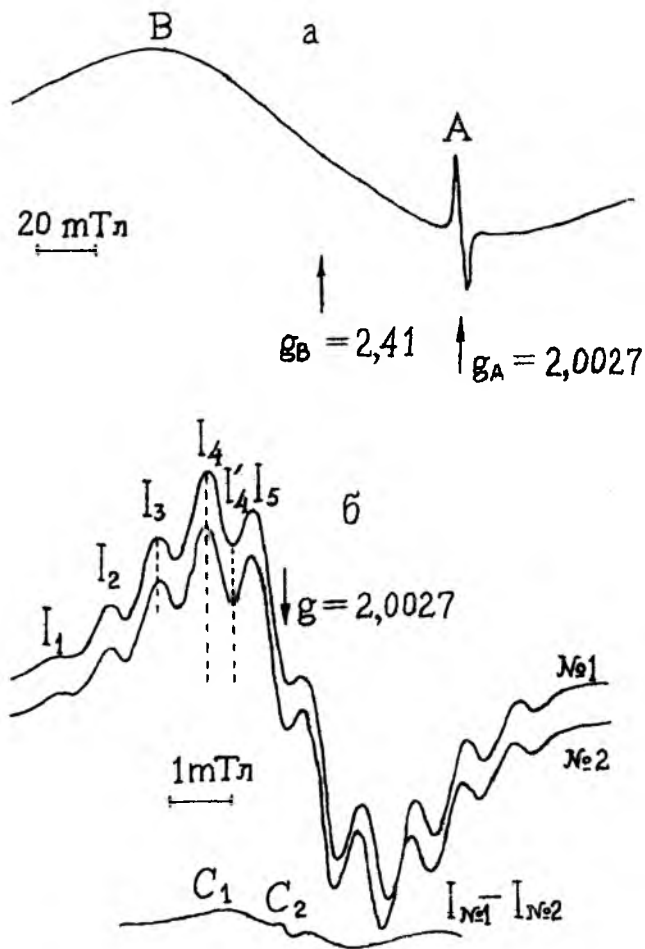
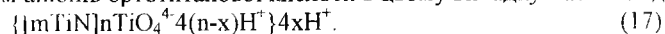


Рис.4. Загальний спектр ЕПР зразка BN (графітової структури) (а) та розгорнутий сигнал А вихідного зразка №1 і зразка №2, підданого дії фізіологічного розчину (б)

Схема міцели наночастинок TiN з потенціалутворюючям шаром аніонів ортотитанової кислоти в цьому випадку має вигляд:



Вимір рухливості колоїдних частинок в електричному полі підтвердив їх сумарний негативний заряд у дистильованій воді (рН 6,65). В цьому випадку значення електрокінетичного потенціалу ξ дорівнює $(-24,2) \pm 2,3$ мВ. Проведено також порівняльне дослідження корозійної стійкості TiN та високолегованої сталі 12X18H10T (матеріалів, що застосовуються в стоматологічній практиці) за допомогою методу поляризаційних кривих при 37°C та швидкості виміру потенціалу 5 мВ/с. В якості електролітів вибрано: дистильовану воду (рН 6,65), 3% розчин кухонної солі (у зв'язку з тим, що тут передбачається найбільша активність у відношенні до матеріалів зубних протезів (рН 7,0)), а також шлунковий сік (рН 2,0). Знято також залежність густини струму від потенціалу золотої пластини 900' проби (90% Au, 10% Cu) – через можливий контакт різних матеріалів у роті людини. Величини вимірних стаціонарних потенціалів (при відсутності поляризації) наведено в табл.9. За даними табл. 9, у воді та 3% NaCl сильна адсорбційна взаємодія характерна для нітриду титану, тоді як у соляній кислоті і особливо шлунковому соку, більш активною є поверхня нержавіючої сталі.

Таблиця 9

Стаціонарні потенціали ($\phi_{ст}$, В) нітриду титану, нержавіючої сталі та золота в різних середовищах

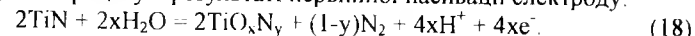
Анод	Середовище			
	Вода	Шлунковий сік	HCl	NaCl
TiN	-0,27	-0,15	-0,12	-0,23
Сталь	+0,04	-0,33	-0,16	-0,12
Золото	+0,29	-	-	-

Показано, що в обох неорганічних розчинах – HCl (рис 6) та NaCl (рис.7) – швидкість корозії нержавіючої сталі на декілька порядків вища, ніж для TiN. При порівняльному вивченні корозії TiN та сталі в шлунковому соку встановлено (рис. 6), що, незважаючи на первинну пасивацію сталі (при потенціалах $-0,3 \dots -0,1$ В), вже при потенціалі $+0,01$ В відбувається дипасивація поверхні електроду з повною втратою захисних властивостей плівки, що утворилася раніше. Після цього швидкість корозії сталі швидко підвищується до величини $i \sim 10^{-2}$ А/см² при $\phi = +0,4$ В. Швидкість

же корозії TiN у шлунковому соку невелика : в області потенціалів від $-0,4$ до $+0,8$ В вона в 5 раз менша, ніж у розчині HCl (з тим же значенням рН 2,0).

Оскільки слина людини на 97-98% складається з води, то швидко і корисно встановити механізм корозії TiN у дистильованій воді (рис.7). Продукти взаємодії на поверхні зразків ідентифікувалися за допомогою рентгенівського фазового аналізу та Оже-електронної спектроскопії – спектрофотометричним методом.

Показано, що після часткового переходу іонів титану в розчин в області потенціалів $\sim +0,7$ В на поверхні TiN утворюється оксинітрид титану, що приводить до істотного уповільнення анодного процесу в результаті первинної пасивації електроду:



На рис.8 наведено оже-спектр поверхні електроду з плівкою оксинітриду титану, де dN/dE – похідна концентрації елементу (Ti,N,O) по енергії, E- енергія в електрон-вольтах (глибина травлення іонами Ag^+ ~ 30 нм).

Супровідне пасивації виділення азоту розпушує нестехіометричну плівку TiO_xN_y (ця сполука має достатньо широкую область гомогенності), і при потенціалах більше $+0,7$ в дистильованій воді спостерігається третя корозійна стадія – розчинення оксинітриду титану:

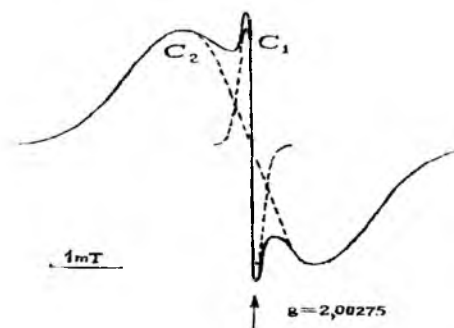
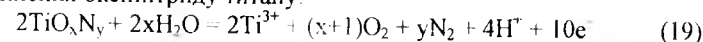


Рис.5. Сигнал ЕПР зразка VN як наслідок насичення сигналу А при 77К (пунктиром показано роздлення сигналів C₁ і C₂)

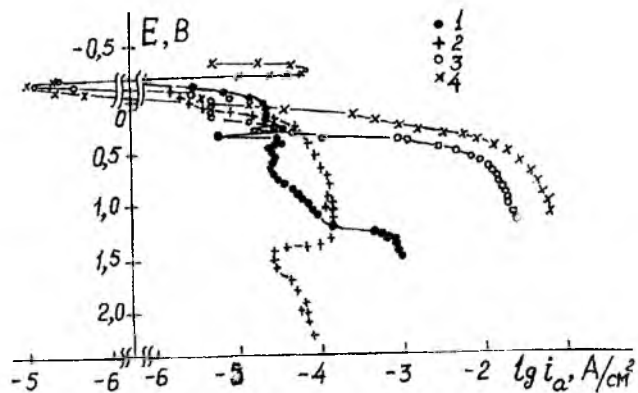


Рис.6. Анодні поляризаційні криві TiN (1,2) і сталі 12X18H10T (3,4) в HCl (1,3) та в шлунковому соку (2,4)

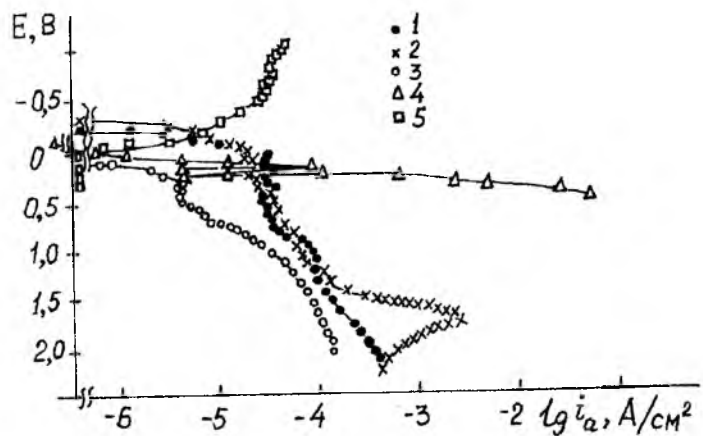


Рис.7. Анодні поляризаційні криві TiN (1,2) і сталі 12X18H10T (3,4) в дистильованій воді (1,3) та 3% NaCl (2,4); 5 – катодна поляризаційна крива золота у дистильованій воді

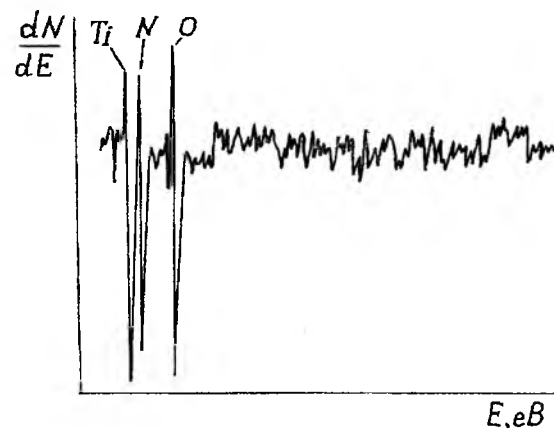


Рис.8. Оже спектр поверхні зразка TiN, підданого анодній поляризації при потенціалі +0,7 В у дистильованій воді

У кінцевому підсумку на поверхні зразка виявляється TiO_2 (гратка рутилу).

Захисна плівка, яка утворюється в шлунковому соку при глибокій анодній поляризації TiN, також складається з двох шарів: внутрішнього оксинітридного та зовнішнього, що містить TiO_2 . Швидкість корозії TiN в шлунковому соку приблизно на два порядки менша, ніж швидкість корозії нержавіючої сталі 12X18H10T.

Одержані результати, що можуть свідчити про низьку токсичність TiN, підтверджуються також дослідями на тваринах. Зокрема, морфологічні показники стану легеневих тканин щурів після введення їм відповідних порошоків TiN істотних змін не зазнали.

Висновки

1. Вперше в практичній технології для висновків про безпеку робіт з дрібнодисперсними порошками нітриду кремнію, алюмінію, бору та титану використаний комплекс фізико-хімічних методик (хімічного аналізу на вміст азоту за методом Кьельдаля, хроматографічного і

- рентгенографічного аналізу, скануючої електронної мікроскопії, вимірювання електрокінетичного потенціалу, радіоскопічних досліджень, електрохімічного методу потенціодинамічних кривих, Оже-спектроскопічного аналізу тощо), який дозволяє визначити вплив структури матеріалу та дисперсності частинок на інтенсивність і механізм взаємодії з біохімічними середовищами та неорганічними розчинами. Моделювання дії порошків тугоплавких сполук на біохімічні середовища значно скорочує тривалість експерименту та дозволяє більш детально вивчити окремі процеси.
- Показано, що в біохімічних середовищах – шлунковому соку, плазмі крові та фізіологічному розчині – порошки нітриду кремнію досить активні, стійкість порошків істотно зменшується при зменшенні розміру частинок. Досить висока активність порошків Si_3N_4 (у порівнянні з їх поведінкою в контрольних неорганічних середовищах) пояснюється каталітичною дією білкових ферментів, які присутні в сироватці крові та шлунковому соку. Прискорення ж взаємодії Si_3N_4 з фізіологічним розчином пояснюється вмістом в ньому каталітично-активного іону Ca^{2+} .
 - На прикладі технічного порошку, ниткових кристалів та нанопорошку AlN показано визначальний вплив дисперсності частинок на ступінь їх розчинення в біохімічних і неорганічних середовищах. У результаті первинної взаємодії з електролітом колоїдна частинка нанопорошку AlN має сумарний позитивний заряд, відмінний від негативного заряду міцел наночастинок Si_3N_4 , BN та TiN , що визначається різко вираженою амфотерністю $\text{Al}(\text{OH})_3$. При цьому хімічна активність нанопорошків AlN в неорганічних середовищах, як правило, вища їх активності в біохімічних середовищах. Це пояснюється інгібіторною дією органічних речовин, зокрема тих, що містяться у сироватці крові. Взаємодія нанопорошку AlN із шлунковим соком і HCl визначається реакціями гідратації та утворення AlCl_3 .
 - При моделюванні взаємодії порошків BN графітової та кубічної структури з неорганічними розчинниками, біохімічними середовищами показано, що BN в них практично не розчиняється (спостерігається лише розчинення домішок вуглецю та заліза). За допомогою методу ЕПР встановлено, що у всіх вивчених середовищах найбільш активно розчиняється упорядкований вуглець, що заміщує атоми азоту у ґратках BN , інтенсивно розчинюється лише в шлунковому соку та соляній кислоті. Що стосується парамагнітних включень заліза, то вони найбільш інтенсивно розчиняються в сироватці крові.
 - За допомогою методу відновної екстракції та хроматографічного визначення азоту (у вигляді NO) у твердих залишках після взаємодії порошків TiN з біохімічними середовищами встановлено, що вони з цими середовищами не реагують. У зв'язку з використанням нітридотитанових покриттів на сталевих коронках і зубних протезах проведено порівняльне дослідження корозійної стійкості TiN і нержавіючої сталі 12Х18Н10Т. За допомогою методу поляризаційних кривих, рентгенівського фазового, Оже-спектроскопічного аналізу поверхні зразків, а також хімічного аналізу розчинів на вміст 3-х та 4-х валентного титану показано, що при контакті зі слиною (дистильованою водою), слабко-солевим розчином (3% NaCl) та шлунковим соком нітридотитанові матеріали більш стійкі, ніж нержавіюча сталь, яка також використовується в стоматологічній практиці.
 - Визначальний вплив на механізм взаємодії з біохімічними середовищами порошків Si_3N_4 , AlN , BN та TiN має дисперсність порошків, морфологія частинок, природа хімічного зв'язку (зокрема більш міцний ковалентний зв'язок у молекулах BN та TiN у порівнянні з Si_3N_4 та AlN), у випадку нанопорошків – характер первинної адсорбційної взаємодії з електролітом (знак та величина ξ - потенціалу).
 - Практична цінність отриманих результатів полягає в тому, що в біохімічних середовищах порівняно активними є порошки нітриду кремнію, особливо волокна Si_3N_4 ; навіть плазмохімічні порошки AlN , незважаючи на їхню дисперсність можуть бути віднесені до слабо чи помірноактивних, внаслідок чого кераміку на основі AlN можна вважати екологічно безпечною альтернативою кераміці на основі Si_3N_4 ; порошки BN практично неактивні, спостерігається лише розчинення домішок вуглецю та заліза; порошки TiN в досліджених електролітах не розчиняються; при контакті зі слиною, слабосолевим розчином та шлунковим соком нітридотитанові матеріали більш стійкі, ніж нержавіюча сталь.
 - Взаимодействие порошков нитрида алюминия с биохимическими средами / Н.В. Бошицкая, В.А. Лавренко,

- T.C. Бартницькая и др.// Порошковая металлургия. – 2000. – №3–4. – С. 53.
2. Взаимодействие порошков нитрида бора с биохимическими средами порошков / Н.Г. Каказей, В.А. Лавренко, Н.В. Бошицкая, Г.А. Шкурко // Порошковая металлургия. – 2000. – №1– 2. – С.50.
 3. Взаимодействие порошков нитрида кремния со средами живого организма. / Н.В. Бошицкая, В.А. Лавренко, Т.С. Бартницькая и др. // Украинский химический журнал. – 1997. – Т.63. – №1–2. – С.16.
 4. Токсическое и фибриногенное действие нитрида кремния, полученного плазмохимическим способом / А.М. Шевченко, Г.А. Шкурко, О.В. Задорина, Н.В. Бошицкая // Порошковая металлургия. – 1994. – №1– 2. – С.117.
 5. Химическая устойчивость порошка нитрида кремния с биохимическими средами /Н.В. Бошицкая, Т.С. Бартницькая, Г.Н. Макаренко и др.// Порошковая металлургия. – 1996. – №9– 10. – С 1.
 6. Interaction of Si_3N_4 nanopowders with biochemical media / N.V. Boshitskaya, T.S. Bartnitskaya, V.A. Lavrenko, G.N. Makarenko. // Proc. VI Conference European Ceramic Society – 1999. – V.2. – Brighton, UK. – P.235.
 7. Lavrenko V.A., Kakazey N.G., Boshitskaya N.V. Use of EPR method for study of interaction of graphite-like BN powder containing carbon and iron additives with some biochemical and inorganic media. // Book on abstracts, VII European Conference of Solid State Chemistry. – 1999. – V.2. – Madrid, Spain. – P.309.

Boshitska N.V. Influence of structure and dispersion of refractory nitrides powders on their interaction with biochemical and inorganic medias.

In first in powder metallurgy practice, the peculiarities of interaction of refractory nitrides powders - Si_3N_4 , AlN, BN and TiN – with biochemical (gastric juice, blood serum, physiologic solution) and control inorganic media with the same pH values were studied Hereby the complex of physical-chemical methods was applied. Among them there were the determination of nitrogen content by Kjeldal, XRD, SEM, ξ -potential measurements, EPR, the registration of potential-dynamic polarization curves of sample's current density dependence on potential, Auger electron spectroscopy, chromatographic analysis, and Student mathematical statistics, the latter being used for the determination of

calculations probability for the cases of small amount of experiments. All these enabled to ascertain the effect of nitride powder kind, its structure and the particle dispersion on the interaction activity and mechanism. The was shown that in biochemical media the Si_3N_4 powders were dissolved actively enough that could be connected with catalytic effect of bioinorganic components of these media. For AlN technical powders, fiber crystals and nanopowders. The effect of particle dispersion on the measure of its dissolution was shown. As a result of initial interaction with an electrolyte, the AlN nanopowder colloid powders had a positive summary charge, the latter being different from negative charges for the Al_3N_4 , BN, and TiN colloid powders, and explained by $\text{Al}(\text{OH})_3$ amphoteric properties.

It was shown that the BN powders were not practically dissolved in the biochemical and control inorganic media; only the dissolution of carbon and iron additives took place. With the aid of EPR method it was established that in all the cases the ordered carbon additives (B_3C paramagnetic complexes were dissolved the most intensively. It was established by both nitrogen reduction extraction and chromatography method that the TiN powders did not interact with correspondent biochemical and inorganic media. With the aid of polarization curves method of was shown that under a contact with a saliva (distilled water), weak-salt solution (3% NaCl) and gastric juice the titanium nitride material proved to be chemically more stable that the non-rusting steel, the latter also being used in the stomatology.

In the mechanism of Si_3N_4 , AlN, BN and TiN powders interaction with biochemical media, the dispersion, particle morphology, nature of chemical bonds (is particular, the strong enough covalent bond in the BN and TiN molecules, compared with Si_3N_4 and AlN ones) as well as – in the case of nanopowders – the character of initial adsorption interaction with an electrolyte (a sign of ξ -potential) played the main role. Fig.8.Tabl.8, Litr.7.

Галина Токарик, Павло Замотасєв, Зоя Стрельцова,
Олександр Шийчук

ПОРІВНЯННЯ СТАТИСТИЧНОЇ ДОСТОВІРНОСТІ ДВОХ МЕТОДІВ ОБРОБКИ ДАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ АНАЛІЗУ

Постановка завдання дослідження

На даний час полімерні матеріали набули широкого вжитку. Область їх застосування невинно розширюється. З метою покращення експлуатаційних властивостей полімерів дослідники використовують різноманітні методи модифікації: фотохімічне і хімічне зшивання макромолекул, співполімеризацію, заміщення бокових функціональних груп та ін. Зшивання макромолекул поперечними ковалентними зв'язками веде до суттєвого підвищення теплостійкості, гнучкості, ударної міцності, біостійкості тощо.

Найбільш поширеним та доступним методом визначення кількості зшивок у модифікованих полімерах є екстракція розчинної частки (золло) від нерозчинної частки полімеру (гелю). Обробку експериментальних даних золь-гель аналізу можна здійснювати різними методами. Найбільш поширеним серед дослідників є рівняння Чарлзбі-Піннера^{2,4}:

$$S + \sqrt{S} = \frac{G_s}{2G_c} + \frac{A}{G_c \cdot M_w \cdot D}, \quad (1)$$

де S - вміст золь фракції;

D - доза опромінення;

G_c - вихід зшивок на 100 еВ поглинутої енергії;

$G_s/2G_c$ - відношення ймовірності деструкції до ймовірності зшивання полімерних ланцюгів в ініційованих радикальних процесах;

M_w - середньовагова молекулярна маса;

A - коефіцієнт.

Рівняння (1) використовується для обробки даних з радіаційного зшивання макромолекул. У випадку фотохімічного зшивання замість дози опромінення використовують час опромінення, а у випадку хімічного – концентрацію зшиваючого реагента.

Разом з тим рівняння Чарлзбі-Піннера є повністю справедливим тільки для полімерів з початковим, найбільш ймовірним розподілом макромолекул за молекулярною масою. У багатьох випадках молекулярно-масовий розподіл промислових марок полімерів відрізняється від найбільш ймовірного, а

експериментальні дані не підпорядковуються лінійній залежності в координатах Чарлзбі-Піннера[10, с.113; 11, с.1656; 12, с.3607]. Враховуючи потребу в розширенні області застосування рівняння Чарлзбі-Піннера, запропоновано використовувати ряд удосконалених формул[9, с.415; 10, 113], які, однак, потребують додаткових математич-них обрахунків.

З іншого боку, існує давно відомий метод обробки даних золь-гель аналізу в логарифмічних координатах[4, с.115], який не знайшов широкого застосування через те, що коефіцієнти нахилу ліній апроксимації неявним чином залежать від форми початкового розподілу. Нещодавно запропоновано використовувати логарифмічно-логарифмічні координати обробки даних золь-гель аналізу. З використанням математичних моделей для прогнозування коефіцієнтів нахилу апроксимаційних ліній[5, с.61; 13, с.548] метод виявився придатним як для фотохімічного[6, с.61; 13, с.548], так і для радіаційно-хімічного[5, с.61; 11, с.1656] та пероксидного зшивання поліолефінів[7, с.139].

Разом з тим навіть у випадку доброї лінеаризації даних в логарифмічно-логарифмічних координатах спостерігаються певні відхилення, зумовлені похибками експерименту. Дана робота має на меті виявити, наскільки доброю лінеаризуються реальні експериментальні дані в логарифмічно-логарифмічних координатах у порівнянні з координатами Чарлзбі-Піннера.

Експериментальна частина

Для статистичного аналізу запозичено широкий масив експериментальних даних – 84 приклади з фотохімічного[4, с.115], радіаційно-хімічного[8, с.2049] та хімічного[1] зшивання полімерних молекул. Експериментальні дані залежності вмісту гелю-фракції від часу опромінення для фотохімічного зшивання, дози опромінення для радіаційно-хімічного зшивання або концентрації ініціатора для хімічного зшивання трансформовані в координати Чарлзбі-Піннера (залежність $s + \sqrt{s}$ від $1/t$, $s + \sqrt{s}$ від $1/D$, $s + \sqrt{s}$ від $1/C$ відповідно) та в логарифмічно-логарифмічні координати (залежність $\lg s$ від $\lg t$, $\lg s$ від $\lg D$, $\lg s$ від $\lg C$ аналогічно). Обробку здійснено в середовищі Microsoft Excel, який дає можливість легко і з максимальною точністю за методом найменших квадратів провести лінії регресії відповідно до лінійного рівняння апроксимації[3, с.472]:

$$y = mx + b. \quad (2)$$

Для конкретних випадків модифікації рівняння (2) приймає вигляд:

для фотохімічного зшивання $\lg S = m \cdot \lg t + b$, (3)

для радіаційно-хімічного зшивання $\lg S = m \cdot \lg D + b$, (4)

для хімічного зшивання $\lg S = m \cdot \lg C + b$, (5)

де t - час опромінення (хв.) для фотохімічного зшивання;

D - доза опромінення (кР) для радіаційно-хімічного зшивання;

C - концентрація ініціатора (моль/кг) для хімічного зшивання;

m - тангенс кута нахилу;

b - точка перетину прямої з вертикальною віссю.

Точка перетину апроксимаційної прямої з горизонтальною віссю (тобто точка початку утворення гель-фракції) визначається за коефіцієнтами лінійної апроксимації (m і b), які виводяться програмою на екран комп'ютера [3, с.472]. Точність визначення моменту початку утворення гель-фракції (гель-точки) таким методом можна оцінити за величиною параметра R^2 - коефіцієнта достовірності, який також виводиться на екран за вимогою користувача. Чим більше наближаються експериментальні точки до прямої, тим вишого значення набуває параметр R^2 і відповідно більшу точність має значення гель-точки, розраховане за рівнянням лінійної апроксимації. У випадку абсолютно лінійної залежності величина параметра R^2 становить 1.

Позитивним є те, що значно легше проводити обчислення визначення точки гелю в логарифмічних координатах. За умови $y = 0$ (використаємо для прикладу рівняння (3) - y відповідає кількості гелю, тобто $S = 1$), рівняння (3) трансформується до вигляду:

$$m \cdot \lg t = -b, \quad (6)$$

звідки $\lg t = -b/m$, то

$$t = 10^{(-b/m)}. \quad (7)$$

Таким чином, точка перетину апроксимаційної прямої з горизонтальною віссю (тобто початку утворення гель-фракції) в логарифмічних координатах визначається за коефіцієнтами лінійної апроксимації m і b .

Для випадку координат Чарлзбі-Піннера обчислення точки гелювання значно ускладнюються тим, що вертикальна вісь представлена не просто вмістом золь-фракції, а залежністю $s + \sqrt{s}$, тому точку перетину апроксимаційної прямої з горизонтальною віссю $1/t$ вже не можна подати такою простою залежністю, як рівняння (7).

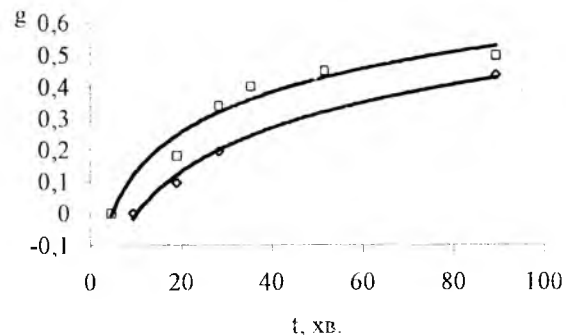


Рис. 1. Залежність вмісту гель-фракції від часу опромінення світлом лампи ДРТ-100 для поліетиленових плівок⁰, що містять 0,06 моль/кг ди-трет-бутилпероксиду (↓) та 0,06 моль/кг ди-трет-бутилпероксиду + 0,03 моль/кг нафталіну (*)

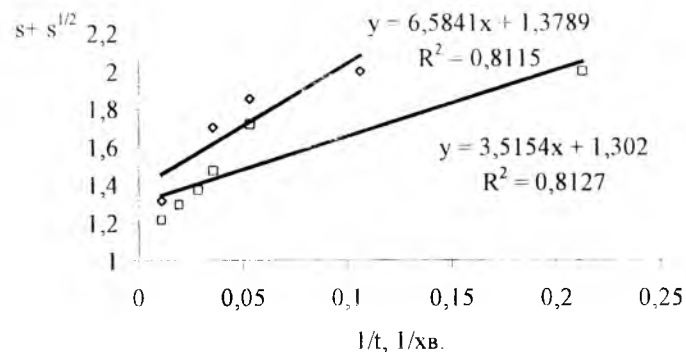


Рис. 2. Лінеаризація даних золь-гель аналізу в координатах Чарлзбі-Піннера (за даними рис. 1)

Результати та обговорення

На рис. 1 подано залежності вмісту гелю-фракції від часу опромінення поліетиленових плівок та лінеризації даних золь-гель аналізу в координатах Чарлзбі-Піннера (рис. 2) і в логарифмічно-логарифмічних координатах (рис. 3). У даному випадку використано приклад, де координати Чарлзбі-Піннера виявились непридатними для обробки експериментальних даних, а в логарифмічно-логарифмічній шкалі можна отримати ліпший результат. На рис. 2 і 3 приведені рівняння апроксимації та значення коефіцієнта R^2 .

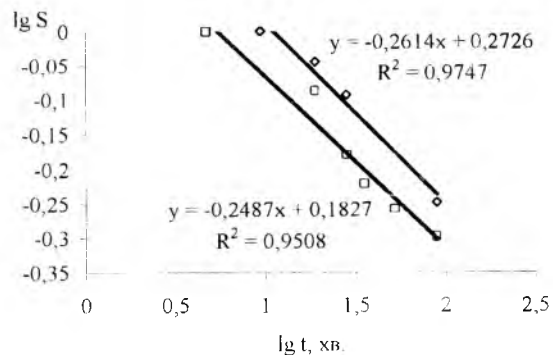


Рис. 3. Логарифмічна залежність масової частки золю від часу опромінювання (за даними рис. 1)

На рис. 4 представлено гістограми, які відображають частоту появи певних значень коефіцієнта достовірності R^2 для двох розглянутих методів: координати Чарлзбі-Піннера (світлі стовпчики) та логарифмічно-логарифмічні координати (темні стовпчики).

Як видно з рис. 4а, при фотохімічній модифікації полімерів коефіцієнт достовірності коливається в доволі широких межах: для методу Чарлзбі-Піннера - від 0,68 до 1, а за методом логарифмічно-логарифмічної шкали - від 0,81 до 1. Тим часом з рис. 4а добре видно, що для методу логарифмічно-логарифмічної шкали характерні дещо більш високі значення коефіцієнта достовірності R^2 .

Нагомість, високі значення коефіцієнта достовірності для обох методів обробки даних характерні і при радіаційно-хімічній (рис. 4б) та хімічній (рис. 4в) модифікації. Варто визначити, що найбільшу кількість високих показників R^2 отримано при обробці даних з радіаційно-хімічної

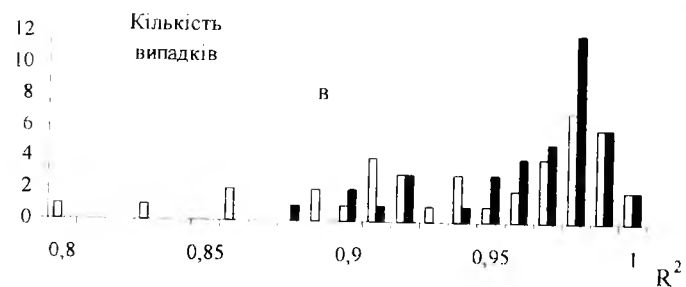
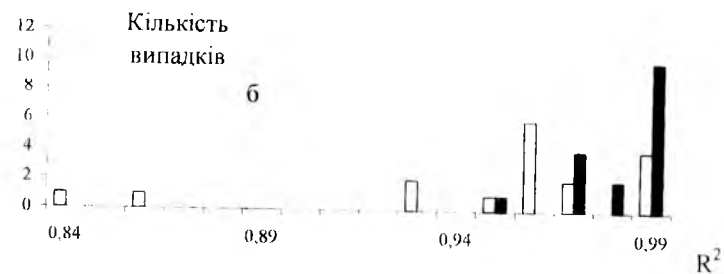
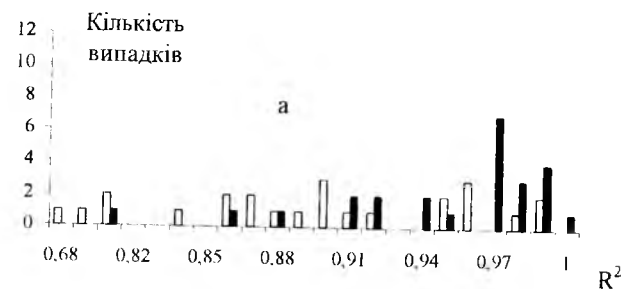


Рис. 4. Порівняння коефіцієнта достовірності R^2 при обробці даних золь-гель аналізу в координатах Чарлзбі-Піннера (*) та в логарифмічно-логарифмічній шкалі (—):

а – при фотохімічному зшиванні; б – при радіаційно-хімічному зшиванні; в – при хімічному зшиванні

модифікації в логарифмічно-логарифмічних координатах (рис.4б): десять показників $R^2 = 0,99$ (це означає практично лінійну

залежність), два показники – 0,98 чотири – 0,97 і тільки один – 0,95. Значень R^2 нижчих від 0,95 не спостерігалось.

Метод Чарлзбі-Піннера забезпечує меншу лінійність щодо даного способу модифікації (рис.4б). для випадку хімічної модифікації (рис.4в) статистичні відхилення від лінійності в логарифмічно-логарифмічних координатах також незначні – величина параметра R^2 знаходиться в межах від 0,88 до 1. Обробка даних за методом Чарлзбі-Піннера забезпечує помітно меншу точність – спостерігаються зривання R^2 від 0,79 до 1 (рис.4в).

Висновки

Для фотохімічної, радіаційно-хімічної та хімічної модифікації полімерів обробка експериментальних даних золь-гель аналізу в логарифмічно-логарифмічній шкалі забезпечує помітно вищу точність порівняно з методом Чарлзбі-Піннера. Обробка результатів золь-гелю аналізу легко виконується шляхом побудови експериментальних даних в логарифмічних координатах за допомогою електронних таблиць. Лінійна апроксимація дає можливість визначити точку гелю за методом найменших квадратів і кількісно оцінити достовірність отриманого результату.

1. Калафски Л. Химическое пространственное структурирование и модификация полиолефиновых систем: Дис. ... канд. хим. наук. – Львов, 1998.
2. Качан А.А., Замотаев П.В. Фотохимическое модифицирование полиолефинов. - Киев.: Наукова думка, 1990. – С.79.
3. Персон Р. Excel для Windows 95 в подлиннике (пер. с англ.). – С-Пб.: BHV-Санкт-Петербург, 1996.- С.472-475.
4. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. - М.: ИЛ, 1962. – С.115-132.
5. Шийчук О.В., Король Г.В. Логарифмічна залежність золью від дози опромінення в процесі радіаційного зшивання полімерів // Укр. хім. журнал.-2000.- № 11-12 - С.61.
6. Шийчук О.В., Король Г.В. Експериментальна перевірка методу обробки даних золь-гель аналізу в логарифмічних координатах// Укр. хім. журнал.-2000.- № 7-8.- С.61.
7. Шийчук О.В., Токарік Г.В. Ефективність органічних пероксидів у процесі зшивання поліетилену // Хімія і фізика твердого тіла.-2000. - Т.1.- №1.- С.139.

8. Jones R.A. A synopsis of empirical gel fraction analytical methods: application of the Wanxi equation of polyethylenes irradiated in vacuo and in presence of acetylene //J.Polym.Sci. Part B: Polymer Physics - 1994. - Vol.32. - P.2049.
9. Luo Y. Li P. Jiang B. The estimation of polydispersity index of molecular weight distribution with a radiation crosslinking technique: I. Effect of molecular weight distribution with a radiation crosslinking of polyethylenec //Radiat. Phys. Chem. – 1987. – Vol. 29. – N 6. – P.415.
10. Olejniczak J., Rosiak J. and Charlesby A. Gel-dose curves for polymer undergoing simultaneous crosslinking and scission // Radiat. Phys. & Chem. - 1991. – Vol. 38. – N 1. - P. 113.
11. Quantitative analysis of the temperature effect on the radiation crosslinking and scission of polyethylene macromolecules. A. Shyichyk, I. Shyichyk, G. Wu., Y.Katsumura // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. - 2001. – Vol. 39. - N 10. - P. 1656.
12. Saito O., Kang H., Dolc M. Theory of gel dose curves for polymers undergoing simultaneous crosslinking and scission // J.Chem.Phys. –1967 – Vol 46. N 9. - P. 3607.
13. Shyichyk A., Tokaryk G. Competitive chain scission under photo-crosslinking of polyethylene // Polimery. - 2000. - Vol. 45. – N 7 - 8. - P. 548.

Tokaryk G.V., Zamotaev P.V., Streltsova Z.O., Shyichuk A. V. A comparison of statistical reliability of two methods to treatment of sol-gel analyse data. Using brad experimental data on photochemical, radiation-chemical and chemical crosslinking of polymers, the comparison of linear dependence of sol-gel data has been performed in the Charlesby-Pinner coordinates as well as in logarithmic-logarithmic scale. The statistical treatment were performed by means of the reliability coefficient R^2 .
Fig. 4, Litr. 13.

Огляди. Рецензії

Владислав Свідерський, Ольга Федоришин

**АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНИХ
ОСНОВ І ВЛАСТИВОСТЕЙ АНТИФРИКЦІЙНИХ
КАРБОНПЛАСТИКІВ.
1. ВУГЛЕЦЕВІ ВОЛОКНА**

I. Термінологія

Вуглецеві волокна в літературі часто називають "графітовими", "карбовими", "вугільними", "вуглецевими". Терміни "вуглецеві волокна" /ВВ/ і "вуглецевий волокнистий матеріал" /ВВМ/ є науково і технічно коректними і надалі будуть використовуватися в даному огляді.

Відносно композиційних полімерних матеріалів на основі вуглецевих волокон і ВВМ будемо дотримуватися загальноновизнаного узагальненого терміна "карбонпластик". Цим же терміном позначимо матеріали з хаотичним розміщенням коротких волокон у шарі і в просторі.

Терміном "карбоволокнит" позначимо матеріали з односпрямованими волокнами, які одержані пресуванням або методом навивки. Терміном "карботекстоліт" позначимо матеріали на основі вуглецевої тканини.

2. Класифікація вуглецевих волокнистих матеріалів

До цього часу класифікація ВВМ не розроблена. На підставі матеріалів[2, с.5; 3, с.161; 9, с.543; 10, с.65; 21, с.204; 22, с.88; 23, с.430; 24, с.1005; 25, с.547; 26, с.5; 27, с.217; 28, с.259; 29, с.18; 30, с.632; 31, с.5; 35, с.5; 36, с.529; 40, с.5; 55, с.3; 61, с.29; 62, с.3; 63, с.5; 64, с.65] будемо розрізняти ВВМ за такими ознаками: вихідною речовиною, текстильною формою, призначенням, формою поперечного перерізу, вмістом вуглецю, кінцевою температурою термообробки /КТТ/, фізико-механічними властивостями.

За вихідною речовиною. ВВМ виготовляють піролітичним перетворенням хімічних і природних волокон, лігніну, кам'яновугільної смоли, нафтового пеку, фенольної смоли, циклізованих полібутадієнів і інших речовин[27, с.217; 28, с.259; 29, с.18; 30, с.632; 31, с.5]. Частіше використовують ВВМ, які виготовлені на основі волокон із гідратцелюлози (ГЦ),

поліакріонітрилу (ПАН), сополімерів поліакрілонітрилу і гідратцелюлози (СПАН) та нафтового пеку (НП).

За текстильною формою. УВМ виготовляють різної текстильної форми: волокна, трикотаж, шнури, тасьма, фетр, папір, пряжа, повсть, тканина, рівниця, сітка, картон, мата тощо[10, с.65; 36, с.529; 64, с.65].

За призначенням. Виходячи з механічних і спеціальних властивостей, УВМ класифікуються на конструкційні (загального призначення і для армування пластмас), теплозахисні, електрофізичні, сорбційно-активні, текстильні тощо[64, с.65]. Для антифрикційних цілей УВМ спеціально не виготовляються.

За формою поперечного перерізу. Кругла і бобовидна форми поперечного перерізу характерні для ВВ на основі ПАН, а покряяна форма- на основі ГЦ[7, с.5; 33, с.5; 50, с.5].

Особливим видом ВВ є шарувата неоднорідна за перерізом форма. Гомогенна шаруватість ВВ утворюється внаслідок перетворень в структурі вихідних волокон при технологічному процесі. Такі ВВ мають більш-менш густий і орієнтований поверхневий шар і відносно пухкий і неорієнтований стрижень. До гетерогенних шаруватих ВВ відносяться волокна, на поверхню яких нанесено шари з матеріалів, що відрізняються від матеріалу основи.

За вмістом вуглецю. За вмістом вуглецю ВВМ розділяють на матеріали типу 1, які містять 54-90% вуглецю, типу 2 – 90-98%, типу 3- більш, як 98 %[66, с.42]. Низькомодульні тканини містять 54 - 99,9 % вуглецю, 0,1 - 28 % золи, 0 - 4,5 % водню, 0 – 35 % кисню, 0 – 3,1 % азоту, 0,05 – 12 % вологи[8, с.56; 18, с.52; 19, с.47; 66, с.42].

За температурою кінцевої термообробки (КТТ). За КТТ вуглецеві волокнисті матеріали підрозділяють на частково карбонізовані (473 – 823 К), які містять до 65 % вуглецю, карбонізовані (1073 – 2073 К), які містять до 98 % вуглецю, і графітовані (2073 - 3473 К), які містять до 99,9 % вуглецю[14, с.53; 32, с.5; 66, с.42].

Температурною границею карбонізованих і графітованих УВМ прийнято вважати 2073 К, виходячи з того, що при КТТ= 2073 – 2173 К спостерігаються ознаки квазіграфітації: структура ВВ наближається до тривимірного упорядкування – турбустратної структури високої міри упорядкування – і мікрофібрилярності.

За механічними властивостями ВВ будемо класифікувати таким чином. За показником міцності ВВМ підрозділяються на низькоміцні ЛГ (міцність волокна при розтягуванні $\sigma_B > 0,6$ ГПа; модуль пружності волокна $E_B = 4 - 60$ ГПа); середньої міцності МТ ($\sigma_B = 0,6 - 1,5$ ГПа; $E_B = 30 - 240$ ГПа); високоміцні НТ ($\sigma_B > 2,35$ ГПа; $E_B = 190 - 280$ ГПа). За показником пружності ВВМ

підрозділяються на низькопружні ($E_b = 20 - 140$ ГПа, $\sigma_b = 0,2 - 1,2$ ГПа) та особливо міцні високорпружні, які у свою чергу підрозділяються на високомодульні НМ – типу I ($E_b = 300 - 850$ ГПа; $\sigma_b = 1,2 - 2,5$ ГПа); помірнопружні НМ – типу А ($E_b = 200-300$ ГПа, $\sigma_b = 2 - 3,5$ ГПа); високоміцні НТ – типу II ($E_b = 190 - 280$ ГПа; $\sigma_b = 2,35 - 6,95$ ГПа); високопружні високоміцні НМНТ – типу III ($E_b \geq 300$ ГПа; $\sigma_b \geq 2,35$ ГПа).

3. Властивості вуглецевих волокнистих матеріалів

Сучасні уявлення про структуру і властивості ВВМ узагальнені в роботах М.Т. Азарової, Л. Браугмана, В.Я. Варшавського, Й. Ваганабе, Г.М. Гуляєва, Т. Іскави, І.Л. Кальніна, Г.С. Каца, Е. Г. Кендала, Л.П. Кобца, А.А. Конкіна, Б.І. Молчанова, А. Нісімури, К.Е. Перепьол-кіна, І. Розельмана, Н. Сібати, С. Сімамури, Г.О. Сіренка, Ю.М. Тарна-польського, Д. Тейбора, Е. Тіканісі, Х. Тіранісі, Д.Л. Шмідта, С.В. Шу-лепова та ін.[1, с.54; 2, с.5; 3, с.161; 4, с.533; 5, с.37; 6, с.1036; 7, с.5; 8, с.56; 9, с.543; 10, с.65; 11, с.149; 15, с.5; 17, с.5; 21, с.204; 22, с.88; 23, с.430; 24, с.1005; 25, с.547; 26, с.5; 27, с.217; 28, с.259; 29, с.18; 30, с.632; 31, с.5; 33, с.5; 35, с.5; 36, с.529; 37, с.736; 38, с.134; 39, с.73; 40, с.5; 41, с.350; 42, с.187; 43, с.255; 46, с.195; 47, с.5; 48, с.5; 50, с.5; 52, с.492; 53, с.65; 54, с.541; 55, с.3; 61, с.29; 62, с.3; 63, с.5; 64, с.65; 65, с.11; 66, с.42; 67, с.2517].

Перевага фізико-механічних, теплофізичних, хімічних, електрофізичних та інших властивостей ВВ над скляними, арамідними, оксалонітними, арімідними, металевими, борними та іншими волокнами показана в роботах[1, с.54; 2, с.5; 3, с.161; 5, с.37; 7, с.5; 8, с.56; 11, с.149; 12, с.626; 14, с.52; 15, с.5; 16, с.5; 17, с.5; 20, с.113; 21, с.204; 26, с.5; 27, с.217; 28, с.259; 29, с.18; 30, с.632; 31, с.5; 33, с.5; 35, с.5; 37, с.736; 38, с.134; 39, с.73; 40, с.5; 41, с.350; 42, с.187; 43, с.255; 46, с.195; 47, с.5; 52, с.492; 53, с.65; 54, с.541; 55, с.3; 61, с.29; 62, с.3; 63, с.5; 64, с.65; 65, с.11; 66, с.42; 67, с.2517].

Механічні властивості. Міцність ВВ типу НТ і НМ в 200-500 разів, а модуль пружності в 20-100 разів перевищує відповідні показники блокового графіту. Серед жаростійких волокон ВВ мають найнижчу густину. Густина вуглецевих тканин коливається від 1400 до 1850 кг/м^3 , розривне навантаження – від 10 до 700 Н/см (по основі) і від 5 до 600 Н/см (по підтканню)[2, с.5; 3, с.161; 9, с.543; 47, с.5; 65, с.11]. Густина вуглецевих волокон коливається від 1250 до 2200 кг/м^3 [2, с.5; 3, с.161; 47, с.5; 62, с.3; 64, с.64; 67, с.2517].

Серед різних волокон ВВ мають найвищу питому міцність (125-350 км), яку можна порівняти хіба що з питомою міцністю

борних і скляних волокон, і максимальний питомий модуль пружності (150-450 км).

Гранична міцність скляних волокон досягається при 5%-вій деформації, в той же час для ВВ ця властивість реалізується при 0,3-1,5%-вій деформації[16, с.5]. Крім того, більшість високоміцних і високомодульних невуглецевих волокон не мають антифрикційних властивостей і чутливі до зношування.

Незважаючи на високу міцність при розтягуванні, ВВ мають низьку міцність на стискання[26, с.5]. У високомодульних вуглецевих волокон при стисканні спостерігається розтріскування вздовж волокон, але воно відсутнє у середньо- і низькомодульних ВВ[3, с.101]. Єдиним шляхом підвищення міцності при стисканні ВВ є збільшення волокон від 4-12 мкм до 15-25 мкм, але при діаметрі більшому 10-15 мкм міцність при розтягуванні різко знижується.

Відносна подовженість ВВ при розтягуванні знаходиться в межах 0,3-8% (меншим температурам термообробки відповідає більша подовженість).

ВВ мають велику радіальну і осьову гетерогенність і дуже чутливі до різного роду поверхневих і об'ємних дефектів, що відбивається на високих значеннях коефіцієнтів варіації механічних показників у жмуті, площі поперечного перерізу і довжині волокон. Ця гетерогенність пов'язана з неоднорідністю вихідних волокон і додатково збільшується при термообробці[28, с.259]. Властивості ВВ багато в чому залежать від коливання параметрів технологічного процесу і відрізняється для різних партій однієї марки як за середнім показником, так і за дисперсією[7, с.5; 33, с.5]. Розподіл міцності ВВ підпорядковується ймовірним законам Вейбулла[44, с.34; 45, с.963] і Гаусса[9, с.543; 31, с.5]. Розподіл модуля пружності ВВ підпорядковується нормальному закону[9, с.543].

Міцність ВВ типу НМ і НТ різних марок коливається в межах від $2,25 \pm 0,12$ до $3,05 \pm 0,35$ ГПа, а модуль пружності – від 210 ± 15 до 415 ± 35 ГПа[7, с.5; 33, с.5]. Коливання механічних властивостей різних марок ВВ, які визначаються за однією методикою, знаходяться в межах від $1,56 \pm 0,64$ до $3,24 \pm 0,94$ ГПа для міцності, від 204 ± 53 до 585 ± 140 ГПа для модуля пружності, від $0,36 \pm 0,12$ до $1,4 \pm 0,2\%$ для відносного подовження при розтягуванні і від $21,9 \pm 4,19$ до $62,1 \pm 23,9$ мкм² для площі поперечного перерізу[61, с.29].

Коефіцієнти варіації міцності однієї партії ВВ знаходяться в межах 12-53%, модуля пружності – 8-30%, відносного подовження

при розриві 14-39%, площі поперечного перерізу – 9-40%[7, с.5; 9, с.543; 23, с.430; 24, с.1005; 25, с.547; 33, с.5; 44, с.34].

Міцність і модуль пружності ВВ залежить від довжини і площі поперечного перерізу[23, с.430; 25, с.547]. При збільшенні довжини ВВ від 5 до 50 мкм міцність зменшується на 33%. Від 5 до 100 мкм – на 50%[28, с.259]. При зміні площі поперечного перерізу ВВ від 15-20 до 150-200 мкм² міцність зменшується від 4,5-4,9 до 0,6 ГПа, а модуль пружності – від 480 до 100 ГПа.

Методи механічних випробувань ВВ ще не відпрацьовані достатньо мірою, і тому властивості тонких і крихких матеріалів, якими є ВВ, залежать від способу отримання зразків. Як правило, дослідження міцності ВВ проводять на базі 10 мм, але при зміні довжини ВВ від 1 до 70 мм міцність зменшується від 3,89±1,2 до 1,86±0,69 ГПа при коефіцієнтах варіацій від 26,3 до 39,1[44, с.34]. Враховуючи, що при ковзанні полімерних матеріалів деформується і зношується шар менший 100-200 мкм, то необхідно знати величини міцності і модуля пружності ВВ для бази, яка в першому наближенні дорівнює ефективній довжині волокна (10-20 величини середнього діаметра волокна, який дорівнює 4-12,5 мкм, тобто ефективна довжина волокна дорівнює 40-250 мкм).

Екстраполяцією кривою

$$\sigma_B = \exp [\psi(l)] \quad (1)$$

до $l \rightarrow 0$ знайдено, що міцність ВВ дорівнює 7 ГПа[28, с.259]. У лабораторних умовах отримані ВВ з середньою міцністю 6,9 ГПа[7, с.5; 33, с.5], а при легуванні 0,2-0,3 відсотками бора отримали ВВ з середнім 900 ГПа і максимальним 1070 ГПа модулем пружності[4, с.533].

Теоретичне значення міцності гексагональної ґратки графіту дорівнює 120-135 ГПа, а модуля пружності – 943 – 1020 ГПа[39, с.73]. Гранично досяжна міцність такої шаруватої структури дорівнює 99-115 ГПа[39, с.73]. За даними[24, с.1005], гранично досяжна міцність ВВ дорівнює 22,47±1,47 ГПа. Для монокристалів графіту отримані значення міцності 20-24,5 ГПа і модуля пружності 570-100 ГПа[9, с.543; 39, с.73; 55, с.3].

Таким чином, якщо для ВВ практично досягнуто теоретично значення модуля пружності, то значення міцності досягнуто тільки 30% гранично досяжної і 6-16% теоретичних величин. У той же час для інших волокон ці показники вже досягли теоретичної величини.

В односпрямованих карбопластиках більшою мірою реалізуються міцністі (95%) і пружні (92%) властивості ВВ типу НТ, ніж типу НМ (40-70% міцнісних і 94% пружних властивостей)[16, с.5]. У[44, с.34] показано, що між міцностями (на базі 10 мм) ВВ і

односпрямованим карбопластиком з тим же волокном, а також між відповідними коефіцієнтами варіації міцностей кореляційний зв'язок слабкий[45, с.963]. Міцність композиту визначається квантилем розподілу міцності волокон, екстрапольованого на неефективну довжину[44, с.34].

Коефіцієнт Пуассона для ВВ дорівнює 0,25[7, с.5; 33, с.5].

Термофізичні властивості. З підвищенням ККТ модуль пружності лінійно зростає, зазначаючи лінійний злам при 2070 К[6, с.1036; 28, с.259]. Це явище пояснюється тим, що з підвищенням ККТ збільшуються розміри кристалітів і їх орієнтація вздовж основної осі волокна[30, с.632].

З підвищенням ККТ міцність вихідних волокон зменшується в 1,5-3 рази до температур 570-700 К, а потім зростає, досягаючи максимуму при 1470-1770 К[28, с.259; 31, с.5] або при 2070-2470 К[6, с.1036], і далі або лишається сталою, або знижується. За теплостійкістю ВВ близькі до жаростійких блокових вуглецевих матеріалів (графіту, пірографіту, скловуглецю): в діапазоні температур 290-2270 К в інертній атмосфері міцність і модуль пружності ВВ залишаються високими[28, с.259].

Міцність вуглецевих волокон зростає з підвищенням температури до 770-1970 К, а потім різко знижується, але при 2270-2570 К величина міцності ВВ близька до міцності при 300-1070 К[12, с.626]. Відхилення від лінійної залежності $\sigma_B - E_B$ спостерігаються вже при 2070 К, тобто при температурі початку графітації. Модуль пружності зменшується з підвищенням температури до 1470-1770 К і при подальшому підвищенні температури спостерігається різке його зниження[12, с.626].

Необоротне зміцнення ВВ з підвищенням температури при практично незмінному модулі пружності (для блокового графіту це явище оборотне) пояснюється зняттям внутрішніх напружень, які виникають під час термообробки вихідних органічних волокон[12, с.626].

Різке газове середовище мало впливає на характер деформування ВВ. До 1770-2070 К ВВ деформуються пружно і мають крихкий характер руйнування. При 2070-2270 і вище виявляється пластичність ВВ, змінюються поверхневі шари і механічні властивості стають залежними від газового середовища[12, с.626; 25, с.547].

Коефіцієнт лінійного термічного розширення (КЛТР) в інтервалі температур 200-400 К для графітованих при 2770 К волокон дорівнює $(-1,1 \dots -0,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, що дуже близько до показника для блокового графіту, для графітованих при 2070-2170 К волокон $(-0,6 \dots -0,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, для карбонізованих волокон $(-0,3 \dots -0,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

[38, с.134; 41, с.350]. Аморфний вуглець має в цьому інтервалі температур позитивний КЛТР, який дорівнює $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а борні скляні, кремніземні і карбідкремні волокна мають КЛТР близький до величини $(0,55 \dots 4,8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [17, с.5; 43, с.255; 55, с.3, 66, с.42].

Середнє значення КЛТР вуглецевих волокон у широкому інтервалі температур має позитивне значення: для частково карбонізованих $(5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$, карбонізованих $(3-13,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, графітованих $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [55, с.3; 66, с.42]. ВВ із різних вихідних волокон також мають різні КЛТР: для ГЦ $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, для нафтового пеку $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, для ПАН $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [55, с.3; 56, с.66]. Металізацією вуглецевих волокон можна зменшити від'ємний КЛТР [22, с.88; 38, с.134].

Питома теплосмність ВВ, вуглецевої тканини і повітря дорівнює 0,71-0,74; 0,84-1,22 і 0,67 кДж/кгК відповідно [9, с.543; 17, с.5; 47, с.5]. Теплопровідність ВВМ знаходиться в межах 0,84-83,5 Вт/м.К. Графітовані волокна типу НМ за теплопровідністю близькі до металевих і борних волокон [17, с.5; 43, с.255; 51, с.5]. Для карбонізованих ВВ типу ІМ теплопровідність дорівнює 5,8-42 Вт/м.К, для графітованих ВВ типу LM 38-70 Вт/м.К [55, с.3]. Теплопровідність вуглецевих тканин низька: карбонізованих – 0,08-0,16 Вт/м.К, графітованих – 0,23-0,8 Вт/м.К [55, с.3; 66, с.42].

Поверхневі властивості. Вуглецеві волокна з однаковими механічними властивостями можуть мати різні поверхневі і антифрикційні властивості. Опис поверхневих властивостей утруднений навіть для однієї марки ВВ.

ВВ гідрофобні, мають розвинуту мікропористу структуру [1, с.54]: великі пори мають розмір 2-4 нм, а ультрапори, які з'єднують великі, – не більше 0,4 нм [11, с.149]. Наявність на поверхні ВВ функціональних груп приводить до хемосорбції в області малого тиску і ускладнює адсорбцію капілярною конденсацією в області високого тиску. Підвищення КТТ, покриття ВВ піровуглецем знижує адсорбційну ємність і змочуваність вуглецевих волокон [1, с.54; 11, с.149].

Гіроскопічність ВВМ міняється в межах 0,1-12%. Вода, азот, метиловий спирт в 200-300 разів сильніше сорбується вуглецевими волокнами, ніж бензол і криптон [11, с.149].

Питома поверхня вуглецевих тканин змінюється в межах 1-700 м²/г: для частково карбонізованих волокон цей показник дорівнює 1-50 м²/г, карбонізованих волокон – 20-700 м²/г, графітованих волокон – 1-5 м²/г [55, с.3; 66, с.42]. Питома поверхня ВВМ при термоокисленні на повітрі збільшується від 0,4 до 69 м²/г при втраті маси до 8%, при цьому граничний кут змочування знижується від 72 до 22° [5, с.37]. Після фторування ВВ питома поверхня збільшується

від 1,1 до 58 м²/г [13, с.2], а після активації ВВ водяною парою вона збільшується до 100 м²/г [30, с.632].

Електрофізичні властивості. Варіювання параметрів процесу термообробки дає можливість отримати ВВ з питомим електроопором від 10⁻¹ до 10¹⁶ Ом.см, тобто від матеріалів з майже металевою електропровідністю до напівпровідників та ізоляторів [2, с.5; 9, с.543; 30, с.632; 31, с.5]. Питомий електричний опір вуглецевих тканин коливається від 0,3 до 10¹² Ом.см.

Утомлені властивості. Наявність у ВВ шарової упаковки атомів вуглецю і малої еластичності волокон обумовлюють низьку стійкість ВВМ до повторно змінних навантажень порівняно з арамідними і оксалонітовими волокнами [8, с.56, 15, с.5; 34, с.253; 47, с.5; 51, с.5]. Разом з тим приводяться дані [2, с.5], що при циклічному навантаженні ВВ зміцнюються. Цей ефект пояснюється процесом локальної пластичної деформації і релаксації внутрішніх напружень.

Нанесення на ВВМ політетрафторетилену приводить до підвищення міцності при втомленні в десятки тисяч разів [3, с.161, 8, с.56].

Термостійкість і хемостійкість. Як і всі вуглецеві матеріали, ВВМ при підвищенні температурах схильні до окислення киснем повітря і іншими газовими окислювачами або деструкції в інертній атмосфері. Згідно [17, с.5], температури початку окислення ВВ дорівнюють – 675 К на повітрі, – 970 К у водяній парі, – 1170 К в атмосфері CO₂.

Максимальна температура експлуатації ВВМ в атмосфері повітря для частково карбонізованих ВВ дорівнює 470-520 К, для карбонізованих – 570-620 К, для графітованих – 670-930 [2, с.5, 28, с.259].

Стійкість до окислення при тривкій експлуатації значно підвищується при обробці ВВМ політетрафторетиленом [8, с.56]. Фторування ВВ знижує температуру початку окислення на повітрі і деструкцію в азоті на 150-200 К [13, с.2].

За хемостійкістю ВВМ відносяться до найбільш інертних матеріалів: довготривала дія світла, погоди, води, 5-30%-вих розчинів HCl, H₂SO₄, HNO₃, KOH, H₃PO₄ при температурі 295 К зменшує міцність ВВ не більше, як на 40% [8, с.56; 28, с.259]. Найбільший вплив на міцність ВВ спостерігається від дії 15-30%-вих концентрацій H₃PO₄. З підвищенням температури чутливість ВВ до сильних окисників зростає.

Термостійкість і хемостійкість ВВМ залежать від КТТ, структури, стану поверхні, попередньої обробки та інших факторів. Найбільшу стійкість мають ВВ з більш досконалою структурою. ВВ,

які отримані із ГЦ, більш стійкі і розкладаються при окислюванні з меншою швидкістю, ніж на основі ПАЦ[2, с.5].

Електрофізичні властивості. Графітовані ВВМ мають низьке перенапруження виділення водню, яке близьке за величиною до перенапруження графіту і порівнюване з перенапруженням заліза, нікелю і кобальту[5, с.37; 7, с.5; 9, с.543; 14, с.52; 27, с.217; 33, с.5].

Радіаційна стійкість. ВВМ стійкі до випромінювання високих енергій і радіовипромінювання: після обробки γ -випромінюванням дозою 500 Мрад при 293-473 К на повітрі ВВ зберігають 76-88% початкової міцності і модуля пружності[29, с.18; 31, с.5].

Антифрикційні властивості вуглецевих волокон досліджені в роботах[48, с.5; 49, с.176; 67, с.2517]. При малих навантаженнях за схемою перехрещених циліндрів[67, с.2517] спостерігається стрибкоподібне тертя ВВ, сила статичного тертя ВВ непропорційно збільшується з підвищенням нормального навантаження від $5 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ Н. При цьому коефіцієнт тертя дуже швидко зменшується від 7,0 до 0,8.

Стрибокподібне тертя ВВ авторами[67, с.2517] пояснюється не мікрошорсткістю поверхні ВВ, а взаємодією локальних ділянок поверхонь волокна з високою поверхневою енергією. Доказом цього висновку є такі явища, як безперервне збільшення сили статичного тертя із збільшенням нормального навантаження, стрибкоподібне тертя кварцевих, скляних, сталевих і алифатичного поліаміду волокон по ВВ; значне збільшення контактної електричної опору на початку ковзання; збільшення коефіцієнта тертя в ~ 2 рази після окислення волокон (тому що при цьому оголюються краї кристалів з високою поверхневою енергією); збільшення коефіцієнта тертя в ~ 2 рази при переході від графітованих до карбопізованих волокон; збільшення нормального тягіння волокон і сили тертя при проходженні електричного струму (оскільки через високий електричний контактний опір у зоні контакту виникають високі температури, які підсилюють зв'язки площин кристалітів).

Імовірно, що при малих навантаженнях поверхневі шари легко пристосовуються до контакту. Це не впливає на зміну адгезійної міцності, але дуже впливає на площу контакту, яка при $N = 10^{-6}$ Н у 10 разів більша, ніж розрахункова. В області навантажень $N \geq 10^{-5}$ Н коефіцієнт статичного тертя майже не залежить від нормального навантаження і дорівнює 0,05[67, с.2517].

Згідно даних роботи[37, с.736], коефіцієнт тертя вуглецевих і скляних волокон дорівнює 0,25 і 0,8 відповідно.

1. Адсорбционные свойства углеродистых волокнистых материалов/ А.И. Бабер, Н.В. Ковалева, Г.А. Мишина, Л.П. Семенова// Хим. волокна. – 1977. - №1. – С.54.

2. Азарова М.Т. и др. Углеродные волокна и композиционные материалы на их основе/ М.Т. Азарова, Т.Н. Козиорова, В.О. Горбачева. – М.: НИИТЭХИМ, 1977. – 37 с.
3. Варшавский В.Я.Композиционные материалы на основе углеродных волокон// Химия и технология высокомолекулярных соединений: Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ, 1977. – Т.9. – С.161.
4. Влияние бора на формирование структуры высокомолекулярных углеродных волокон/ А.С. Фиалков, В.А. Михайлова, Н.В. Полякова, Е.Д. Гурвич// Механика полимеров. – 1973. - №3. – С.533.
5. Влияние свойств поверхности углеродных волокон на физико-механические характеристики карбопластиков/ О.А. Новикова, В.П. Сергеев, В.Ф. Литвинов и др// Пласт. массы. – 1980. - №11. – С.37.
6. Влияние температуры термической обработки на структуру и свойства углеродных волокон/ Л.П. Кобец, Д.К. Хакимова, Л.А. Голикова, Н.В. Полякова// Механика полимеров. – 1976. - №5. – С. 1036.
7. Волокнистые композиционные материалы/ Пер. с англ. Г.С. Петелиной, И.Л. Светловой; Под ред. С.З. Бокштейна. – М.: Мир, 1967. – 284 с.
8. Графитированная ткань/ В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сиренко// Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С.56.
9. Исикава Т. Углеродные волокна// Хемэн. – 1970. – Т.8. – №9. – С.543.
10. Исикава Т., Тэраниси Х. Композиционные материалы, упрочненные углеродными волокнами// Нихон фукуо дзайре гаккайси. – 1976. – Т.2. - №2. – С. 65.
11. Исследование адсорбционных свойств углеродных волокон/ А.И. Бабер, Л.Л. Дембург, А.В. Киселев и др// Химия твердого топлива. – 1971. – №2. – С. 149.
12. Исследование физико-механических углеродных волокон при повышенных температурах/ Г.Е. Мостовой, Н.Н. Дергунов, Ю.Н. Работнов, Ю.П. Ануфриев// Механика полимеров. – 1977. - №4. – С. 626.
13. Исследование фторированных углеродных волокон/ Л.П. Ко-бец, М. А. Чубарова, Д.К. Хакимова и др// Механика композитных материалов. – 1981. - №1. – С. 2.
14. Каверов А.Т., Морозов В.Г., Паталах И.И. Углеродные волокнистые материалы и углепластики//

- Конструкционные углеграфитовые материалы в цветной металлургии/ Под общ. ред. В.П. Соведова, Г.А. Соккера. – М.: Цветметинформация, 1970, - С. 52.
15. Карбоцепные синтетические волокна/ Под ред. Е.Е. Перепелкина. – М.: Химия, 1973. – 589 с.
 16. Карпинос Д.М., Олейник В.И. Полимеры и композиционные материалы на их основе в технике. – Киев: Наукова думка, 1981. – 180 с.
 17. Каррол-Порчинский Ц.З. Материалы будущего/ Пер. с англ. под ред Н.В. Михайлова. – М.: Химия, 1966. – 239 с.
 18. К вопросу об озучении процесса превращения углеродных волокон при высоких температурах/ Н.М. Черненко, В.Г. Морозов, А.Т. Каверов, С.Д. Федосеев// Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдавенияскэ, 1975. – С. 52.
 19. К вопросу о зольности углеродных волокон/ Н.М. Черненко, В.Г. Морозов, А.Т. Каверов, С.Д. Федосеев// Применение синтетических материалов. Кишинев: Картя Молдавенияскэ, 1975. – С. 47.
 20. Кириченко В.И., Сиренко Г.А., Кириченко Л.М. Получение и работоспособность антифрикционных материалов с медным наполнителем// Вопросы химии и химической технологии. – 1991. - Вып. 94. – С. 113.
 21. Кобец Л.П., Гунаев Г.М. Карбоволокониты// Пластики конструкционного назначения /реактопласты// Под ред. Е.Б. Тростянской. – М.: Химия, 1974. – С. 204.
 22. Кобец Л.П., Гунаев Г.М., Терсентьева Л.М. Свойства металлизированных углеродных волокон и армированных ими пластиков// Авиационные материалы. – 1977. - №2. – С.88.
 23. Кобец Л.П. Исследование стабильности физико-механических свойств углеродных волокон// Механика полимеров. – 1975. - №3. – С.430.
 24. Кобец Л.П. Исследование стабильности физико-механических свойств углеродных волокон// Механика полимеров. – 1975. - №6. – С.1005.
- Кобец Л.П., Мостовой Г.Е., Тимошина Л.Н. К вопросу о термостабильности и механических свойствах углеродных волокон// Механика композитных материалов. – 1982. - №3. – С.547.
26. Композиционные материалы: В 8т./ Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. – М.: Машиностроение, 1978. – Т.3: Применение композиционных материалов в технике/ Под ред. Б. Нотона; Пер. с англ. Б.Р. Горобец, Т.В. Девятко. – 1978. – 511 с.
 27. Конкин А.А. Жаростойкие углеродные волокна// Термостойкие и негорючие волокна. – М.: Химия, 1978. – С.217.
 28. Конкин А.А., Коннова Н.Ф. Механические и физико-химические свойства углеродных волокон// Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1978. – Т.23. - №3. – С.259.
 29. Конкин А.А. Свойства и области применения углеродных волокон// Тез. докл. I Всесоюз. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве, 1-3 окт. 1980 г. – Ташкент, 1980. – Т.1. – С.18.
 30. Конкин А.А., Коннова Н.Ф. Углеродные волокна// Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1972. – Т.17. - №6. – С.632.
 31. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
 32. Конструкционные материалы и изделия на основе углерода: Каталог-справочник/ Сост.: М.А. Авдеенко и др. – М.: Металлургия, 1970. – 64 с.
 33. Конструкционные материалы: В 8т./ Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. – М.: Машиностроение, 1978. – Т.4: Композиционные материалы с металлической матрицей/ Под ред. К. Крейдера; Пер. с англ. под ред. К.И. Портного. – 1978. – 503 с.
 34. Кудрявцев Г.И., Жмаева И.В. Органические волокна – армирующие материалы// Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1978. – Т.23. - №3 – С.253.
 35. Молчанов Б.И. и др. Композиционные материалы на основе углеродных волокон и полимерной матрицы/ Б.И. Молчанов, А.В. Захаров, С.В. Котомкин, - М.: НИИТЭХИМ, 1979. – 55 с.
 36. Нисимура А., Сибата Н. Ткани из углеродного волокна и характерные свойства пластиков, армированных тканями// Кеке пурасутиккусу. – 1973. – Т. 19. - №12. – С.529.
 37. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочник пособие/ Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски; Пер. с англ. С.В. Бухарова, С.Г. Кулик и др.; Под ред. П.Г. Баба-свского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.

Перепелкин К.Е., Геллер А.Б., Варшавский В.Я. Исследования термического расширения модифицированных углеродных

38. волокон// Механика композитных материалов. – 1981. – №1. – С. 134.
39. Перепелкин К.Е. Сравнительная оценка теоретической, предельно достижимой прочности и жесткости ориентированных слоистых структур// Физико-Хим. механика материалов. – 1972. - №2. – С. 73.
40. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. – М.: Химия, 1985. – 208 с.
41. Перепелкин К.Е., Геллер А.Б. Температурные деформации углеродных волокон// Механика композитных материалов. – 1980. - №2. – С. 350.
42. Перов Б.В. Термопласты, наполненные волокнами// Термопласты конструкционного назначения/ Под ред. Е.Б. Тростянской. – М.: Химия, 1975. – С.187.
43. Портной К.И. и др. Структура и свойства композиционных материалов/ К.И. Портной, С.Е. Салибеков, В.М. Чубаров. – М.: Машиностроение, 1979. – 255 с.
44. Разрушение однонаправленных углепластиков и реализация в них прочностных свойств волокон/ В.П. Тамуж, М.Т. Азарова, В.И. Бондаренко и др.// Механика композитных материалов – 1982. – №1. – С. 34.
45. Реализация свойств углеродоволокнистых наполнителей в композите/ Ю.Г. Корабельников, В.М. Бондаренко, А.И. Ши-ряев и др.// Механика композиционных материалов. – 1980. - №6. – С. 963.
46. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. – К.: Техніка, 1985. – 195 с.
47. Сиренко Г.А. и др. Антифрикционные термостойкие полимеры/ Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. – К.: Техника, 1978. – 246 с.
48. Сиренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. ...доктора техн. наук: 05. 16. 06. – К.: Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 1997. – 431 с.
49. Сиренко Г.А. Трение и износ углеродных волокон и углепластиков// Тез. докл. Всесоюз. научн.-техн. конф. «Триботехника и антифрикционное материаловедение» – Новочеркасск: РИО Новочерк. Политех. Ин-та, 1980. - С. 176.

50. Современные композиционные материалы/ Под ред. Л. Браут-мана, Р. Крока; Пер. с англ. Г.С. Петелиной, В.Н. Грибкова и др.; Под ред. И.Л. Светлова. – М.: Мир, 1970. – 672 с.
51. Соколов Л.Б. и др. Термостойкие ароматические полиамиды/ Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов, Б.К. Беляков. – М.: Химия, 1975. – 256 с.
52. Соппротивление сдвига композитов на основе вискеризованных волокон/ Г.М. Гунаев, И.Г. Жигун, Т.Г. Сорина, В.А. Якушин// Механика полимеров. – 1973. - №3. – С. 492.
53. Способы получения и свойства углеродных волокон/ В.Е. Ко-тина, А.А. Конкин, В.О. Горбачева, Н. Ф. Ерофеева// Хим. волокна. – 1969. - №6. – С. 65.
54. Тарнопольский Ю.М. Современные тенденции развития волокнистых композитов// Механика полимеров. – 1972. - №3. – С.541.
55. Тверская Л.С., Кореньков Г.Л. Углеродные волокна// Хим. промышленность за рубежом: Обзорная информация. – М.: НИИТЭХИМ, 1972. – Вып.1. – С.3.
56. Термостойкие волокна арамид ПМ// Хим. волокна. – 1969. - №5. – С.66.
57. Термостойкие волокна фенилон// Хим. волокна. – 1968. - №6. – С.72.
58. Термостойкое полиамидное волокно сульфон-Т// Хим. волокна. – 1969. - №4. – С.78.
59. Термостойкое полиамидное волокно терлон// Хим. волокна. – 1972. - №6. – С.20.
60. Термостойкое полиоксалидиальное волокно оксалон// Хим. волокна. – 1971. – № 2. – С.64.
61. Тиканиси Кунио. Волокнистые материалы для армирования пластмасс. Углеродное волокно// Коге дзайре. – 1981. – Т.29, №5. – С.29.
62. Углеродные волокна и их применение/ К. Фудзимур, М. Хая-си, М. Хипо и др.// Сумитомо кагаку. – 1981. - №2. – С.3.
63. Углеродные волокна/ С. Симимур, А. Синдо, К. Коцука и др.; Под ред. С. Симамуры. Пер. с япон. Ю.М. Товмасына. – М.: Мир, 1987. – 304 с.
64. Углеродные волокнистые материалы/ А.А. Конкин, М.Т. Аза-рова, Н.С. Волкова и др.// Хим. волокна. – 1977. - №3. – С.65.

65. Фридман Л.И., Морозова А.А., Перлин В.А. Получение, свойства и применение углеродных волокнистых адсорбентов// Хим. волокна. – 1977. - №1. – С.11.
66. Shmidt D.L. Plastics reinforced by carbon fibers// Chemical Eng. Progress. – 1962. – Vol.10. – P.42.
- 67 Roselman I.C., Tabor D. The friction of carbon fibers// J. Phys. D Appl. Phys. – 1976. – Vol.9, N17. – P.2517.

Svidersky V.P., Fedorischin O.I. Analysis review of science and engineering on characteristics of antifricition fiber- carbon reinforced plastics. I. Carbon fibers.

The classification of carbon fibers is described when for results has been carried on fabric, characteristics and technological fabrication of carbon materials.

The description of mechanical, thermophysical, surface-active, fatigue-resistant, thermochemical, thermostable, electrophysical, rediation-resistant, antifricition-resistant and different specific characteristics of carbon fibers are studied. I.litr. 67.

ЗМІСТ

Неорганічна хімія

Анна Бітнєва, Семен Лісняк, Микола Матківський, Степан Пемий. Шпінеліди в системі: оксид магнію – сесквіоксиди заліза і хрому, їх кристалохімія та процеси відновлення -----	3
Михайло Хома, Світлана Телько, Алла Максимюк, Софія Крицун. Синтез та наукове дослідження каталізатора на основі оксидів заліза. -----	14
Світлана Аврамчук. Технологія, структура, склад та властивості розпилюваних порошків Ni-Mn для синтезу алмазів -----	22

Органічна хімія

Мирослава Полутренко, Петро Романко. Окислення альфа-фурилальдегіду пероксидом водню та надоцтовою кислотою як альтернативний метод одержання мурашиної та янтарної кислот --	38
Оксана Верста-Ядлош. Квантохімічні параметри метиленових основ четвертинних солей 3-метиллепідію -----	43
Дмитро Мельник. Термохромні властивості речовин класу спіропіранів -----	47
Діана Ставична, Оскар Кіанторє. Кількісні параметри термоокисаційної деградації поліметилсиліоксану -----	54
Микола Хабєр, Сергій Курта, Софія Федорченко. Дослідження технологічного процесу одержання карбамідоформальдегідних смол -----	58

Фізична і колоїдна хімія

Геннадій Сіренко, Микола Семенюк. Адгезія з деформацією в зоні контакту анізотропних шорстких поверхонь, змодельованих випадковим полем -----	66
Наталія Бошицька. Вплив структури і дисперсності порошків тугоплавких нітридів на їх взаємодію з біохімічними та неорганічними середовищами -----	86
Галина Токарик, Петро Замотаєв, Зоя Стрельцова, Олександр Шийчук. Порівняння статистичної достовірності двох методів обробки даних золь-гель аналізу -----	110

Огляди. Рецензії.

Владислав Свідєрський, Ольга Федоришин. Аналітичний огляд науково-технічних основ і властивостей антифрикційних карбопластиків. I. Вуглецеві волокна. -----	118
--	-----

Contens

Inorganic chemistry

- Bitneva A. V., Lisnyak S. S., Matkivsky M. P., Nemyi S. M.* Spinelidy in the system manganese oxide-sesquioxides of iron and chromin, their cristalquasichemistry and processes of reduction -----3
Choma M. I., Telko S. B., Maksimjuk A. R., Kritsun S. B. Synthesis and scientific research by catalyst on ferric oxide -----14
Avramchuk S. K. Technology, sructure, phase structure and characteristics of the sprayed powers of on Ni-Mn alloys for synthesis of diamonds -----22

Organic chemistry

- Palutrenko M. S., Romanko P. D.* Oxidation of alfa-plurilaldehyde by Hydrogen Peroxide as alternative method getting of formic and amber acids -----38
Versta-Yadlosh O. M. The quantal-chemical arguments methylene bases, obtained from quaternary of saltes 3-methillepidiny -----43
Melnyk D. O. Thermochrom's property materials of the class spiroiranes -----47
Stavychna D. Ya., Chiantore O. Quantitive parameters of thermooxidative degradation polydimethylsiloxane -----54
Chaber M. V., Kurta S. A., Phedorchenko S. V. Investigation of the technology to be obtain of the urea formaldehyde resins -----58

Physical and colloidal chemistry

- Sirenko G. O., Semenyuk M. F.* Adhesion with taking into account deformation of the contact area of the base description of anisotropic rough surfaces modelled by random fields -----66
Boshitska N. V. Influnse of structure and dispersion of refractory nitrides powders on their interaction with biochemical and inorganic medias -----86
Tokaryk G. V., Zamotaev P. V., Streltsova Z. O., Shyichuk A. V. A comparison of statistical reliability of two methods to treatment of sol-gel analyse date -----110

Reviews and monographs

- Svidersky V. P., Fedorischyn O. I.* Analysis review of science and engineering on characteristics of antifricition fiber-carbon reinforced plastics. 1. Carbon fibers. -----118

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника

ВІСНИК

Прикарпатського університету

ХІМІЯ
Випуск I

Видається з 1995 р.

Адреса редколегії: 76000 м. Івано-Франківськ
вул. Галицька, 201,
Прикарпатський університет
Природничий факультет, тел. 3-97-95

Українська видавничча спілка
01034 м.Київ вул. Ярославів вал, 9, кім. 5

Ministry of Education and Nature of Ukraine
Precarpathian University named after V. Stefanyk

NEWSLETTER
Precarpathian University named after V. Stefanyk

CHEMISTRY
1nd issue
Published since 2001

Publishers' adress: Natural department,
Precarpathian University named after V. Stefanyk
201 Galytska street
76000 Ivano-Frankivsk city
Ukraine

Літературний редактор – Ольга Сидько
Комп'ютерний набір – Лушак О. В., Тарас Т. М.
Комп'ютерна верстка – Сіренко А. Г.
Технічний редактор – Сіренко Г. М.

Здано до набору 15.11.2001 р. Підписано до друку 27.02.2002 р. Формат 60x84/16. Папір офсетн.
Літ гарн. Умовн. друк. арк. 8,3.Видавничих арк. – 8,6. Наклад 300 прим.