

ВІСНИК ПРИКАРПАТСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ



Хімія
Випуск IV

Івано-Франківськ
2004

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

ХІМІЯ

ВИПУСК IV



Івано-Франківськ
2004

ББК 541
В53**Вісник Прикарпатського університету ім. В. Стефаника.**
Серія "Хімія". – 138 с.

У Віснику розміщені 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, хімічній 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 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'єні 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. Матвіїшин В.І., д-р фіз.-мат. н., проф. Остафійчук Б.К., д-р пед. н., проф. Лисенко Н.В., 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. Шийчук О.В.

Адреса редакційної колегії:

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

Видається з 1995 р.

© Прикарпатський університет імені Василя Стефаника

Галина Бойко, Семен Лісняк

**ДЕФЕКТНІСТЬ ФАЗ ТА ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА
ПРИ ВЗАЄМОДІЇ МАГНІЙ І ФЕРУМ (III) ОКСИДІВ
З УТВОРЕННЯМ ФЕРИТУ МАГНІЮ.**

Вступ

Вивчення поверхневих явищ при утворенні шпінелідних систем є важливим, як з точки зору встановлення механізму цих процесів, так і в технології феритів.

Твердофазні взаємодії, на відміну від реакцій в рідкому або газовому середовищі, складаються із двох фундаментальних процесів: власне хімічної реакції і переносу речовини до реакційної зони [1, 2].

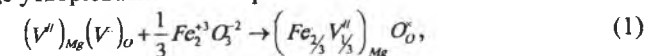
На жаль, приведені механізми твердофазних взаємодій є застарілими і не відповідають вимогам сучасної науки. Без сумніву, реакції з участю твердих кристалічних речовин здійснюються через утворення нестехіометричних дефектних фаз.

В даній роботі наведені процеси, що відбуваються в системі $MgO-Fe_2O_3$ з позиції дефектоутворення [4, 5]. Розглянуто кристалоквазіструктурний механізм утворення фериту магнію, реакція проходить як на поверхні магнію оксиду, так і на поверхні ферум (III) оксиду.

Теоретична частина

Процеси, що відбуваються на поверхні магній оксиду

Стехіометрія по кисню. Для отримання стехіометрії по кисню необхідно, щоб кількість кисню в ферум (III) оксиді відповідала кількості кисню в магній оксиді, тому потрібно взяти $\frac{1}{3}Fe_2O_3$ або $Fe_{\frac{2}{3}}O$. В якості матриці використовуємо антиструктуру магній оксиду, яка записується $(V^{\prime\prime})_{Mg}(V^{\prime})_O$. Тоді при резонансі антиструктурного вакууму з стехіометричним по кисню ферум (III) оксидом буде утворюватися кластер з аніонними вакансіями.

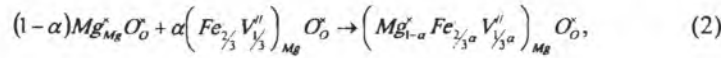


де V – вакансія;

' – негативний заряд;

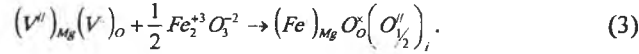
'' – позитивний заряд.

Для отримання оксиду з аналогічним типом дефектів, необхідно взяти α молей утвореного кластеру і $(1-\alpha)$ молей матриці:



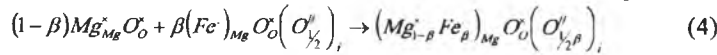
де x – ефективний нуль.

Стехіометрія по металу. Для отримання стехіометрії по металу, необхідно, щоб кількість металу в гематиті відповідала кількості металу в магній оксиді, тому потрібно взяти $\frac{1}{2} Fe_2 O_3$ або $FeO_{\frac{3}{2}}$. При суміщенні антиструктури з стехіометричним по металу ферум (III) оксидом одержимо:



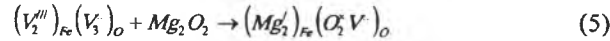
Ми отримали дефектний кластер з вкоріненим киснем.

Оскільки матриця з кластером повинні разом складати 1 моль, то для отримання цинк оксиду беремо β молей кластеру і $(1-\beta)$ молей матриці.

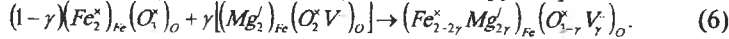


Процеси, що відбуваються на поверхні ферум (III) оксиду

Стехіометрія по металу. Так як ми розглядаємо процеси, що відбуваються на поверхні $Fe_2 O_3$, то в якості матриці буде антиструктура феруму (III) оксиду $(V_2'')_{Fe}(V_3)_o$. Стехіометричний по металу магній оксид буде мати вигляд $2MgO$ або $Mg_2 O_2$, тоді внаслідок резонансу антиструктури і $Mg_2 O_2$ одержимо кластер з катіонними вакансіями:



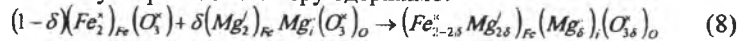
При взаємодії $(1-\gamma)$ моль основи і γ моль кластеру одержимо:



Стехіометрія по кисню. Так як ми розглядаємо процеси, що відбуваються на поверхні $Fe_2 O_3$, то в якості матриці буде антиструктура ферум (III) оксиду $(V_2'')_{Fe}(V_3)_o$. Стехіометричний по кисню магній оксид буде мати вигляд $3MgO$ або можна умовно записати так - $Mg_3 O_3$, тоді внаслідок суперпозиції антиструктури і $Mg_3 O_3$ будемо мати:

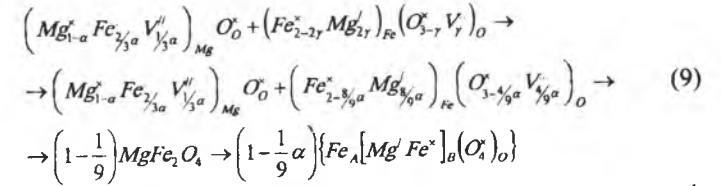


Ми одержали кластер з вкоріненим магнієм. При взаємодії $(1-\delta)$ моль матриці і δ моль утвореного кластеру одержимо:



При проходженні реакцій на поверхні магній оксиду можливе утворення двох видів дефектів – катіонні вакансії і вкорінене залізо, а процеси на поверхні оксиду заліза супроводжуються утворенням аніонних вакансій і вкоріненого магнію.

Внаслідок взаємодії одержаних кластерів проходять реакції утворення шпінельного фериту магнію. Зокрема, кластер з катіонними вакансіями взаємодіє з кластером, що містить аніонні вакансії:

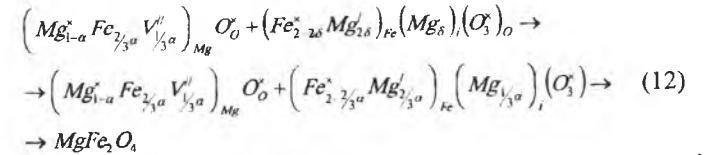


γ ми замінили на α , зважаючи на те, що на один атом магнію у фериті припадає два атоми заліза. В даному випадку запишемо:

$$1-\alpha+2\gamma=\frac{1}{3}\alpha+1-\gamma; \text{ звідки } \gamma=\frac{4}{9}\alpha. \quad (10)$$

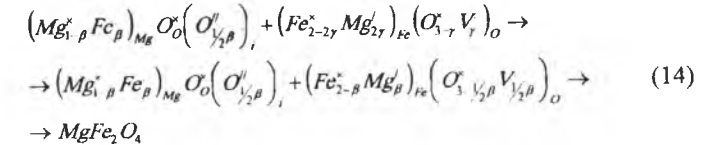
При взаємодії оксидів з аніонними вакансіями і вкоріненим магнієм повинне виконуватися співвідношення:

$$1-\alpha+2\delta+\delta=\frac{1}{3}\alpha+1-\delta; \text{ тоді } \delta=\frac{1}{3}\alpha. \quad (11)$$



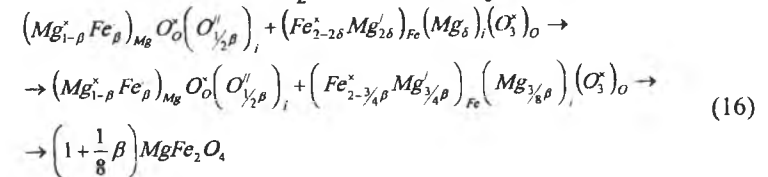
Реакція взаємодії оксидів з вкоріненим киснем і катіонними вакансіями повинна відповідати умові (13):

$$1-\beta+2\delta=\frac{\beta}{2}+1-\delta; \delta=\frac{1}{2}\beta. \quad (13)$$



При взаємодії оксидів з вкоріненим киснем і магнієм δ можна замінити на β і записати так:

$$1-\beta+2\delta+\delta=\frac{\beta}{2}+1-\delta; \text{ тоді } \delta=\frac{3}{8}\beta. \quad (15)$$

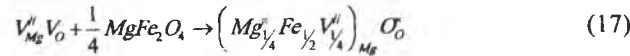


Отже, внаслідок взаємодії оксидів з такими дефектами як вкорінені кисень і магній, а також катіонні і аніонні вакансії утворюється бездефектний магній ферит.

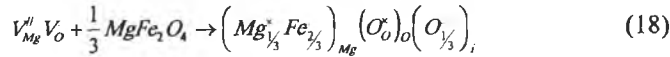
Так як ми вже розглянули механізм утворення фериту магнію, то тепер необхідно простежити, які процеси будуть відбуватися на двох реакційних зонах $MgO / MgFe_2 O_4 / Fe_2 O_3$.

Реакції з боку магній оксиду

Стехіометрія по кисню.

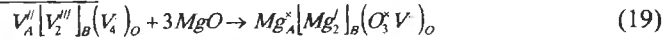


Стехіометрія по металу.

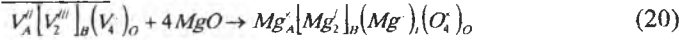


Реакції з боку шпінельного магній фериту

Стехіометрія по металу.

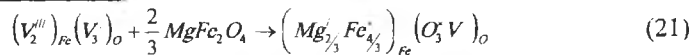


Стехіометрія по кисню.

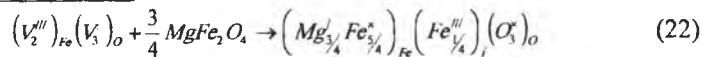


Реакції з боку оксиду заліза

Стехіометрія по металу.



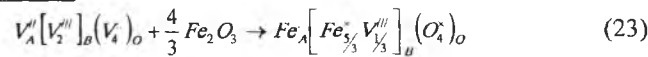
Стехіометрія по кисню.



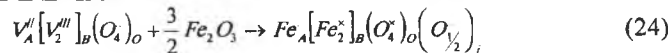
Міжкатомні відстані іонів Fe^{+3} та Mg^{+2} відповідно становлять 2,02 Å і 2,15 Å [6], тому більш імовірним є вкорінення Fe^{+3} , так як у нього міжкатомна відстань менша, хоча не виключено, що за специфічних умов може вкорінюватися Mg^{+2} .

Реакції з боку магній фериту

Стехіометрія по кисню.

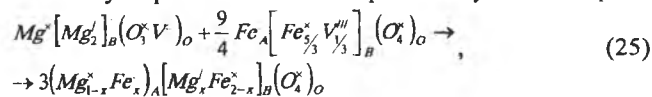


Стехіометрія по металу.

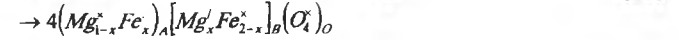
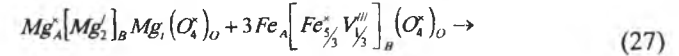
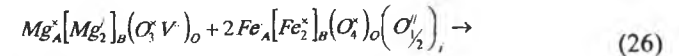


Процеси, що відбуваються в межах шпінельної фази

Кластери, утворені в результаті процесів на реакційних поверхнях, також взаємодіють між собою з утворенням шпінелей з різним ступенем оберненості.



де x – ступінь оберненості шпінелі, який залежить від умов синтезу.



Отже, ми розглянули механізм утворення магнієвого фериту з позицій кристалоквазімімії, а також поверхневі явища, які відбуваються на границі розподілу фаз $MgO / MgFe_2O_4 / Fe_2O_3$.

Висновки

Результатом роботи є встановлення природи дефектів в оксидах магнію та заліза, механізму реакції утворення фериту магнію. Встановлено, що на поверхні оксиду магнію утворюються два види дефектів, а саме: катіонні вакансії і вкорінене залізо, а процеси на поверхні оксиду заліза супроводжуються утворенням аніонних вакансій і вкоріненого магнію. На реакційних поверхнях магнію оксид – шпінель – ферум (III) оксид процес також відбувається за рахунок шпінельних дефектних фаз.

Одержані результати мають не тільки важливе теоретичне значення, але і практичне.

1. Третьяков Ю. Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов: Учебн. пособие. – М.: Изд-во Моск.ун-та, 1985. – 256 с.
2. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
3. Sockel H. G., Schmalzried H. Materials Science Research. N. – Y., Plenum Press, 1966, V. III. P. 61-73.
4. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхимический механизм высокотемпературных превращений на шпинелидных соединениях: Автореф. дис ... д-ра хим. наук: - Львов, Университет им. И. Франко, 1993. – 22 с.
5. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхимическая модель исследований в химии твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28. - №9. – С. 1913-1917.
6. Лисняк С.С., Матківський М.П., Перкатюк І.Й. Система характеристичних міжкатомних відстаней і похибки при застосуванні іонних радіусів у кристалохімії // Український хімічний журнал. – 2003. – Т. 69. - №8. – С.88-94.

Boyko G., Lisnyak S. Surface phenomenon and defect phases magnesium oxide with ferrum (III) oxide with formation of magnesium ferrite. It was considered process of magnesium oxide formation from position of defect state chemistry. It was determined, that on the magnesium oxide surface created defect phases with anion vacancies and installation oxygen, and on the ferrum (III) oxide surface – cation vacancies and installation magnesium. The reaction of the obtain of magnesium ferrite go off through nonstoichiometrical spinals. It was investigated. That surface phenomenon on the border magnesium oxide – spinal accompanied by formation anion vacancies and installation ferrum. And from the ferrum (III) oxide – spinal side – cation vacancies and installation magnesium. Litr. 6.

ПРИРОДА ДЕФЕКТІВ У ФЕРИТІ ЦИНКУ ПРИ ВВЕДЕННІ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНИХ ДОМІШОК МЕТАЛОКСИДІВ

Вступ

Властивості неорганічних речовин дуже часто визначаються природою і концентрацією дефектів, тому важливим є створення матеріалів із заданою природою і концентрацією дефектів. В якості об'єкта дослідження нами вибрано цинку ферит. Цинковий ферит – $ZnFe_2O_4$ – має нормальну шпінельну структуру [1]; виходячи з його квазіструктурної формули $Zn^x_A[Fe^{2+}]_B(O^x)_O$, катіони та аніони в цьому фериті мають ефективний нульовий заряд (\times), тобто домішкові активні центри тут відсутні [2]. Метою даної роботи було встановити природу дефектів при додаванні донорних та акцепторних домішок металоксидів у $ZnFe_2O_4$.

Експериментальна частина

Активні центри створюються шляхом введення домішок у ферит цинку. Їх введення повинно бути науково обґрунтованим: середня ступінь окислення у цинковому фериті має проміжне між +2 і +3 значення. Для того, щоб створити різні дефекти, потрібно вводити домішки, які мають меншу ступінь окислення, ніж середня, або більшу. У випадку, коли вводимо сполуку металу з *меншим ступенем окислення* (наприклад, Me_2O , MeO), кисню входить у шпінель менше. В цьому випадку (стехіометрія по металу) будуть дефекти аніонні вакансії. Якщо ж брати стехіометрію по кисню, то буде надлишок металу (наприклад, $4MeO \rightarrow Me_4O_4$, порівняно з Me_3O_4 у шпінелі), утворюватимуться дефекти “вкорінений метал”. Якщо взяти оксид металу з *більшим ступенем окислення*, ніж середня в шпінелі (наприклад, Me_2O_3 , MeO_2), то буде спостерігатися наступна природа дефектів - вкорінений кисень (у випадку стехіометрії по металу) та катіонні вакансії (у випадку стехіометрії по кисню).

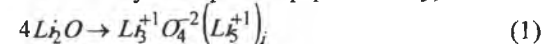
Зразки для досліджень готували із вихідних речовин: Fe_2O_3 (“ч.д.а.”), Li_2CO_3 (“х.ч.”), MgO (“х.ч.”), TiO_2 (“х.ч.”), Cr_2O_3 (“ч.д.а.”) за звичайною керамічною технологією при температурі 1173 К на протязі 4 годин в атмосфері повітря із наступним охолодженням разом з пічкою (для гомогенізації суміші використовували метод поступових розведень порошкоподібних речовин).

Результати та обговорення

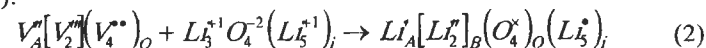
Введення домішок у нормальну шпінель створює активні центри, концентрація яких залежатиме від концентрації домішок. Розглянемо чотири випадки: активацію будемо проводити катіонами меншої і більшої, ніж катіони шпінелі, зарядності, а саме Li_2O , MgO , Cr_2O_3 та TiO_2 .

Введення Li_2O в $ZnFe_2O_4$ (літій оксид формально записуємо у вигляді стехіометричної по кисню та стехіометричної по металу шпінелі):

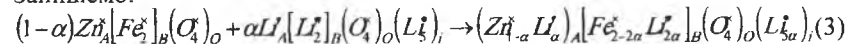
а) *стехіометрія по кисню* (при цьому необхідно, щоб кількість кисню в домішці відповідала кількості кисню в матриці – фериті цинку):



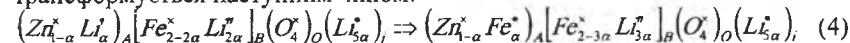
Записуємо антишпінелід - $V_A^{\times}[V_B^{\times}(V_4^{\times})_O]$ – антиструктура шпінелі, яка являє собою вільні вакансії, які залишаються після того, як катіони і аніони покинуть свої позиції [3]. Перетворюємо сполуку, яку ми додаємо, в кристалоквазіхімічну формулу шпінелі (шляхом резонансу антиструктури із структурою):



Кластер з Li_2O - це тільки домішка, кількість якої можна змінювати. Основна речовина (матриця) – цинку ферит. Сума по матриці та кластеру повинна становити 1 моль. Тому візьмемо α моль кластеру і $(1-\alpha)$ моль матриці. Запишемо:

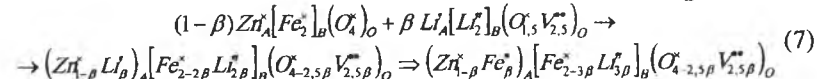
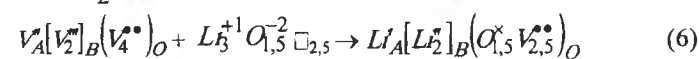
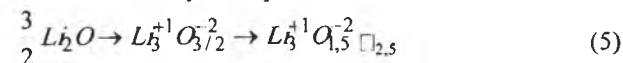


Літій має спорідненість до октаедричних позицій, тому дана формула трансформується наступним чином:



В даному випадку літій є джерелом електронних дефектів та дефектів вкорінення. Кристалоквазіхімічна формула дає змогу прогнозувати хімічні властивості утвореного дефектного цинкового фериту [4]. Газо-донори (відновники, такі як H_2 , CO , H_2S , NH_3 , CH_4) будуть адсорбуватися на вкоріненому літії L_i^{\times} та Fe_a^{\times} , які мають надлишок позитивного заряду; газо-акцептори (O_2 , CO_2 , H_2O , Cl_2) адсорбуються на активних центрах з надлишком негативного заряду - це відбуватиметься на октаедричному літії L_B^{\times} . Таким чином, введення літій оксиду у нормальну шпінель, якою є цинковий ферит, утворює відповідні центри адсорбції.

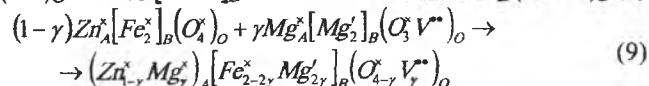
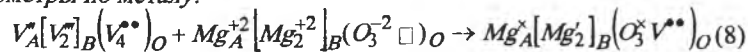
б) *стехіометрія по металу* (при цьому необхідно, щоб кількість металу в домішці відповідала кількості металу в матриці – цинковому фериті):



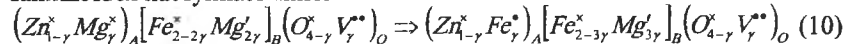
Адсорбція газів-відновників буде здійснюватися на аніонних вакансіях, а газо-окисники адсорбуються на октаедричних донорних центрах літію L_B^{\times} .

Введення MgO в ZnFe₂O₄:

а) *стехіометрія по металу*:

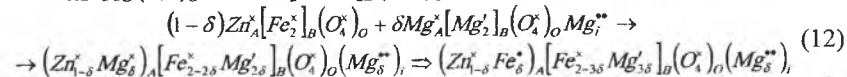
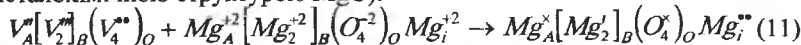


Оскільки Mg⁺² має більшу спорідненість до октаедричних позицій, а Fe⁺³ може знаходитися і в тетраедричних, і в октаедричних позиціях, то ця формула запишеться наступним чином:



В даному випадку будуть спостерігатися дефекти аніонні вакансії та електронні дефекти. Кристалоквазіхімічна формула дає змогу прогнозувати хімічні властивості утвореного дефектного фериту цинку. У кислих розчинах іони гідрогену H⁺ будуть адсорбуватися на Mg_B['], відновлюватися і взаємодіяти з киснем шпінелі, утворюючи при цьому воду і аніонні вакансії. Початкове розчинення шпінелі призводить до утворення антиструктури V_A[×][V₂[×]](V₄[×])_O, подальше - до руйнування кристалічної решітки і переходу магнію, цинку і феруму в розчин. Що стосується лужних розчинів, то іони гідроксиду OH⁻ адсорбуються на тетраедричному ферумі Fe_A[×] та на аніонних вакансіях V_O[×].

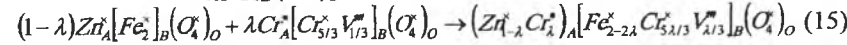
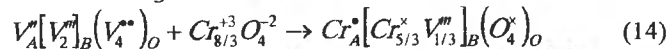
б) *стехіометрія по оксигену* (запишемо резонанс антиструктури шпінелі з кристалохімічною структурою MgO):



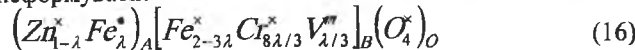
В даному випадку спостерігаються дефекти - вкорінений метал (Mg_B[×])_i, тетраедричний магній з надлишком негативного заряду та октаедричний ферум з надлишком позитивного заряду.

Введення Cr₂O₃ у ZnFe₂O₄:

а) *стехіометрія по оксигену*:

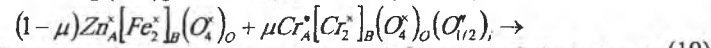
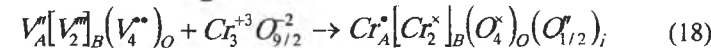
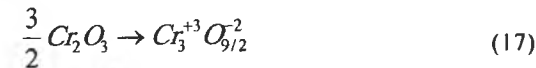


Оскільки Cr⁺³ має більшу спорідненість до октаедричних позицій, то цю формулу слід трансформувати:



Тут будуть електронні дефекти, джерелом яких є Fe_A[×], та катіонні вакансії в октаедричних позиціях.

б) *стехіометрія по металу*:



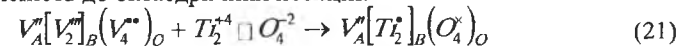
В даному випадку з'являється (Me[×])_A- акцептор і (O['])_B або (V[×])_B- донор, які своєю чергою можуть визначати властивості цих сполук (електричні, оптичні, реакційну здатність та ін.).

Введення TiO₂ у ZnFe₂O₄ (зарядність металу в домішці вища, ніж середня у цинковому фериті):

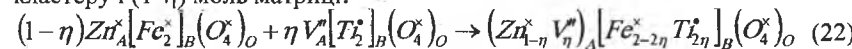
а) *стехіометрія по оксигену* (потрібно взяти 2 моль TiO₂ і трансформувати ці молі в кристалохімічну формулу шпінелі):



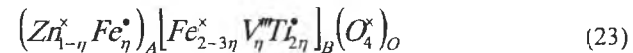
Запишемо резонанс структури з антиструктурою шпінелі. Титан має велику спорідненість до октаедричних позицій:



Напишемо резонанс на 1 моль шпінелі з домішкою TiO₂. Візьмемо η моль кластеру і (1-η) моль матриці:

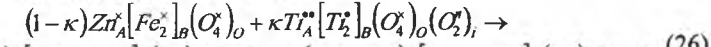
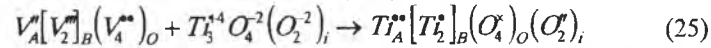
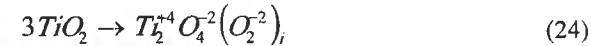


Крім цієї формули може бути інший остаточний варіант, бо Fe³⁺ та катіонні вакансії можуть розподілятися по тетраедричних і октаедричних позиціях. Тоді треба записати другий варіант - катіонні вакансії в октаедричних позиціях:



В даному випадку спостерігаються дефекти - катіонні вакансії та електронні дефекти.

б) *стехіометрія по металу* (трансформуємо 3 моль TiO₂ в кристалохімічну формулу шпінелі):



Дефекти - вкорінений оксиген та ферум і титан з надлишком позитивного заряду. Розчиняючи цинковий ферит з дефектами вкоріненого оксигену у кислоті протони гідрогену H⁺ будуть адсорбуватися на вкоріненому оксигені (O_{2k}['])_i, а молекулярний гідроген (H₂), як донор електронів, - на Ti_B['].

Можливі випадки, коли спостерігатимуться обидва види природи дефектів: вкорінення та вакансії. Кристалоквазіхімічні формули дають змогу прогнозувати хімічні властивості утвореного дефектного цинкового фериту. У випадку *стехіометрії по оксигену* у дефектному фериті цинку з домішками оксидів металів меншої зарядності (Li_2O , MgO), ніж середня у шпінелі, спостерігатимуться дефекти вкорінений метал, а з домішками оксидів металів більшої зарядності (Cr_2O_3 , TiO_2), ніж середня у шпінелі, спостерігатимуться дефекти – катіонні вакансії. Якщо ж розглядати *стехіометрію по металу* у дефектному цинковому фериті з домішками оксидів металів Li_2O та MgO , будуть дефекти аніонні вакансії, а з домішками Cr_2O_3 , TiO_2 – вкорінений оксиген. Ці дефекти і створюють активні центри адсорбції газів-донорів, газів-акцепторів, іонів гідрогену H^+ та іонів OH^- на поверхні дефектного цинкового фериту.

Висновки

1. В роботі вперше розглянуто кристалоквазіхімічний механізм впливу домішок на природу дефектів і властивості цинкового фериту. Встановлено природу активних центрів адсорбції, наявність яких змінює його реакційну здатність, адсорбційні та каталітичні властивості.
2. Домішки оксидів металів в шпінелі призводять до утворення дефектної структури, а також до появи акцепторів і донорів, які в свою чергу можуть визначати властивості цих сполук (електричні, оптичні, реакційну здатність та ін.)

1. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. – М.: Мир, 1976. – т.1. – 315с.
2. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхімічная модель исследования в химии твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – т.28. – № 9. – с.1913 – 1917.
3. Немий С.М. Квазіструктурний склад і точкові дефекти мінералів групи шпінелі : Автореф. дис...канд. геол. наук: 04.00.20 / Львів. нац. ун-т ім.І.Франка. – Л., 2000. – 20с.
4. Кристаллоквазіхімічний механізм адсорбції з газоподібного та рідкого середовища поверхню твердих тіл типу шпінелі і гранату / Лисняк С.С., Бітнева А.В., Когобинський В.О., Яремій І.П., Мухін Г.В. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – т.2. – № 3. – с.507 – 510.

Lisnyak S., Tatarchuk T., Semaniv N. The nature of defects in zinc ferrite at introduction of donor and acceptor additives of metalloxides. In the article it is considered quasistructural mechanism of defect's forming during the interaction between zinc ferrite ZnFe_2O_4 and metalloxides Li_2O , MgO , Cr_2O_3 , TiO_2 . It is determined the nature of active centers, which has influence on the reactionary ability, adsorption and catalic activity of zinc ferrite. It is considered mechanism of adsorption in the systems: zinc ferrite – gas, zinc ferrite – acid, zinc ferrite – alkali. Litr. 4.

Марія Карпець, Семен Лісняк

ДОСЛІДЖЕННЯ ОДЕРЖАННЯ МАГНІТНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ВАПНЯКУ, МЕРГЕЛЮ ТА ОГАРКУ

Вступ

Магнітний цемент – термін, який вперше запропонований Прикарпатським університетом, є феромагнітним напівпровідником. Феромагнітні покриття необхідні для захисту від радіолокаційного випромінювання.

Мета роботи полягала в можливості одержання магнітного цементу з використанням сировини цементного клінкеру, тому що дана сировина найбільше підходить для виготовлення нових магнітних будівельних матеріалів. Магнітний цемент є необхідним будівельним та стратегічним матеріалом для захисту від радіоактивного та радіолокаційного випромінювання.

Для виробництва цементу можуть використовуватись як природна сировина, так і промислові продукти. Вихідними матеріалами, які містять основні складові цементу, є: оксид кальцію, кремнезем, глинозем і оксид заліза. Ці компоненти рідко містяться в необхідному співвідношенні в якому-небудь виді сировини. Тому часто доводиться підбирати сировинну суміш у розрахунку на складову багату вапняком і складову, в якій його не вистачає, але яка містить кремнезем, глинозем і оксид заліза (глинистий компонент). Двома основними компонентами сировинної маси, як правило, служить вапняк і глина або вапняк і мергель.

Карбонатні породи. Вміст карбонатної компоненти в цементному клінкері становить 76-80%. Тому хімічні і фізичні властивості цього компоненту чинять вирішальний вплив на вибір технології виробництва цементу.

Вапняк. Карбонат кальцію CaCO_3 широко поширений у природі. Для виробництва портландцементу придатний CaCO_3 всіх геологічних формацій. Вапняк має в основному дрібнозернисту кристалічну структуру. Найбільш чистий вапняк є білим.

Огарок є основним джерелом Fe_2O_3 . Він є промисловим відходом сірчаноокислотного виробництва.

Мергель. Вапняк із домішками кремнезему і глинистих порід, а також з оксидами заліза називають мергелем. Мергелі являють собою перехідну ступінь до глин. Завдяки широкому поширенню мергелі часто служать сировиною для виробництва цементу. У геологічному відношенні мергелі відносяться до осадових порід, які утворюються при одночасному осадженні карбонату кальцію і глинистих речовин. Твердість мергелю нижча ніж у вапняку: чим більше глинистих речовин міститься в мергелі, тим нижча його твердість. Колір мергелю залежить від глинистих сполук і змінюється від жовтого до сіро-

чорного. Мергелі являються прекрасною сировиною для виробництва цементу, так як являють собою однорідну суміш карбонатних і глинистих складових.

Коректуючі добавки вводять у цементну сировину в тому випадку, коли її хімічний склад не відповідає встановленим нормам. Так, наприклад, для підвищення вмісту кремнезему в якості добавки або коректуючого матеріалу використовують пісок, глину з високим вмістом кремнезему, трепел і т.д. При недостатці оксиду заліза в якості коректуючого матеріалу використовують колчеданні огарки, залізу руду [2].

Експериментальна частина

Зразки отримуються керамічним способом, який включає такі основні стадії:

- зважування компонентів в кількостях, що відповідає стехіометрії;
- змішування та розтирання для одержання більш однорідної суміші;
- спікання для одержання оксиду;
- охолодження.

Усі реактиви х. ч. Після зважування на електронних терезах із точність до 0,001 г суміш кількісно переноситься в ступку, де ретельно перетирається протягом 30 – 40 хв. до однорідної маси. Розтерта суміш оксидів переноситься у прожарений до постійної маси човник і поміщається в трубчасту піч. Всі досліді проводяться за даною методикою.

На цементних виробництвах використовують: вапняк, мергель, огарок (залізовмісний компонент, в якому в значній кількості міститься Fe_2O_3). Таким чином джерело для феритів - Fe_2O_3 , CaO , є на цементному виробництві, потрібно додати тільки ZnO .

Для розробки технології одержання магнітного цементу використовують дані табл.1.

ВПП – це, як правило, CO_2 , тому що вапняк і мергель не містять CaO , а містять $CaCO_3$. Як видно з цієї таблиці сировинні матеріали мають незначні домішки. Мергель і вапняк є основним джерелом CaO , який входить у процесі технології в цементний клінкер, а в огарку значний вміст Fe_2O_3 .

Таблиця 1

Хімічний склад сировинних матеріалів у % (по масі)

Сировина	ВПП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Σ вміст домішок
Вапняк	43,03	1,23	0,412	0,210	54,5	0,340	0,06	99,8
Мергель	32,78	18,73	5,09	1,62	40,17	0,70	0,68	99,77
Огарок	5,87	12,70	3,33	68,10	1,18	0,42	5,02	96,62+ 3,15= 99,77

Спочатку проводиться прожарювання огарку з вапняком та огарку з мергелем протягом 4 год. при температурі 1200⁰С. Для цього береться 1 моль CaO на 1 моль Fe_2O_3 . Одержані порошки виявилися не магнітними. ВПП використовується для розрахунку теоретичного виходу. Для цього масу наважки вапняку, мергелю чи огарку множимо на відповідний ВПП і ділимо на 100. Дані досліді занесені у таблицю 2.

Таблиця 2

Втрата маси одержана при прожарюванні сировини до 1200⁰С

Зразок	Маса до прожар., г	Маса після прожар., г	Теор. втрата маси., г	Практ. втрата маси., г
Вапняк + огарок	10,365	10,056	0,29	0,31
Мергель + огарок	10,634	10,458	0,1787	0,176

Таким чином на цементному заводі Fe_2O_3 і CaO , при їх взаємному прожарюванні, не дають магнітного цементу. Отже, потрібно додати якусь речовину, яка б надала магнітних властивостей.

В якості домішки до цементного клінкеру додається ZnO [4]. Розрахунок проводиться на вапняк, ZnO і огарок та мергель, ZnO і огарок.



Температура змінюється в такому інтервалі: 0,5 год. 600⁰С; 0,5 год. 700⁰С; 0,5 год. 800⁰С; 0,5 год. 1000⁰С; 2 год. 1200⁰С.

Одержані у досліді зразки є сильно магнітними, отже, це добрі результати, але вимагають високої температури. Якщо б вдалося знизити температуру процесу, то можна було б зекономити теплоенергію. Експеримент проводиться при температурі до 900⁰С.

Таблиця 3

Залежність магнітних властивостей від температури

Зразок	t ⁰ С	Маса до прожарювання	Маса після прожар.	Втрата маси	Магнітн. власт.
Ca _{0,75} Zn _{0,25} Fe ₂ O ₄ вапняк	900	12,056	11,519	0,537	-
Ca _{0,75} Zn _{0,25} Fe ₂ O ₄ мергель	900	13,178	12,633	0,545	-
Ca _{0,75} Zn _{0,25} Fe ₂ O ₄ вапняк	1100	12,071	11,640	0,431	±
Ca _{0,75} Zn _{0,25} Fe ₂ O ₄ мергель	1100	13,107	12,620	0,487	±
Ca _{0,75} Zn _{0,25} Fe ₂ O ₄ вапняк	1200	12,056	11,519	0,437	+
Ca _{0,75} Zn _{0,25} Fe ₂ O ₄ мергель	1200	13,178	12,633	0,545	+

де: - немагнітний; ± слабомагнітний; + сильно магнітний

Склад сумішей такий як у попередньому досліді. Але в даному випадку порошки виявились дуже слабomagнітними. Отже, можна вважати, що реакція при 900°C починає тільки відбуватися, але цієї температури не достатньо для повної взаємодії компонентів. Збільшивши температуру до 1100°C не вдалося значно змінити магнітні властивості (табл. 3).

На далі проводиться прожарювання при температурі 1200°C, а склад фериту буде: $\text{Ca}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, тобто зменшується вміст ZnO і збільшується CaO. Співання дало зразки з магнітними властивостями, а зразок з мергелю дуже твердий.

Вимірявши магнітні властивості зразків одержаних при температурі 1200°C, можна скласти наступні порівняння:

Таблиця 4

Порівняння магнітної здатності зразків

Зразок	дуже сильний	сильний	середній	слабий
$\text{Ca}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ вапняк			+	
$\text{Ca}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ мергель	+			
$\text{Ca}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ вапняк				+
$\text{Ca}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ мергель		+		

Результати та обговорення

У даній роботі розглянуто найактуальнішу проблему людства - одержання нових магнітних матеріалів. Для цього розроблено спеціальний магнітний цемент, який є великою перспективою на майбутнє. Спочатку проводилася серія дослідів із сировини ВАТ "Івано-Франківськцемент". Прожарювалися зразки при 1200°C вапняк із огарком, мергель із огарком. Вони виявились не магнітоактивними.

На другому етапі до цементного клінкеру додався ZnO і змінювався склад сировинної суміші $\text{Ca}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ та $\text{Ca}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Також проводився ряд дослідів при температурах 1200°C, 1100°C, 900°C.

Встановлено, що для одержання магнітного цементу необхідна висока температура 1200°C, 1100°C не достатньо для повної взаємодії компонентів. Вдалося зменшити кількість ZnO, порошок складу $\text{Ca}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ із мергелю дав досить сильні магнітні властивості, хоч він не значно поступається сильнішому $\text{Ca}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ із мергелю, але сильніший за порошок із вапняку. Ці дані вдалося одержати при одночасному вимірюванні намагнічуваності методом "маятника".

Висновки

Досліджено можливість одержання магнітного клінкеру з використанням цементної сировини: вапняку, мергелю та огарку. Встановлено, що

твердофазний процес відбувається в температурному інтервалі 1000 ÷ 1200°C. Одержано сильно-магнітний матеріал на основі мергелю з додаванням 0,25 - 0,50 моля оксиду цинку.

1. Алексеев Б.В. Технология производства цемента. - М.: Высш. шк., 1980. - 17 с.
2. Дуда В.Д. Цемент. - М.:Стройиздат, 1981. - С. 5.
3. Колоковников В.С., Осокина Т.А. Производство цемента. - М.: Высш. шк., 1974. - 48 с.
4. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Ферриты. - Л.: Энергия, 1968. - С. 148.

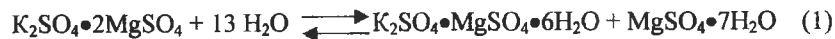
Karpets M., Lisnyak S. Research of obtainment of magnetic materials with the use of limestone, marl and cinder (raw material of cement clinker). – Getting of magnetic materials using cement raw – limestone, marl and ogarok was investigated. It was shown that solid phases process carrying out under the temperatures 1000 - 1200 degrees. The material from marl, ogarok with adding 0.25 - 0.50 mol ZnO the temperature under 1200 degrees has strong magnetic properties. It is said, that for the receipt of such cement the high temperature of 1200 deg. is necessary attempt to lower a temperature on 100 deg., did not give the expected result. Tabl. 4, Litr. 4.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КОНВЕРСІЇ ПРИРОДНОГО ЛАНГБЕЙНІТУ В КАЇНІТ

Галургійна технологія переробки полімінеральних руд Прикарпаття на безхлоридні калійні добрива, яка застосовується на практиці, забезпечує ступінь витягу калію в добриво не більше 55-60 %. Вміст хлору у готовому продукті складає біля 25 %, крім того ця технологія є енергоємною [1].

У полімінеральній калійній руді найбільш цінним компонентом є важкорозчинний сульфатний мінерал лангбейніт, вміст якого досягає до 30 %, а переводиться в розчин на стадії розчинення за вищезгадуваною технологією лише на 22-23 %, решта залишається в галіто-лангбейнітовому залишку [2]. Це і є основною причиною низького витягу калію в добрива за діючої технологією. Тому актуальним на сьогодні є вивчення умов більш повного переведення компонентів лангбейніту в товарний продукт. Подібні до полімінеральних руд Прикарпаття руди переробляють у США і ФРН. Лангбейнітові руди в США переробляють методом відмивання водою легкорозчинних солей з одержанням концентрату, який реалізується під торговою маркою сульфо-Маг (містить 18% MgO, 22% K₂O і не вище 2,5 % Cl). Такий спосіб переробки руди не підходить для полімінеральних руд Прикарпаття через високий вміст легкорозчинних калійно-магнієвих солей. При відмиванні їх будуть втрачатися калій і магній і утворюватиметься велика кількість високомінералізованих розчинів, які потрібно утилізувати, що веде за собою додаткові витрати. У ФРН полімінеральні руди переробляють методом електростатичної сепарації, але і цей метод не придатний для переробки полімінеральної калійної руди Прикарпаття через високий вміст - до 20-30 % глиняних домішок, а в рудах ФРН їх менше 1% [3]. Переробка полімінеральної калійної руди Прикарпаття повинна здійснюватись з високим виходом конкурентноздатного безхлоридного калійного добрива.

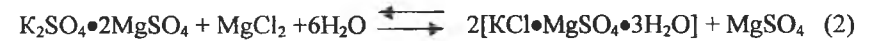
Раніше в технології переробки руд був розроблений метод переведення важкорозчинного лангбейніту за допомогою води в шеніт, який схематично можна зобразити рівнянням:



Витяг компонентів з полімінеральної руди в добриво становить 80-82 %. При цьому не досягається ступінь конверсії лангбейніту 100 %, тому що процес шенітизації є рівноважним і зростання концентрації MgSO₄ як продукту реакції веде до стабілізації процесу в області кристалізації лангбейніту. Крім цього, для конверсії лангбейніту в шеніт потрібна велика кількість води і реакційна суміш стає текучою. В процесі конверсії вода переходить у кристалогідрати, розчинена сіль викристалізовується і зчеплює між собою частинки руди. Крім того, при розчиненні шенітизованої руди не досягається високого насичення

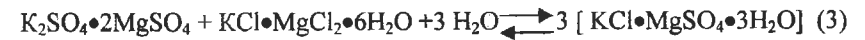
розчину сульфатними калійно-магнієвими солями через кристалізацію вторинного леоніту. Тому при його охолодженні кристалізується сульфатне добриво з підвищеним вмістом хлоридів.

Розроблений також метод конверсії лангбейніту з магнійхлоридним розчином у каїніт, при цьому використовується велика кількість рідкої фази і утворюється рідка суспензія. Цей процес схематично описується рівнянням реакції:



В реакції взаємодії магній хлориду і лангбейніту MgCl₂ до кінця не реагує, процес зупиняється при концентрації 16 % MgCl₂. При концентрації менше 16 % MgCl₂ фігуративна точка системи переміщається в поле кристалізації лангбейніту і припиняється реакція конверсії [4].

Вказаних недоліків позбавлений метод конверсії лангбейніту в каїніт за допомогою карналіту. Такий спосіб не має недоліків, які є при шенітизації. Цим методом можна досягнути ступеня конверсії лангбейніту в каїніт рівного 100 %. За рахунок цього підвищується ступінь витягу калію з руди в добриво, а вміст хлору знижується до 3 %, спрощується процес і знижуються енергозатрати. Процес конверсії лангбейніту з карналітом у каїніт зображається схематично рівнянням реакції :



Як видно з рівняння (3), при конверсії лангбейніту цим способом вводиться менше води. У ній розчиняється MgCl₂ карналіту, вода витрачається на реакцію конверсії, реакційна маса в кінці процесу стає майже сухою. В ній не залишається нещореагованого MgCl₂. Тому на стадії розчинення руди швидкість розчинення калійно-магнієвих мінералів не сповільнюється.

У лабораторних умовах вивчали залежність ступеня конверсії лангбейніту від температури, тривалості процесу і кількості розчину карналіту. Лангбейніт для досліджень відбирали з діючого калійного рудника, подрібнювали його до розміру менше 3 мм, відмивали від домішок легкорозчинних солей великою кількістю холодної води при перемішуванні і фільтрували. Залишкову міжкристалічну вологу відмивали ацетоном, промитий лангбейніт сушили при 50° С протягом 1 доби і за допомогою сит відсівали фракцію 1-3 мм. Отримали відмитий лангбейніт такого складу (мас.%) : 17,33- K⁺; 10,53- Mg²⁺; 0,21- Ca²⁺; 0,26- Na⁺; 0,27- Cl⁻; 63,58 -SO₄²⁻.

Карналіт готували із хлоридмагнієвих розчинів переробки полімінеральних калійних руд методом синтезу з кристалічним калій хлоридом. З реакції (3) видно, що для конверсії лангбейніту у каїніт на 1 моль лангбейніту потрібні 3 молі води. Її брали в вигляді карналітового розчину після кристалізації карналіту, в якому є магній хлорид, що потрібен для конверсії. Витрачений MgCl₂ з рідкої фази поповнюється магній хлоридом твердої фази карналіту.

Підготовлені наважки лангбейніту, карналіту і карналітового розчину в ексикаторах закладали в повітряні термостати і витримували одну добу для нагрівання компонентів до температури досліду. Через одну добу їх змішували для проходження процесу конверсії.

Ексикатори з реакційними сумішами витримували в повітряних термостатах при постійній температурі з точністю $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Процес проводили в межах $30\text{-}70^{\circ}\text{C}$ 10°C протягом 480 год., періодично перемішуючи і відбираючи проби масою по 100 г.

У лангбейніті, як і в карналітовому розчині, можуть бути присутні розчинні сульфатні солі до початку конверсії, що призведе у розрахунках до завищеного ступеня конверсії. Щоб цього уникнути проводили холостий дослід, тобто відбирали пробу зразу після змішування всіх компонентів, коли ще не почалась конверсія. Реакційні суміші витримували в ексикаторах. Відібрані проби розчиняли при постійному перемішуванні в 400 г дистильованої води протягом 10 хв., при температурі $20\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ в термостатованому реакторі. Після цього одержану суспензію фільтрували на лійці Бюхнера під розрідженням, фільтрат збирали в попередньо зважену колбочку, зважували і аналізували на вміст K^+ , Na^+ -полуменсвофотометричним, Mg^{2+} , Ca^{2+} - комплексометричним, Cl^- - меркуриметричним і SO_4^{2-} - гравіметричним методами [5].

Розрахунок ступеня конверсії лангбейніту здійснювали за кількістю сульфат-йонів яка при конверсії лангбейніту перейшла в каїніт за формулою:

$$\alpha = \frac{m_1(\text{SO}_4^{2-})_{\text{р-ну}} - m_0(\text{SO}_4^{2-})}{m(\text{SO}_4^{2-})_{\text{л}} - m_0(\text{SO}_4^{2-})}, \quad (4)$$

де $m_1(\text{SO}_4^{2-})_{\text{р-ну}}$ – кількість сульфат-йону у розчині з відібраної пробі,
 $m_0(\text{SO}_4^{2-})$ – кількість сульфат-йону у розчині з пробі холостого досліду,
 $m(\text{SO}_4^{2-})_{\text{л}}$ – кількість сульфат-йону в відібраній пробі лангбейніту.

Вивчали залежність впливу кількості розчину карналіту на ступінь конверсії лангбейніту в каїніт при 50°C . Результати досліджень зображені на рис.1.

З рис. 1 видно, що без додавання карналітового розчину ступінь конверсії лангбейніту через 20 діб досягає 36,4 %. Для конверсії витрачається кристалізаційна вода з карналіту. При додаванні 11 % розчину карналіту від загальної маси суміші ступінь конверсії зростає і через 20 діб досягає 67,6 %. Додавання 14 % розчину карналіту призводить до зростання ступеня переходу лангбейніту в каїніт і він досягає 72,7 %. Введення 17 % карналітового розчину сприяє збільшенню ступеня конверсії лангбейніту до 88,0 % на двадцять добу. Отже прослідковується тенденція зростання ступеня конверсії лангбейніту з карналітом в каїніт при збільшенні кількості карналітового розчину в реакційній суміші. Додавання великої кількості розчину карналіту (більше 17%) не доцільне. Через 20 днів витримування в ексикаторі реакційна маса залишається ще вологою, отже конверсія може продовжитися при збільшенні часу, 100 %-го ступеня конверсії лангбейніту вдалося досягнути

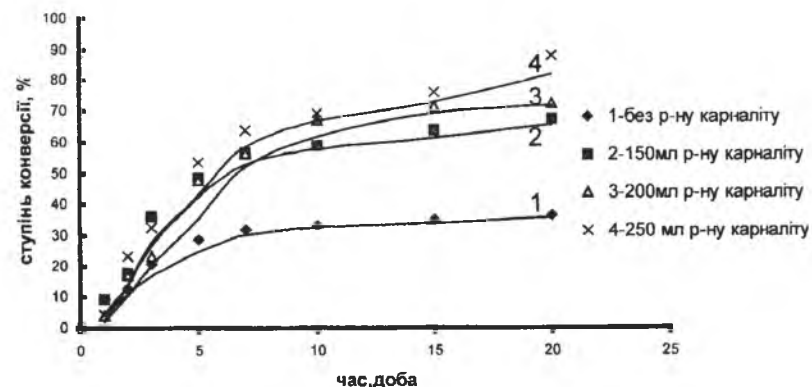
витримуванням цієї суміші протягом 30 діб. Тому вивчали вплив інших факторів на процес конверсії, при додаванні 17 % карналітового розчину від загальної маси реакційної суміші.

Наступним етапом досліджень було вивчення впливу температури на ступінь конверсії лангбейніту. Експерименти проводили при $30, 40, 50, 60, 70^{\circ}\text{C}$. Результати досліджень зображені на рис. 2, з якого видно, що максимальний ступінь конверсії лангбейніту в каїніт у присутності 17 % карналітового розчину досягається при 50°C і за 20 діб досягає 88,0 %.

Отже, отримані результати досліджень показують, що оптимальними умовами конверсії лангбейніту з карналітом у каїніт є додавання 17 % карналітового розчину від маси суміші лангбейніту і карналіту, тривалість процесу конверсії 20-30 діб і температура $40\text{-}50^{\circ}\text{C}$, при цьому ступінь конверсії лангбейніту в каїніт досягає 88 %.

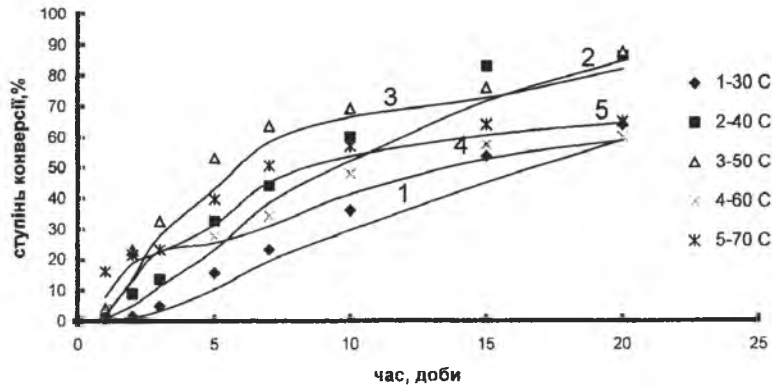
Полімінеральні калійні руди містять до 20-30 % важкорозчинного лангбейніту. Для конверсії лангбейніту в каїніт на 1 т полімінеральної руди витрачається 114-171 кг карналіту і 65,05-97,58 кг карналітового розчину. При цьому треба зауважити, що карналіт і карналітовий розчин утворюються в циклі регенерації солей із надлишкових розчинів переробки полімінеральної калійної руди. Вихідна реакційна суміш буде мати вологість 3,8-5,3 %, її легко наситити в терикони і витримувати на складі для переходу важкорозчинного лангбейніту в легкорозчинний каїніт. Руда після конверсії містить легкорозчинні калійно-магнієві мінерали, що забезпечить високу якість і

Рис. 1 Залежність ступеня конверсії лангбейніту з карналітом у каїніт від тривалості процесу і кількості рідкої фази



високий вихід калійних добрив.

Рис.2 Залежність ступеня конверсії лангбейніту з карналітом і карналітовим розчином у кайніт від тривалості процесу і температури



1. Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд. – К.: Техника, 1980. – 158с.
2. Позин М.Е. Технология минеральных солей: в 2 т. -Т.1 – Л.: Химия, 1979.-792 с.
3. Кашкаров О.Д., Соколов И.Д. Технология калийных удобрений.- Л.: Химия, 1978.-248с.
4. Яворский В.Т., Блаживский М.И.,Костив И.Ю. Исследование процессов растворения лангбейнита в присутствии различных солей // ЖПХ.- 1988. -Т.61.- № 61.-С.1368-1370.
5. Морачевский Ю.В., Петрова Е.М. Методы анализа рассолов и солей. – М.: Химия, 1965.- 403 с.

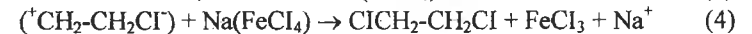
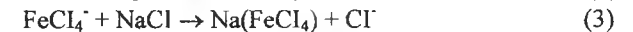
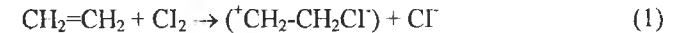
Hatsevych O., Kostiv I. The research of process of conversion of nature langbeinite to kainite. This article contains the review of different technologies of processing of langbeinite ores. The influence of dampness, temperature and time on process of conversion of langbeinite to kainite is studied. It is shown, that optimal conditions of conversion of langbeinite are keeping up it with karnalit and solution of karnalit with concentration 17% during 20-30 days and temperature 40-50°C. Fig.2, Litr.5.

Ігор Микитин, Сергій Курта, Микола Хабер

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО ХЛОРУВАННЯ ЕТИЛЕНУ

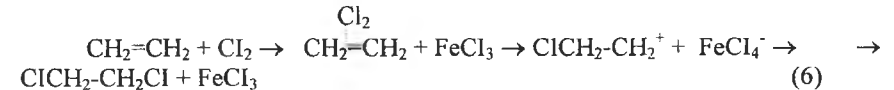
Вступ

В діючому виробництві хлорвінілу ВАТ „Лукор” по збалансованій схемі 1,2-дихлоретан (ДХЕ) одержують окислювальним і прямим хлоруванням етилену. У процесі прямого хлорування етилену 1,2-ДХЕ одержують взаємодією етилену й хлору в середовищі рідкого дихлоретану під тиском 3-4 бар і температурі 120-125 °С в присутності каталізатора – ферум (III) хлориду та промотора – натрій хлориду. При цьому проходять наступні реакції:



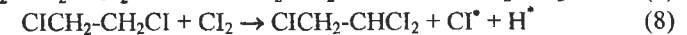
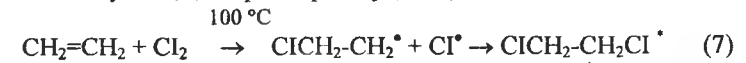
Механізм каталізуючої дії полягає в електрофільному приєднанні хлору до етилену з утворенням π і δ комплексів, а також в утворенні каталітичного комплексу між каталізатором і промотором. Таким чином ферум (III) хлорид разом із натрій хлоридом є носієм іонів хлору в реакції приєднання [1].

На відміну від відомого механізму реакції:



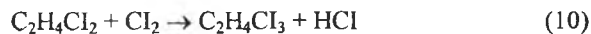
ми вважаємо, що на другому етапі каталітичний комплекс ферум (III) хлориду переходить в каталітичний комплекс із натрій хлоридом донорно-акцепторного типу: $\text{Na}(\text{FeCl}_4)$ реакція №3. При чому регенерація каталізатора та промотора проходить по ходу реакції.

Крім того, разом з іонним механізмом реакції, при несприятливих умовах, а саме при підвищенні температури та концентрації каталізатора і промотора, можливо протікає вільно-радикальний процес заміщеного хлорування етилену до 1,1,2-трихлоретану (ТХЕ):



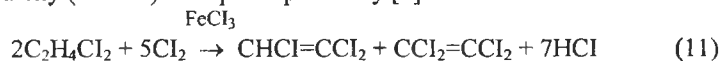


Можливий також іонний механізм заміщеного хлорування вже утвореного 1,2-ДХЕ в 1,1,2-трихлоретан:



В обох випадках іде утворення гідроген хлориду, що погіршує умови одержання дихлоретану по іонному механізму, забруднює реакційне середовище і приводить до корозії обладнання.

Окрім цього, при надлишку хлору і ферум (III) хлориду, може протікати реакція заміщення водню в дихлоретані, з утворенням трихлоретилену (ТХЕтл) й тетрахлоретилену [2]:



Їх ми знаходимо в дихлоретані-продукті, як побічні продукти основної реакції.

Експериментальна частина

Нами було досліджено розчинність чистого натрій хлориду в залежності від ступеня помолу частинок кристалічної кухонної солі. Для помолу використовувався шаровий лабораторний млин. Після закінчення помолу порошок натрій хлориду вивантажували з млина і розділяли шляхом розсіювання на ситах з розмірами 45 мкм, 65 мкм, 120 мкм. Тоді відібрані фракції розсію розчиняли при стандартних умовах в дихлоретані при нагріванні й перемішуванні компонентів.

Наступним кроком була зміна температури розчинення натрій хлориду в діапазоні 50-78 °С і визначення зміни концентрації розчиненого натрій хлориду в дихлоретані.

Також ми вивчили вплив інтенсивності перемішування компонентів у дихлоретані при нагріванні на їх розчинність.

Результати та обговорення

Результати проведених досліджень зібрані в табл. 1.

Як видно з експериментальних даних, представлених у табл. 1, дослідження повноти розчинення кристалічного натрій хлориду визначалось в залежності від ступеня помолу (розміру частинок кухонної солі), від температури розчинення та інтенсивності перемішування. Спочатку перевірили залежність розчиненої кількості натрій хлориду від ступеня помолу - розміру частинок (дослід 1,2,3).

Таблиця 1

Результати дослідження взаємного розчинення NaCl та FeCl₃ в 1,2 ДХЕ прямого хлорування етилену

№	Діаметр частинки NaCl, мкм	Температура розчинення каталізатора, °С	Швидкість обертання мішалки при розчиненні каталізатора, об/хв	Концентрація NaCl		
				задана, ррм	визначена аналітичним шляхом, ррм	визначена ваговим способом, ррм
1	120	78	300	400	10,8	15,4
2	63	78	150	400	30,6	31,2
3	45	78	300	400	35,6	40,2
4	63	78	300	29,6	1,28	1,2
5	63	78	300	39,9	2,03	2,31
6	63	50	300	397	30,6	31,2
7	63	20	300	400	2,9	2,99
8	63	78	300	397	36,6	37,0
9	63	78	300	100	5,5	5,8
10	63	78	300	700	40,9	45,3
11	63	78	6/н	700	5,1	5,2

Враховуючи, що помол агломератів NaCl проводився на шаровому млині, (4 год.), де вміст фракцій після помолу складав: 45 мкм – 20%, 63 мкм – 65%, 120 мкм – 15%, було прийнято рішення всі інші досліди проводити із фракцією NaCl – D=63 мкм.

Подальші дослідження залежності розчинності NaCl в 1,2-ДХЕ від температури показали (дослід 6,7,8), що при підвищенні температури з 20 °С до 50 °С і 78 °С, розчинність NaCl зростає з 2,9 ррм до 30,6 ррм і досягала максимального значення 36,6-37,0 ррм при 78°С. Для одержання більш достовірних даних нами було проведено дослідження ефективності розчинення NaCl від інтенсивності перемішування кристалічного NaCl в ДХЕ. Для цього провели розчинення без перемішування і з перемішуванням на магнітній мішалці I=150-300 об/хв (дослід 2, 10, 11), табл. 1.

Для визначення максимально можливої концентрації NaCl в 1,2-ДХЕ, нами було вивчено вплив кількості натрій хлориду, що подавався для розчинення, на концентрацію розчиненого натрій хлориду в ДХЕ (досліди 4, 5, 9, 10, табл.1).

Очевидно для того, щоб підтримувати такі концентрації натрій хлориду в ДХЕ на прямому хлоруванні, необхідно подавати на розчинення NaCl в кількості, що в десять раз перевищує необхідну концентрацію в розчині 1,2-ДХЕ. Наприклад, для досягнення концентрації натрій хлориду в розчині ДХЕ 40-50 ррм (регламентну норму), необхідно дати на розчинення 400-700 ррм кристалічного натрій хлориду при відповідних умовах – інтенсивному перемішуванні, температурі не нижче 78°С і розміру частинок D=63 мкм.

Додатково нами було побудовано графічну залежність розчинності промотора реакції прямого хлорування NaCl від розміру частинок кухонної солі, дані яких представлені в табл. 1 і на рис.1.

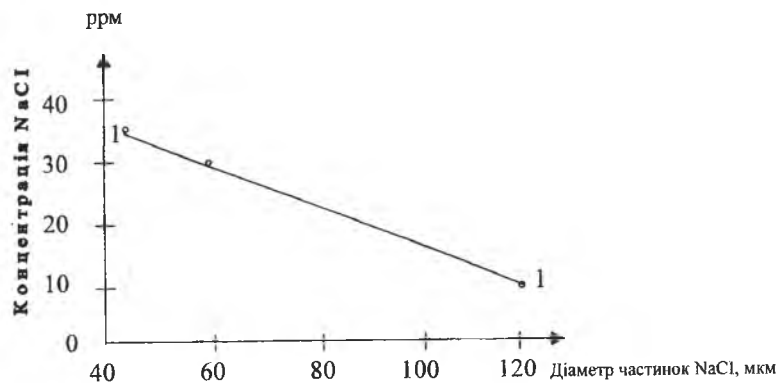


Рис 1. Залежність концентрації NaCl від діаметра частинок NaCl взятих для розчинення в дихлоретані.

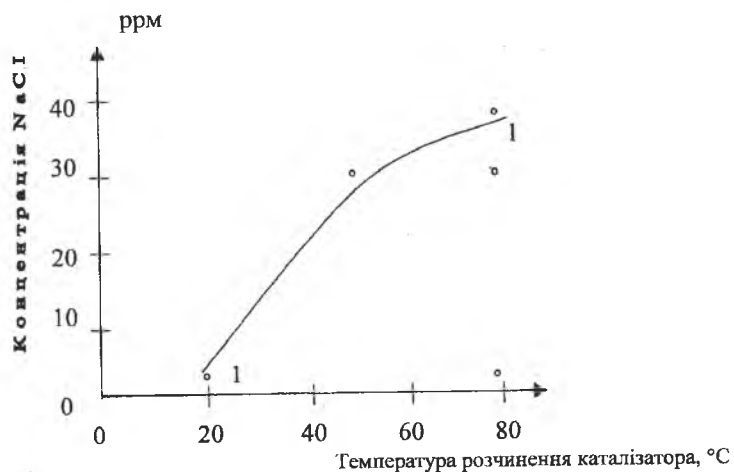


Рис 2. Залежність концентрації NaCl від температури розчинення каталізатора.

Як видно з рис.1 при зменшенні розміру кристалів кухонної солі з 120 до 40 мкм концентрація NaCl в ДХЕ зростає відповідно з 10 до 35 ppm. Це свідчить про те, що розчинність NaCl в ДХЕ залежить від дифузійних факторів.

Крім того, нами було побудовано графічну залежність розчинності NaCl-протора реакції прямого хлорування від температури. Дані представлені на рис.2 і в табл. 1.

Як видно з представленої залежності на рис.2, розчинність кухонної солі в ДХЕ зростає в 4 рази при збільшенні температури з 20 до 78°C. Це підтверджує наше припущення про те, що механізм розчинення NaCl в ДХЕ має складний характер.

Наші припущення підтверджують дані, представлені на рис. 3. Де показано залежність концентрації NaCl в ДХЕ від інтенсивності перемішування при розчиненні каталізатора.

Як видно з рис.3, при зростанні інтенсивності перемішування кількість розчиненого (диспергованого) NaCl в ДХЕ збільшується більш як в 4 рази.

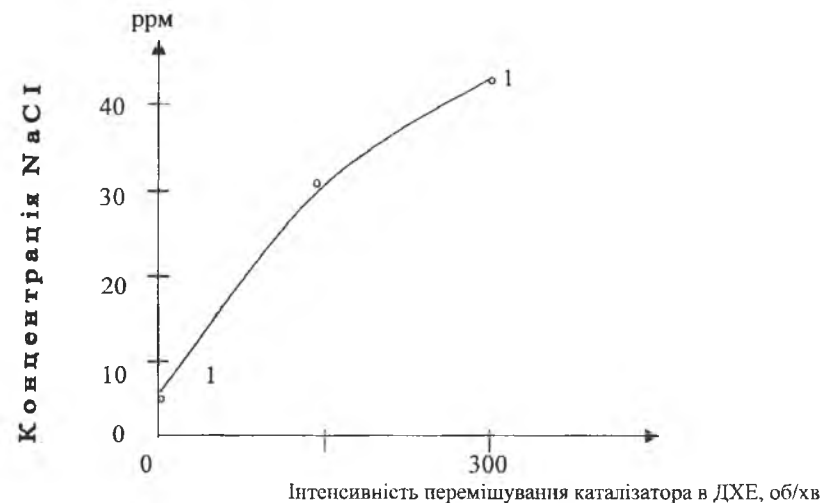


Рис 3. Залежність концентрації NaCl від інтенсивності перемішування каталізатора при його розчиненні.

Висновки

При аналізі статистичних даних виявлено, що збільшення концентрації NaCl вище 50 ppm погіршує чистоту ДХЕ і збільшує кількість мікродомішок ЧХВ, трихлоретану, трихлоретилену і тетрахлоретилену.

Збільшення температури до 100°C, інтенсивності перемішування та зменшення розміру частинок кристалічного NaCl до 63 мкм і менше, збільшує кінцеву концентрацію NaCl в ДХЕ в декілька раз.

Рекомендовано підтримувати оптимальну концентрацію протора хлористого натрію в технологічному процесі прямого хлорування етилену на рівні 45-55 ppm.

1. Постійний технологічний регламент виробництва хлорвінілу. ВАТ "Лукор".-1995.- с. 117.
2. Справочник.Промышленные хлорорганические продукты./под ред. Л.А. Ошина. М: Химия, 1978. - с.78.

Kurta S.A., Haber M.V., Mykytyn I.M. Investigation of the process of the catalytic chlorinating of ethylene. The analysis was carried out and research of dependence of solubility is sodium of chloride as promoter of the catalyst of the direct chlorinating of ethylene in 1,2 – dichlorethane from the degrees of growing shallow of crystalline are sodium of chloride, from the temperature of dissolution, from intensity of interfusion. The positive influencing of all explored parameters of process is shown on the increase of concentration of dissolved sodium of chloride in 1,2 – ДСЕ. Tabl.1, Fig. 3, Litr.2.

Сергій Курта, Володимир Луців

ВИЗНАЧЕННЯ ІНІЦІУЮЧОГО ВПЛИВУ ХЛОРУ НА ПРОЦЕС ПІРОЛІЗУ 1,2-ДИХЛОРЕТАНУ

Вступ

За останні роки значно зріс попит на такі продукти хлорорганічного синтезу, як хлорметан, 1,2-дихлоретан, метилхлороформ і особливо хлористий вініл, як основна сировина для синтезу одного з багатотонажних полімерів-поліхлорвінілу [1]. Сировиною для одержання вінілхлориду є 1,2-дихлоретан, який перетворюють в цільовий продукт, шляхом термічного піролізу. Згідно з технологічним регламентом [2] процес піролізу проводять при температурі 500-520⁰С. На піроліз подають 1,2-дихлоретан з вмістом основного продукту не менше 99,5%, оскільки чистота 1,2-дихлоретану впливає на тривалість пробігу печей піролізу. Ступінь конверсії при цьому складає 50-60%. Температура реакції також впливає на ступінь конверсії, склад і кількість побічних продуктів реакції. Залежність ступеня конверсії від температури реакції піролізу показано в табл. 1.

Таблиця 1

Залежність ступеня конверсії 1,2-дихлоретану від температури

	Температура процесу, ⁰ С			
	520	525	530	535
Ступінь конверсії 1,2-дихлоретану,%	50	53,5	56,5	59,5

В основному стараються підтримувати температуру не більше 520⁰С, тому що наступне підвищення температури приводить до значного збільшення кількості побічних продуктів реакції в бік утворення трихлоретану, тетрахлоретану, бензолу та інших хлорпохідних. В кінцевому результаті це понижує продуктивність установки і приводить до закоксування печей раніше за регламентований час.

Таким чином, знижуючи температуру і зберігаючи високу конверсію 1,2-дихлоретану, можна добитися збільшення виходу вінілхлориду і збільшення пробігу печей піролізу за рахунок зниження їх закоксування продуктами реакції [3]. Вдосконалення стадії піролізу 1,2-дихлоретану запропоновано здійснювати шляхом переходу від термічного процесу до ініційованого і пошуком нових інженерних рішень для утилізації тепла реакційних газів. На основі проведених експериментів в якості ініціатора для промислової реалізації було обрано хлор, як один з найбільш активних та доступних в даний час каталізаторів (табл.2).

Єдиний недолік хлору – високий вихід побічних продуктів нівелюється тим, що практично всі вони можуть бути перероблені в товарні продукти [4].

Основні показники термічного і ініційованого хлором процесів піролізу 1,2-дихлоретану подані в табл. 3.

Таблиця 2

Характеристика ініціаторів для процесу піролізу 1,2-дихлоретану

Ініціатор	Температура процесу, °С	Переваги	Недоліки
ЧХВ	480	легкість застосування, незначний вихід побічних продуктів	дороговизна ініціатора
ЧХВ+гексахлоретан	430-470	легкість застосування, незначний вихід побічних продуктів	дороговизна ініціатора
Коронний розряд	300	низька температура процесу, відсутність продуктів взаємодії з ініціатором	складне апаратне оформлення, помітне утворення ацетилену
NO+Cl ₂	380-420	висока конверсія 1,2-дихлоретану	необхідність спеціальної обробки абгазів
Хлор	370-420	висока конверсія 1,2-дихлоретану	значний вихід побічних продуктів
Кисень	370-410	висока конверсія 1,2-дихлоретану	горіння продуктів реакції

Таблиця 3

Порівняльна характеристика термічного та ініційованого хлором піролізу

Показники процесу	Піроліз 1,2-дихлоретану	
	Термічний	Ініційований
Температура, °С	500-520	400-420
Ступінь конверсії 1,2-ДХЕ, %	50	70
Кількість смолистих речовин, що утворюються, від поданого на піроліз 1,2-ДХЕ, % (мас.)	0,3-0,4	0,03
Ступінь конверсії вінілхлориду, %	0,25	0,10
Вміст в продуктах реакції ацетилену, %	0,04	0,03
Вміст в продуктах реакції бензолу, %	0,04	Сліди

Порівняння основних показників термічного і ініційованого хлором піролізу показує переконливу перевагу останнього [5].

Експериментальна частина

Процес дегідрохлорування 1,2-дихлоретану проводили на установці, яка схематично зображена на рисунку 1. Досліди проводили в реакторі диференційного типу з мішалкою. Частота обертання останньої підтримувалася постійною і становила 1500 хв⁻¹. Хлорований 1,2-дихлоретан заливали в мірник 2. Реактор 4 і мірник 3 були оснащені кожухами, з допомогою яких

проводилося нагрівання реактора і випарника до необхідної температури. У всіх дослідах температура у випарнику підтримувалася на рівні 210-220⁰С, що дозволяло подавати в реактор перегріту пару 1,2-дихлоретану. Температура в реакторі підтримувалася на рівні 400, 450, 480⁰С. При досягненні у випарнику і реакторі необхідної температури на електролізер 1, заповнений розчином NaOH, подавали струм. Силу струму регулювали з допомогою блоку живлення електролізера 5. Швидкість підведення 1,2-дихлоретану складала 8 мл/год та 14 мл/год, що відповідала часу перебування 1,2-дихлоретану в реакторі 20с і 10с. Газ піролізу з реактора 4 гартували в колоні 6 шляхом зрошування водою з мірника 7. Одночасно з охолодженням пірогазу відбувалася абсорбція хлористого водню з утворенням слабкої соляної кислоти. Остання разом з продуктами конденсації збиралася в нижній частині колони 6. Несконденсовані продукти, які в основному склалися з вінілхлориду та парів 1,2-дихлоретану, пропускали через осушувальну колону, заповнену прокаленим хлоридом кальцію, і збирали в приймачі. Після виходу на режим проводилася попередня обкатка установки на протязі однієї години. Після цього проводилися досліди тривалість яких становила 60 хв. Під час проведення дослідів вимірювали температуру у випарнику і реакторі, подачу вихідного 1,2-дихлоретану, кількість отриманих продуктів.

Метод визначення ступеня конверсії 1,2-дихлоретану на установці піролізу базується на аналітичному визначенні масової частки хлористого водню у водному і органічному шарі продуктів реакції [6]. Зібрані в нижній частині реактора водну і органічну фази відділяють одну від одної з допомогою ділильної лійки. Органічний шар зливають у стакан і зважують, а водну фазу переносять в мірну колбу ємністю 250 мл і відтитровують соляну кислоту 0,1н розчином NaOH. Розрахунок ступеня конверсії проводять за формулою (1):

$$\alpha = \frac{99}{36,5} \frac{g_1}{g_2} 100 \% \quad (1)$$

де 99 - молярна маса 1,2-дихлоретану, г/моль;

36,5- молярна маса хлористого водню, г/моль;

g₁-сумарна масова частка хлористого водню у водному і орг. шарі, г;

g₂-масова витрата 1,2-дихлоретану поданого в реактор, г.

Метод визначення вмісту хлору в 1,2-дихлоретані базується на здатності хлору окислювати йодид-йон до елементарного йоду, який відтитровують тіосульфатом натрію.

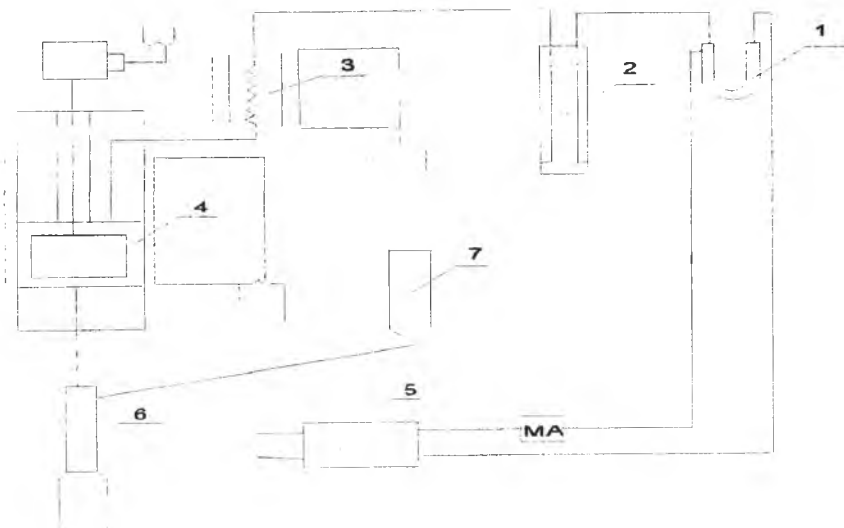


Рис.1 Принципова схема лабораторної установки піролізу 1,2-дихлоретану 1-електролізер, 2-мірник 1,2-дихлоретану, 3-випарник, 4-реактор, 5-блок живлення електролізера, 6-насадочна колона, 7-мірник води

Результати та обговорення

Для початку була досліджена конверсія 1,2-дихлоретану в залежності від температури та часу контакту парів 1,2-дихлоретану на лабораторній установці піролізу. Температура реакцій вибиралися в межах від 450 до 520⁰С, яка не перевищувала встановленої регламентом. В табл. 4 наведена залежність конверсії від температури при зміні часу контакту.

Таблиця 4

Залежність ступеня конверсії 1,2-дихлоретану від тривалості контакту та температури

Тривалість контакту, с	Ступінь конверсії 1,2-дихлоретану, %		
	450 ⁰ С	470 ⁰ С	520 ⁰ С
10	17,1	27,1	50,2
20	25,4	30,6	56,4
30	27,9	37,4	60,7
40	31,2	43,8	66,1
50	33,7	46,7	70,6
60	40,1	48,2	70,2

При збільшенні часу контакту при тих самих температурних умовах, відбувається збільшення конверсії 1,2-дихлоретану з 25% до 40% при

температурі 450⁰С і з 50% до 70% при температурі 520⁰С. При цьому тривалість контакту збільшується з 10 с до 60 с для обох випадків і усіх кривих. Таким чином оптимальний час контакту знаходиться в межах 20-30 с, а при кожному його зростанні на 10 с конверсія дихлоретану в середньому збільшується на 10% (див.рис.2).

Але в ході експерименту було визначено, що при зростанні часу контакту більше за 20 с, і температури піролізу вище 480⁰С відбувається утворення значної кількості та побічних продуктів широкого діапазону. Це приводить до зниження виходу цільового продукту, і ускладнює його очистку. Тому для подальшого дослідження піролізу з використанням в якості ініціатора газоподібного хлору була обрана температура в діапазоні 400-480⁰С і тривалість контакту 10-20 секунд. Для виявлення ініціюючої дії хлору була досліджена залежність конверсії 1,2-дихлоретану від кількості хлору в діапазоні від 0,1 до 1,0 % (об.) при різних температурах. Результати експерименту подані в табл.5

З табл.5 видно, що при збільшенні кількості хлору з 0,1 до 1,0% конверсія дихлоретану в середньому зростає на 50-70%, тобто в 3-7 разів більша ніж при термічному піролізі. Конверсія також зростає при збільшенні температури. Подальше збільшення кількості хлору не приводить до зростання конверсії ДХЕ; при цьому крива конверсії (див.рис.3) не змінює свого положення. За тих самих обставин крива піролізу при 400⁰С більш крута ніж інші, тобто навіть при малому вмісті хлору, конверсія велика.

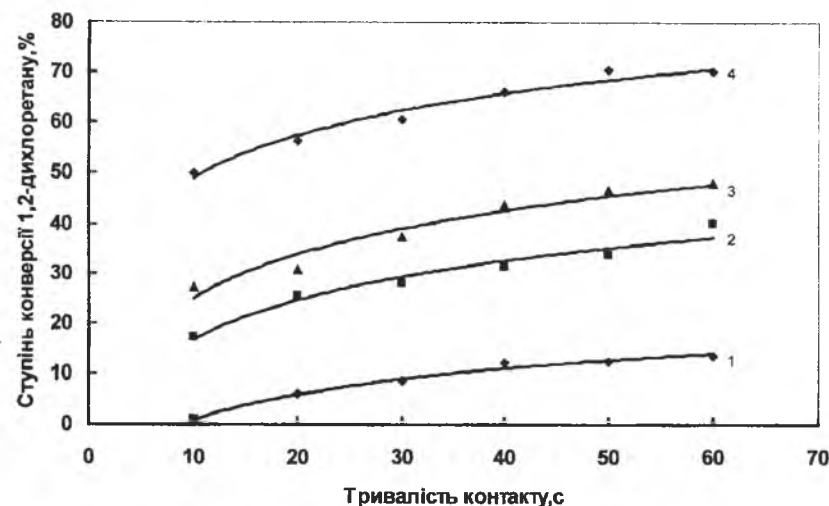


Рис.2. Залежність ступеня конверсії від температури та тривалості контакту 1-400⁰С, 2-450⁰С, 3-470⁰С, 4-520⁰С

Якщо для порівняння побудувати криві піролізу, коли початкова конверсія 1,2-дихлоретану приблизно рівна для всіх температур, то звідси витікає наступне: при 400⁰С процес піролізу досягає максимальної конверсії за дихлоретаном при низьких концентраціях хлору 0,35% (об.) Для 450 і 480⁰С конверсія дихлоретану набуває максимального значення тільки при концентрації хлору 0,6 - 0,7 % (об.) як ініціюючої добавки (див.рис.4). Очевидно, це пов'язано з більш сприятливою для цього процесу температурою і часом контакту, який не перевищує 20 с, що запобігає швидкому закоксуванню печей піролізу та утворенню побічних продуктів.

Таким чином, з наведених даних випливає, що на початковій стадії процес піролізу відбувається більш інтенсивно при 400⁰С при малих концентраціях хлору.

Таблиця 5

Результати дослідження піролізу 1,2-дихлоретану з використанням хлору

Температура піролізу, ⁰ С	Тривалість контакту, с	Початкова конверсія ДХЕ, %	Концентрація хлору, % (об.)	Повна конверсія ДХЕ, %
400	20	1	0,15	41,02
			0,28	46,79
			0,35	57,24
			0,47	52,76
			0,50	57,67
			0,82	69,20
			0,91	70,05
450	20	11	0,16	48,51
			0,21	39,34
			0,36	58,40
			0,45	58,83
			0,53	70,45
			0,75	75,06
			0,97	85,00
480	20	31	0,15	54,64
			0,21	65,80
			0,27	71,71
			0,43	76,82
			0,76	85,42

Висновки

1. В результаті проведеної роботи було досліджено залежність ступеня конверсії 1,2-дихлоретану від температури і тривалості контакту без використання в якості ініціатора хлору. При збільшенні температури від 400 до 520⁰С конверсія дихлоретану на кожні 50 градусів зростає приблизно на 20%. При збільшенні тривалості контакту від 10 до 60 секунд конверсія дихлоретану зростає на 10%, досягаючи в обох випадках максимального значення 75% при значному закоксуванні печей піролізу.

2. При дослідженні піролізу 1,2-дихлоретану з використанням в якості ініціатора хлору було показано, що кількість хлору, яка необхідна для досягнення максимальної конверсії дихлоретану при 400⁰С складає 0,35% (об.), а при 450-480⁰С вміст хлору повинен становити 0,75% (об.), при однаковій початковій конверсії дихлоретану без використання хлору.

3. Рекомендується проводити ініційований піроліз 1,2-дихлоретану при вмісті хлору не більше 0,35% (об.) за температури 400-450⁰С. За даних умов можна добитися високої конверсії 1,2-дихлоретану, котра становить 85%, що на 20% більше, ніж при звичайному термічному піролізі, та одночасно знизити коксоутворення у печах пролізу, тим самим збільшивши тривалість їх пробігу між регенераціями.

1. Мамедов М. Винилхлорид.-Баку, 1964.-128с.
2. Технологічний регламент виробництва винилхлориду та дихлоретану. "Оріана", 1978.-980с.
3. Капкин П.Д., Савинская Г.А., Чапурин Е.И. Технология органического синтеза.- М.:Мир,1978.-648с.
4. Авергьян М.Г. Разработка малоотходной ресурсосберегающей технологии получения винилхлорида из этилена по сбалансированной схеме: Авторефер. дис... канд.хим.наук:М., 1988.-24с.
5. Способ получения ВХ. Экспрес-информация// Хлорная промышленность.-1987.-№3.
6. Промышленные хлорорганические продукты./ Под ред.Л.А.Ошина.-М.:Химия, 1978.-652с.

Kurta S., Lytsiv V. Investigation of the chlorine initiation effect on process of pyrolysis of 1,2-dichloroethane. Investigation of the chlorine initiation effect on 1,2-dichloroethane degree of conversion has been determined. In the frame of experiment acceptable concentration of chlorine for 1,2-dichloroethane was shown. Tabl.5, Fig. 4, Litr. 6.

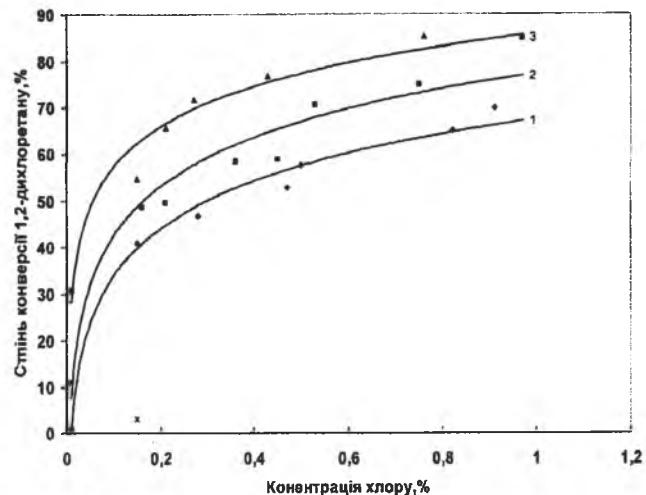


Рис.3. Залежність ступеня конверсії 1,2-дихлоретану від концентрації хлору: 1-400⁰С, 2-450⁰С, 3-520⁰С

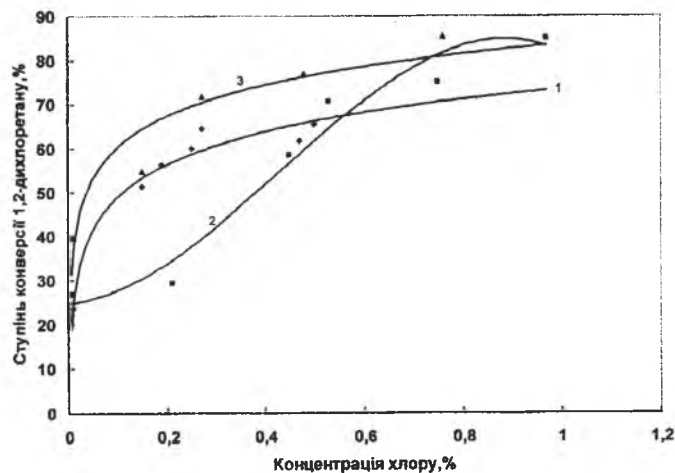


Рис.4. Залежність ступеня конверсії від концентрації хлору 1-400⁰С, 2-480⁰С, 3-520⁰С

Оксана Верста

ФУНГІЦИДНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНДОХІНОКАРБОЦІАΝІНОВИХ ПОХІДНИХ ЧЕТВЕРТИННИХ СОЛЕЙ ХІНОЛІНІУ

Висока антимікробна активність стирилхінолінієвих солей широко відома. Так, група японських вчених [1] синтезувала йодметилат похідного бензо-(g)-хінолінію, активний проти лімфоїдної лейкемії мишей та акцидтної генатоми щурів. М.С. Козлов із співробітниками [2] вивчав антиферментні властивості бензо-(f)-хінолінію.

Антигельмінтні властивості заміщених алкіламінофенілхінолінієвих солей були випробувані групою американських вчених [3]. М.С. Козлов і співробітники [4] вказують на високу антивірусну активність похідних бензо-(f)-хінолінію. Шинкаренко С.В. і Пілюгін Г.Т. [5] вказують на біологічну активність азометинів хінальдінію, особливо відмічається дезінфікуюча активність синтезованих сполук. Опанасенко О.П., Палій Г.К. і Присяжнюк П.В. [6] випробували на антимікробну активність деякі хіностирили і виявили високу активність синтезованих сполук по відношенню до стафілокока, штаму сибірської язви. Широке дослідження похідних хінолінію, солей фенантридинію, акрединію, провели співробітники Івано-Франківських вузів [7-9]. Вони виявили високу активність синтезованих сполук проти золотистого стафілокока, сенної палички, синегнійної палички, кишкової палички та грибкових бактерій типу Кандіда.

Доцільно було випробувати синтезовані мною сполуки на фунгіцидну активність. Дослідження проводились в Московському інституті хімічних засобів захисту рослин. Результати досліджень представлені в таблиці у відсотках подавлення росту міцелію грибів та бактерій.

За результатами випробувань встановлено, що такі сполуки як феніл-бензо-(f)- похідне індохінокарбоціаніну та сполуки з фенільним та нафтильним замісниками біля азоту повністю пригнічують ріст *Rhiz.sol.* Припинення росту *Fusarium mon.* відбувається в присутності феногіазинового похідного триметиніндохінокарбоціаніну. Похідні індохінокарбоціанінів з алкільними замісниками біля азоту хінолінового ядра повністю пригнічують ріст *Xant. malv.* Отже, окремі із синтезованих препаратів можуть використовуватись як фунгіцидні препарати.

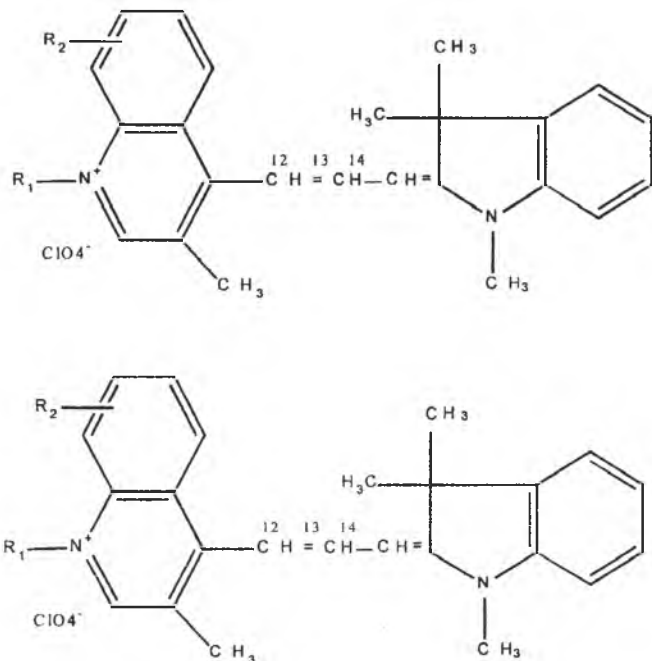
Фізико-хімічні властивості перхлоратів 1-Alk(Ar)-3-метил-4-[метинфенілгідрозон]хінолінію

№	R ¹	R ²	T _{пл. С}	Брут. Форм	Знайдено Cl \ N	Обчислено Cl \ N
1	Metyl	H	175-178	C ₁₈ H ₁₈ N ₃ ClO ₄	9,18/11,04	9,43/11,18
2	Metyl	OH	205-206	C ₁₈ H ₁₈ N ₃ ClO ₄	9,14/10,58	9,05/10,71
3	Etyl	H	203-204	C ₁₉ H ₂₀ N ₃ ClO ₄	9,03/10,71	9,09/10,78
4	Benz.	H	200-201	C ₂₄ H ₂₂ N ₃ ClO ₄	7,86/9,33	7,84/9,30
5	Benz.	6-metyl	185-187	C ₂₅ H ₂₄ N ₃ ClO ₄	7,54/9,11	7,41/9,02
6	Benz.	6-metox	210-211	C ₂₅ H ₂₄ N ₃ ClO ₅	7,32/8,69	7,36/8,71
7	Phen.	H	178-180	C ₂₃ H ₂₀ N ₃ ClO ₄	8,08/9,56	8,09/9,58
8	Napht	H	168-169	C ₂₇ H ₂₂ N ₃ ClO ₄	7,12/8,65	7,26/8,61
9	Phen.	Benzo-f-	195-197	C ₂₇ H ₂₂ N ₃ ClO ₄	7,25/8,60	7,26/8,61
10	o-phe-	Nylen-S-	236-238	C ₂₃ H ₁₈ N ₃ ClO ₄	7,56/8,99	7,57/8,98

Продовження табл. 2

№	R ¹	R ²	Вихід в г	Макс.погл. в нм в бутанолі	Макс.погл. в нм в бутанол + вода
1	Metyl	H	67,34	517(2,14)	532(2,25)
2	Metyl	OH	69,52	471(2,68)	436(4,00)
3	Etyl	H	59,21	517(2,42)	534(2,51)
4	Benz.	H	43,91	516(3,82)	534(3,87)
5	Benz.	6-metyl	57,78	470(3,75) 516(3,62)	463(3,68) 516(3,57)
6	Benz.	6-metox	61,14	506(3,42)	534(3,43)
7	Phen.	H	44,51	523(3,15)	531(3,17)
8	Napht	H	37,61	383(3,11) 488(3,03)	431(3,86) 383(3,11)
9	Phen.	Benzo-f-	55,15	517(3,46)	531(3,51)
10	o-phe-	Nylen-S-	49,71	437(3,16)	437(3,14)

1. Пат. 1438 Япония . МКИ 30 F 371. 3Ж 21/ A01П/Сельскохозяйственные бактерициды./ Сэто Ю., Янагути Х., Сакадзума К., Мисато А. - Опул.14.01.71.РЖХим.-1971.-23Н646П.
2. Изучение антиферментных свойств бензо-(f)-хинолина / Н.С. Козлов, И. Г.Щербак, О. Д. Жихарева, Н. А. Тулушева, Г.С. Шманай // В кн.: Вестн Академии Наук БССР. - Серия хим. н. - 1982. - №1 - С.23-25.



Таблиця 1

Результати випробувань на фунгіцидні властивості індоленінових похідних четвертинних солей хінолінію

№	R	R ₁	Xant. malv.	Fus.mon.	Rhiz. Sol.
1	Метил	H	0	25	0
2	Метил	OH	40	14	25
3	Етил	H	0	25	0
4	Бензил	H	20	14	40
5	Бензил	Метил	0	0	10
6	Бензил	Метокси	30	25	14
7	Феніл	H	10	0	0
8	Нафтил	H	20	50	0
9	феніл	Бензо-f-	10	25	0
10	Фено -	- тiazин	10	0	14

3. Chinolinantihelmytyk / G.Y. Paris , D. L. Germaise, L. M. Komlassy, R. C. Grae // J. Med. Chem. - 1970. -V. 13. - №1 . - P. 124-125.
4. Синтез и изучение антивирусной активности солей бензо(ф)хинолиния / Н.С. Козлов, В.А. Сержанина, М.Н. Шапихина и др. // В кн.: Весті Академії Наук БССР. – Серія хім. н. - 1978. - №1. - С.70-74.
5. Шинкоренко С.В., Пилогин Г.Т. Синтез и некоторые биологические свойства азометинов хинаяльдиния //Хим.-фарм. журнал. - 1975. - Т.8, №9.- С.25-29.
6. Опанасенко Е.П., Палий Г.К., Присажнюк В.П. Синтез и свойства хиностирилов // Хим.-фарм. журнал. - 1974. - Т.8, №9. - С.18-21.
7. Волянский Ю.Л., Мельник М.В., Гуцуляк Б.М. Синтез и противомикробная активность солей октететрагидроакрединия // Хим.-фарм. журнал. - 1979. - №12. - С.36-40.
8. Гуцуляк Б.М., Дзюбак С.Т., Верста О.М. і ін. Протимікробна активність симетричних і несиметричних триметинхіноціанінів // Фарм. журнал. - 2001. - №3. - С.64-67.
9. Возняк С.В., Савицкая Л.Г., Непорадный Д.Д. Противомикробная активность четвертичных солей 4-(п-диметиламиностирил)хинолиния // Хим.-фарм. журнал. -1984. - №8.- С. 951-954.

Versta O. Fungicide properties of indoquinocarbocyanic derivatives of quaternary salts of quinolinium. This article contains the research of fungicide activity of some indoquinocarbon anions. Some of them have middle fungicide properties against mentioned diseases of plants. Tabl. 2, Litr. 9.

Євген Лучківч, Лілія Хом'як

МЕХАНІЗМ АЗОСПОЛУЧЕННЯ 4-СУЛЬФОНАТО-2-НІТРОБЕНЗОЛДІАЗОНІЮ

Вступ

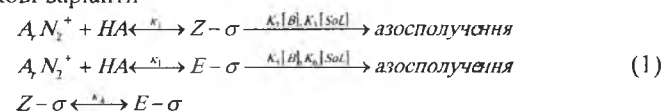
Згідно класичних уявлень азосполучення – це типова реакція ароматичного електрофільного заміщення, яка протікає через проміжне утворення δ -комплексу.

$ArH^+ + HA \xrightarrow{k_1} ArN_2^+ HA \xrightarrow{k_2 [B], k_3 [Sol]} азосполучення + B^+ H + Sol^- H$, де HA – азоскладава, B – основа, яка сприяє відриву протона від σ -комплексу.

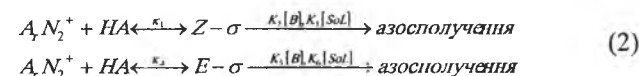
Двостадійний механізм азосполучення був запропонований Цоллінгером на основі класичних робіт з вивчення основного каталізу і кінетичного ізотопного ефекту.

В роботах по даних кінетики азосполучення з гідроксовмісними азоскладовими в воді було показано, що в більшості випадків основний загальний каталіз не має місця і ефективна константа швидкості рівна константі утворення σ -комплексу K_1 .

На основі даних кінетики азосполучення солей діазонію різної активності з ароматичними амінами при варіюванні природи розчинника, каталізатора і температури було показано, що механізм цієї реакції складніший, чим це вважалося. Згідно припущення, азосполучення проходить через утворення двох комплексів, які знаходяться в рівновазі і незалежно персходять в кінцевий продукт. Даним комплексам за аналогією з ковалентними діазо- формами була приписана будова Z і E ізомерів, останній з яких приймається значно стабільнішим термодинамічно. Такій реакції відповідають рівнозначні і кінетично однакові варіанти



або



Отже, в загальному випадку коли концентрація E -комплексу велика, на кінетичній кривій накопичення азобарвника повинен з'явитися надлом, тобто початкова фаза реакції повинна проходити дуже швидко з так званим „кидком”. Зона кидка відповідає проходженню реакції тільки через Z -комплекс, коли концентрація E -комплексу дуже мала. По мірі накопичення останнього реакція повинна різко сповільнюватись, а на кінетичній кривій з'являється надлом.

Механізм азосполучення, який протікає через два δ -комплекси, було доведено на прикладі С- і N-сполучень з ароматичними амінами в неводному середовищі і N-сполучень у воді. Для підтвердження даного механізму пропонуємо знайти докази і для випадку С-сполучень у воді, причому не тільки для сполучення з амінами, але і для реакції солей діазонію з гідроксовмісними азоскладовими. У зв'язку з виявленими відмінностями властивостей бензольних і нафталінових діазосполук важливим являється запитання про поведінку відповідних діазоній-катионів в азосполученні залежно від їх структури і положення нітросупи.

В даній роботі була виміряна кінетика азосполучення нітрозаміщених солей діазонію в водному середовищі, з азоскладовими активність яких різна. В якості діазоскладової додатково було вибрано 4-сульфонато-2-нітробензолдіазоній. Слід відзначити, що кінетичні експерименти проводились при невисоких значеннях рН середовища, тобто в умовах, які виключають кислотно-основні перетворення діазосполук.

Проведені кінетичні вимірювання азосполучення 4-сульфонато-2-нітробензолдіазонію з 1-аміно-4-сульфонатонафталіном показало, що виміряна константа швидкості другого порядку падає із збільшенням концентрації азоскладової, тобто кінетичний порядок по ній зменшується з ростом концентрації (табл.1)

Таблиця 1

Константи швидкості азосполучення 4-сульфонато-2-нітробензолдіазонію з 4-сульфонато-1-амінонафталіном в залежності від концентрації азоскладової при 20°C

$[ArNH_2] \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0,46	1,21	2,02	4,04	6,05
$k \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	2,78	2,59	2,52	2,20	1,90
n	0,94	0,95	0,80	0,64	

n-кінетичний порядок по азоскладовій

З отриманих результатів випливає, що при малій концентрації азоскладової концентрація δ -комплексу мала. Але при її збільшенні концентрація Е-комплексу зростає і кінетичний порядок падає. Присутність при цьому піридину не впливає на швидкість реакції.

У випадку катионів 4-сульфонато-2-нітробензолдіазонію кінетична крива утворення азобарвника (рис.1) при його сполученні з 1-гідрокси-4-сульфонатонафталіном має неускладнений вигляд тільки при відносно малому значенні рН середовища, коли концентрація активної форми азоскладової відносно невелика (дані, які відповідають такому випадку наведені в табл. 2). При більш високому значенні рН середовища на кінетичній кривій утворення азобарвника спостерігається характерний "кидок", який вказує на те, що згаданий комплекс в початковій фазі реакції не лежить на маршруті реакції і є Е-комплексом. Зона "кидка" в такому випадку відповідає проходженню тільки

через Z-комплекс, коли Е-комплекс даному випадку відповідає проходженню реакції тільки ще не утворився. Після досягнення високої концентрації останнього на кінетичній кривій з'являється надлом і реакція різко сповільнюється, причому кінетичний порядок по азоскладовій в другій повільній фазі реакції практично нульовий. Іншими словами, швидкість реакції тут лімітується стадією перетворення Е-комплексу в кінцевий продукт.

Таблиця 2
Ефективні константи швидкості азосполучення ($k_{\text{сп}} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) 4-сульфонато-2-нітробензолдіазонію з 1-гідрокси-4-сульфонатонафталіном в залежності від концентрації азоскладової при 20°C

рН	$k \cdot 10^{-4} ([ArO]) \cdot 10^5 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$		
	n		
3,65	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$0,88 \cdot 10^{-2}$
	$(0,86 \cdot 10^{-3})$	$(1,82 \cdot 10^{-3})$	$(2,91 \cdot 10^{-3})$
$1,5 \cdot 10^6$	0,73		0,71
	$0,78 \cdot 10^{-2}$	$0,62 \cdot 10^{-2}$	$0,48 \cdot 10^{-2}$
	$(4,06 \cdot 10^{-3})$	$(7,32 \cdot 10^{-3})$	$(1,05 \cdot 10^{-3})$
	0,58		0,34

Як відомо при сполученні активних солей діазонію з азоскладовими, які не мають стеричних затруднень, загальний основний каталіз в стаціонарних умовах не проявляється, вважається, що через малу величину константи швидкості розкладу δ -комплексу на початкові продукти. Проте можна було б подумати, що при високій концентрації δ -комплексу такий каталіз може з'явитись, так як стадія його переходу в кінцевий продукт стає лімітуючою. Тим не менше, як показали наші дослідження по сполученню з 1-гідрокси-4-сульфонатонафталіном в умовах коли кінетичний порядок по азоскладовій менше одиниці, піридиновий каталіз не має місця. Немає впливу піридину і на швидкість другої повільної фази азосполучення 4-сульфонато-2-нітробензолдіазонію. Навпаки, перша фаза реакції, тобто „кидок” в присутності піридину значно збільшується (мал.1) і частка реакції, яка проходить через Z-комплекс стає більша, тобто швидкість реакції, яка протікає в даному напрямі зростає. Це можливо тільки при наявності малої і стаціонарної концентрації Z-комплексу.

Таким чином, отримані дані дають можливість зробити висновок, що в водному середовищі піридин сприяє відриву протону тільки від одного з комплексів, які виникли, а, точніше, від Z-комплексу. Проте при цьому некаталітичний відрив протона від Е-комплексу, пов'язаний з внутрішньомолекулярним переносом протона, залишається цілком реальним. Тому в тих випадках, коли "кидок" на кінетичній кривій експериментально не спостерігається, а концентрація Е-комплексу велика (кінетичний порядок по азоскладовій менше одиниці) безпосередній перехід Z-комплексу в кінцевий

азобарвник не відбувається (або проходить в початковий момент реакції, який не вдається зафіксувати експериментально). Так через утворення двох ізомерних комплексів проходить азосполучення з гідроксовмісними азоскладовими в більш кислому середовищі, коли має місце перший кінетичний порядок по азоскладовій.

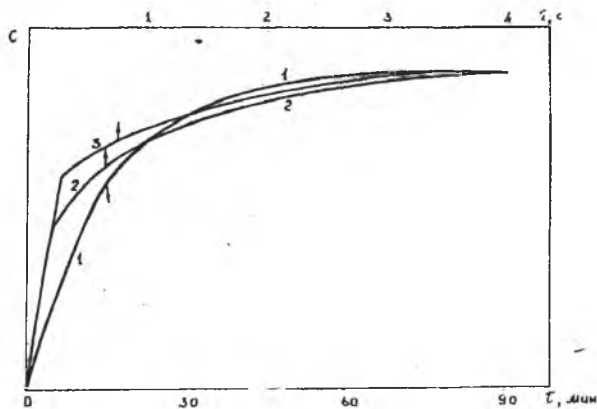


Рис. 1. Кінетичні криві накопичення азобарвника при сполученні 4-сульфонато-2-нітробензолдіазонію і 1-гідрокси-4-сульфонатонафталіна:
 1- $pH=3,5$ -неускладнена крива
 2- $pH=6,5$ -ускладнена крива
 3- $pH=6,5$ -в присутності піридину

Отже, можна вважати, що вивчення кінетики азосполучення солей діазонію різної будови і активності в водному середовищі підтвердило складний характер механізму азосполучення і показало спільність уявлень, отриманих при вивченні даної реакції в неводному середовищі в модельних умовах. Як наслідок з механізму, який передбачає проміжне утворення ізомерних комплексів, являється ефективність вимірюваних констант. Цю умову необхідно мати на увазі при розгляді рядів активностей різних азо- і діазоскладових.

Експериментальна частина

1. Синтез і очистка модельних сполук

Отримання і виділення стійких солей діазонію здійснюється за звичайною методикою.

До 2-нітро-4-сульфокислоти масою 8,2 грами доливають 20мл води, нагрівають до $80^{\circ}C$. Охолоджуємо. Приливаю 2мл 30% водного розчину нітриту натрію. В іншому стакані готуємо розчин соляної кислоти: 10мл

концентрованої соляної кислоти, 5мл води, 40г льоду. До утвореного розчину приливаемо реакційну суміш з першого стакану. Реакцію діазотування проводять при $0^{\circ}C$. Надлишок нітритної кислоти знімають сульфаміновою кислотою. Реакційну масу піддають очисній фільтрації з активованим вугіллям і додають до насиченого розчину тетраборату натрію при $5^{\circ}C$. Осад, що випав, відфільтровують, промивають етанолом і диетиловим ефіром.

Чистоту діазосполук контролювали методом УЧ-спектроскопії по сталій величині екстинції. При необхідності очистку діазосолей проводили переосадженням з ацетону диетиловим ефіром. Отримані діазосполуки зберігали в холодильнику.

2. Кінетичні вимірювання

Кінетичні вимірювання проводили на установці, яка працює по методу "вприску". Сляна кювета, яка містить розчин одної з компонент, знаходилась в комірці, температуру якої задавали за допомогою термометра. В кювету за допомогою спеціального шприца вприскували другий компонент. Для забезпечення швидкого перемішування використовували мікромішалку з електродвигуном. Пучок монохроматичного світла певної довжини хвилі, джерелом якого є монохроматор, обладнаний блоком живлення, проходив крізь ізолювану від зовнішнього освітлення кювету. Зміни оптичної густини перетворюються фотоелементом в відповідні електричні сигнали, які після підсилення фіксуються самописцем. Час вприскування реагентів на установці складав 0,2 с, що дозволяє вивчити реакції з періодом напівперетворення від секунд до декількох годин.

Висновки

1. Вивчено механізм реакції азосполучення активної діазоскладової 4-сульфонато-2-нітробензолдіазонія з азоскладовими 4-сульфонато-1-амінонафталіном і з 1-гідрокси-4-сульфонатонафталіном.
2. За даними кінетики азосполучення 4-сульфонато-2-нітробензолдіазонія, гідроксовмісними азоскладовими показано проміжне утворення двох ізомерних комплексів.
3. Вивчено вплив піридину на швидкість утворення та розкладу цих проміжних ізомерних комплексів.

1. Zollinger H. Geloste und ungeloste Probleme der Azochemie // *Chemia* 1968. - В. 22. N1. - S.9-20
2. Putter R. Beitrag zum Mechanismus der AzoKupplung // *Angew Chem* 1951. - В.38.-S.1917-1622.
3. Фаловский М.В. Пиридиновый камаму в реакциях сочетания. Дипл. Работа. Л.- 1982.- 61с.
4. Багал И.Л. Скворцов С.А. Ельцов А.В, Реакционная способность ароматических диазосоединений. Общий основной компоу и реакция азосочетание в полярных апротонных средах // *М. орг. Химия* 1978 т.14.- №6. - С. 1244-1255.

5. Багал И.А. Скворцов С.А. Ельцов А.В. Реакционная способность ароматических диазосоединений. Кинетика реакции азосочетания с N,N-диметиламино в неводных средах // М. орг. химия 1978.- т.14.-№2.- с.361-371.
6. Ражев В.В. Изучение кинетики азосочетания солей диазония с α -производными нафталина Дипл. работа.-Л.-1982.-66с.
7. Zollinger H.,Penton J.R..Mechanism of Diazo Coupling Reaction.Part 31. Aminoazo Formation in the Diazo Coupling of N,N-Dimethylamine and m-Toluidine with p-Methoxybenzediazonium Tetrafluoroborate in Acetonitrile//Helv.chim.acta.-1981.-V.64.-N6.-P.1728-1738.
8. Penton J.R. Zollinger H. Diazo Coupling Reaction in Acetonitrile an Apparent Increase in Kinetic Isotope effect with Temperature Chem Soc. Chem Commun 1979 N18.-p. 819-821.
9. Багал И.Л. Стовпной П.А. Ельцов А.В. Механизм азосочетания. Влияние галогенидов алкиламмония с ароматическими аминами и стереоизомеризация σ -комплексов // М. общ. хим. 1986 т. 56 №3 с. 489-513.
10. Стовпной П.А. Багал И.Л. Ельцов А.В. Механизм азосочетания. Двойственная реакционная способность ароматических аминов в азосочетании // М.: Общ. химия 1986. т. 56 № 8 с.1859-1872.

Lutchkevych Ye., Homjak L. Mechanism of azocoupling 4-sulphonato-2-nitrobenzediazonium. In the given work the mechanism of reaction of azocoupling active diazo component 4-sulphonato-2-nitrobenzediazonium with azo component of 4-sulphonato-1-aminonaphthalene, with 1-hydroxy-4-sulphonatonaphthalene is trained. From data of kinetics of azocoupling 4-sulphonato-2-nitrobenzediazonium with hydroxycontain azo component intermediate formation of two isomeric complex is shown. The influence of pyrsdsne is explored on speed of formation and decomposition of these intermediate isomeric complexes. Tabl. 2, Fig. 1, Litr. 10.

Олександр Закржевський, Сергій Курта

ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХЛОРООРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ З ВИРОБНИЦТВА 1,2-ДИХЛОРЕТАНУ

Вступ

Промислове виробництво хлорорганічних сполук безперервно розвивалося протягом останніх 40 років. Світовий об'єм виробництва хлорорганічних сполук перевищує 30 млн. тонн на рік. Розвиток хлорорганічного синтезу і безперервне нарощування його потужностей супроводжується збільшенням кількості утворюваних відходів. В світовому масштабі кількість хлорорганічних відходів (ХОВ) оцінюється в мільйони тонн. В першу, чергу це відходи хлоровмісних полімерів, приріст яких становить до 10 млн. т/рік і відходи промислової діяльності хлорорганічних виробництв – приблизно 1,5 млн. т/рік [1]. Промислові відходи більш небезпечні в екологічному відношенні, оскільки полімери при звичайних умовах нестоксичні або малотоксичні.

Утилізація ХОВ ускладнена через їх високу хімічну стійкість, токсичність, та високу вартість корозійностійкого обладнання, яке використовується для утилізації. Вартість установок по утилізації ХОВ на виробництвах хлорорганічного синтезу в залежності від кількості, властивостей відходів і способу утилізації складає від 5 до 30% витрат усього виробництва [1]. Це значно вище, ніж при знешкодженні звичайних органічних відходів. Існують наступні способи знешкодження ХОВ: спалення, хімічна переробка – гідрогеноліз та хлореноліз, електрокрекінг, захоронення [1,2,3,4]. Але спосіб спалення, що є найдешевшим, на сьогоднішній день одержав найбільше застосування в промисловості, хоча він володіє цілим букетом суттєвих недоліків: втрачаються всі хлорорганічні речовини, які можна було б рекуперувати, паливо, утворюються токсичні продукти згоряння [5].

В зв'язку з вищесказаним є надзвичайно актуальним дослідження складу і властивостей ХОВ, з метою розробки нових, більш екологічно доцільних та економічно вигідних методів їх переробки.

Експериментальна частина

З метою перевірки можливості утилізації деякої частини ХОВ виробництва 1,2-дихлоретану та вінілхлориду в процесі синтезу чотирьоххлористого вуглецю і перхлоретилена проведена дана робота. Робота полягає у фракційній перегонці сумішей висококиплячих ХОВ різного складу, хроматографічному аналізі одержаних фракцій, визначення температури виділення освітленої частини ХОВ. Безпосередній переробці цих відходів заважає присутність смолих сполук, вміст яких досягає 10% і які забарвлюють продукт в чорний колір.

Задача підбору умов дистиляції була в пошуках температури, що забезпечує одержання куба дистиляції (чорного залишку) достатньої рухомості, щоб його можна було б перекачувати насосом, наприклад, на спалювання.

Досліджувані ХОВ брались з вакуумної ректифікаційної колони С-403 [6]. Дистиляція проводилася на установці, що складається з круглодонної колби, масляної бані, термометра, алонжу, зворотнього холодильника, і колби-приймача. Фракції вибирались в визначених інтервалах температур.

Результати та обговорення

З метою набору даних по кількісній розгонці було проведено п'ять дослідів по фракційній розгонці висококиплячих ХОВ з відбором в різні дні, але при дотриманні єдиних умов дистиляції – об'єму проби, швидкості збільшення температури, концентрації проби. Одержані дані зведені в табл.1.

З представлених матеріалів виходить, що основна маса освітленої частини знаходиться в температурних межах для висококиплячих до 140⁰С – 67,0%, тому граничну температуру виділення освітленої частини можна приймати в інтервалі 140-150⁰С. При цьому вирішальне значення буде мати хроматографічний склад відходів освітленої частини і вимоги по якості до смолеподібної частини, що визначеться умовами її використання, наприклад для гідроізоляції.

Таблиця 1

Проба	Маса проби, г	До 90 ⁰ С, г	90-100 ⁰ С, г	100-120 ⁰ С, г	120-130 ⁰ С, г	130-140 ⁰ С, г	140-160 ⁰ С, г	Вище 160 ⁰ С, г
№1	126,46	15,14	18,63	34,28	16,06	2,88	5,74	33,73
№2	126,77	7,63	18,49	30,11	23,16	5,92	8,56	32,9
№3	124,12	6,73	16,9	22,07	19,48	10,04	6,87	49,03
№4	129,1	3,5	8,9	45,7	28,7	6,9	6,5	28,9
№5	126,1	4,7	6,4	43,8	20,2	7,7	9,1	34,28
Сума	632,55	37,7	69,32	175,96	107,6	33,44	36,77	171,84
%	100	5,96	10,96	27,82	17,0	5,3	5,8	27,16

Sirenko H., Kedyk M. The influence of anisotropy roughness of surface, which are modeled by random field to contact facts. On the basic of the theory of anisotropy roughness of surfaces modeled by a random field (was worked out by Semenjuk N.F. and Sirenko H.A.) surface phenomenas are considered. Litr.7.

Богдан Кузьменко, Оксана Верста

ДОСЛІДЖЕННЯ РАДІОЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ ОКРЕМИХ РАЙОНІВ ПРИКАРПАТСЬКОГО РЕГІОНУ

Вступ

Зародження радіоекології пов'язане з роботами В.І. Вернадського, який першим помітив вплив радіоактивності на біосферу. Адже всі живі організми знаходяться під постійним впливом космічного випромінювання і випромінювання радіонуклідів в атмосфері, воді, ґрунті, продуктах харчування, будматеріалах та самих організмах.

У наш час встановлена гранично допустима доза опромінення 0,1 бер на тиждень, 0,017 на день і 5 бер на рік.

Сумарна доза $D_c = 5(N - 18)$, де N – вік працюючого, роки.

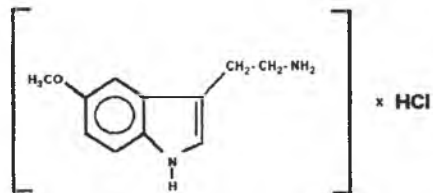
У зв'язку з тим, що опромінення може здійснюватися не тільки зовнішніми джерелами, а й внутрішніми, вводять поняття норми гранично допустимих концентрацій (ГДК) радіоактивних ізотопів у повітрі робочих приміщень і воді.

Найбільш важливими є хімічні засоби протипроменевого захисту. Це речовини, що блокують розвиток ланцюгових радіаційно-хімічних реакцій перехопленням активних радикалів (антиоксиданти), а також засоби, які створюють тканинну гіпоксію (наприклад, метгемоглобіноутворенням), метали зі змінною валентністю. Розробляються засоби захисту сульфогідрильних груп білків і збільшення їх кількості шляхом стимуляції клітинних відновлювальних систем. Вивчається можливість введення ДНК і продуктів, потрібних для репарації ушкодженого хромосомного апарату.

Радіопротектори – радіозахисні речовини, які зменшують ураження організму іонізуючим випромінюванням.

ФЗД (фактор зменшення дози) – коефіцієнт, який показує в скільки разів зменшуються біологічні ефекти опромінення ($ФЗД \leq 3$)

Радіозахисну дію виявляє мексамін (гідрохлорид 5-метокситриптамін) – це кристалики розчинні у воді та спирті.



Виходячи з будови вищенаведеної сполуки потенційними радіопротекторами можуть бути синтезовані індохінокарбоціанінові похідні, які представляють собою продукт синтезу четвертинних солей хінолінію і триметиліндолу.

Експериментальна частина

Таблиця 1

Результати досліджень радіоактивності ґрунтів

№п/п	Райони	Радіоактивний фон, Бк
1.	Яремча	0,75
2.	Ворохта	0,70
3.	Сілець	1,04
4.	Єзупіль	1,15
5.	Побережжя	1,00
6.	Отинія	1,00
7.	Стриганці	1,00
8.	Ворона	1,10
9.	Делятин	0,85
10.	Радча	0,80
11.	Ходорів	0,60
12.	Ямниця	0,75
13.	ВАТ "Барва"	1,14
14.	Калуш (центр)	0,58
15.	Калуш (Соляна гора)	1,62
16.	Територія навколо ЦШК	0,89
17.	ЦШК	0,96
18.	Угринів	0,86
19.	Вул. Тролейбусна (3а)	0,60
20.	Радіозавод	1,15
21.	Калуська града (2а)	0,64
22.	Р. Бистриця-Солотвінська (5а)	0,48
23.	Вовчинські гори (6а)	0,52
24.	Вовчинські гори (7а)	0,51
25.	Обвал гір (7а)	1,00
26.	Обласна клінічна лікарня (26)	0,67
27.	Вул. Галицька (36)	0,56
28.	Вул. Надрічна (46)	0,52
29.	Вул. Б. Хмельницького (56)	0,56
30.	Мікрорайон – 2 (66)	0,71
31.	Вул. В.Симоненка (76)	0,55
32.	Вул. 24-Серпня (7в)	0,57
33.	Вул. Максимовича (56)	0,51
34.	Поліклініка (66)	0,57
35.	Вул. Набережна (2в)	0,46

Продовження табл. 1

36.	Івано-Франківськ (центр) (Зв,г,д; 4в,г,д; 5в,г,д)	$\approx 0,58 \pm 0,1$
37.	Вул. Тарнавського (4в)	0,60
38.	Вул. Галицька (4в,г)	0,59
39.	Вул. Незалежності (4г)	0,66
40.	Вул. Незалежності (6д)	0,63
41.	Вул. Шевченка (3г)	0,65
42.	Вул. Ребета (5е)	0,61
43.	Вул. Коновальця (коло УЗД) (4г)	0,63
44.	Вул. Чорновола (коло лікарні)	0,64
45.	Вул. Автоливавмашівська, ВАТ "Пресмаш" (7к)	0,57
46.	Вул. Юності (електропідстанція) (6ж)	0,67

Таблиця 2

Результати досліджень радіоактивності харчових продуктів

№п/п	Харчові продукти	Радіоактивний фон, Бк
1.	Хліб (ВАТ "Івано-Франківськ хлібокомбінат")	0,56
2.	Хліб (залізничний)	0,52
3.	Макаронні вироби (Хмельницьк)	0,65
4.	Борошно в/с (Вінниця)	0,73
5.	Капуста (Івано-Франківськ)	0,60
6.	Сіль кам'яна йодована (Донецьк)	0,82

1. Зизенбод М. Радіоактивність зовнішньої середовища. Переклад з англійської – М., 1967.
2. Трифанов Д.Н., Крипомазов В.Н., Лисневский Ю.Н. Учення о періодичності і учення о радіоактивності. Коментована хронологія важливіших подій. - М.: Хімія, 1971. - 158 С.
3. Охрана окружающей среды на предприятиях атомной промышленности. Под ред. Б.Н. Ласкорина. - М.: Мир, 1982. - С. 415.
4. Румянцев С.В., Штань А.С., Гольцев В.А. Справочник по радиационным методам неразрушающего контроля. - М.: Хімія, 1982. - С. 548.
1. Роджерс Г. Автобіографія. Переклад з англійської. - М.: Мир, 1972. – 86 С.
6. Куна П. Хімічна радіозахиста. Переклад з чеш. М.: Мир, 1989. - С. 587.
7. Тельдешин Ю. Радіоаналітична хімія. Переклад з словац. М.: Мир, 1987. – С. 418.
8. Несмеянов В.Н. Радіохімія., II - изд. М., Высшая школа, 1978. - С. 644.

Kuzmenko B., Versta O. The research of radioecological state of some regions of Precarpathia. This article contains the research of radioecological state of some regions of Ivano-Frankivsk region. It was determined, that increase of radio-active fone was in some incidents. Tabl. 2, Litr. 8.

Ольга Кузишин, Геннадій Сіренко, Олександр Завойко

ПОЛІВІНІЛБУТИЛОВИЙ ЕФІР ЯК ПРИСАДКА
ДО НАФТЕНОВИХ І МІНЕРАЛЬНИХ ОЛИВ

Вступ

Відомо використання полігліколевих олив для мащення компресорів і вакуумних pomp [1]. Полігліколеві оливи мають: високу навантажувальну здатність, полого в'язкісно-температурну характеристику, високу в'язкість, мале стиснення, малу розчинність в етилені. В'язкісно-температурна характеристика їх мало змінюється при насиченні етиленом, що забезпечує строк служби ущільнень компресорів в межах 8000-15000 год.

Недоліком полігліколевих олив є те, що, попадаючи в поліетилен, вони знижують його діелектричні, санітарно-хімічні властивості, стійкість до теплового старіння і, крім того, добре поглинаються шкірою людини і є токсичними продуктами.

Відомо [2] застосування гліцерину для мащення етиленових компресорів. Крім низької навантажувальної здатності і малого строку служби ущільнень (1000-2000 год.), гліцерин викликає корозію металічних поверхонь, підвідних трубок, клапанів і інших деталей системи.

Відомо [3] використання для мащення етиленових компресорів полібутенів (полібутенів, поліізобутиленів та їх сумішей) з молекулярною масою 400-1600. Полібутени усувають явище блоку ефекту (склювання поліетиленових плівок при зберіганні), мало змінюють діелектричні і санітарно-хімічні властивості, стійкість до теплового старіння і фізико-механічні властивості поліетилену і його композицій з термостабілізаторами.

Недоліком полібутенових мастил є їх низька навантажувальна здатність, добра розчинність в етилені, крута в'язкісно-температурна характеристика і, крім того, висока в'язкість і стисненість (збільшення в'язкості із збільшенням тиску) утруднює транспортування полібутенових мастил в зону тертя ущільнення, а недостатність мастила веде до підвищення температури поверхонь тертя, що викликає реполімеризацію мастила і явище постполімеризації етилену в циліндрі компресора. Ці негативні властивості полібутенових мастил приводять до низького строку служби ущільнень компресора (3000-5000 год.) і до великих витрат мастила. Введення в полібутенові оливи нафтових і мінеральних олив зменшує стисненість і в'язкість мастил, але одночасно знижується навантажувальна здатність і строк служби ущільнень компресорів.

Для етиленових компресорів надвисокого тиску використовують нафтові і мінеральні оливи [4]. Ці мастила при доброму змішуванні і

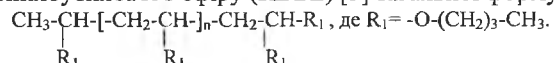
розчинності в стисненому етилені мало змінюють діелектричні показники (тангенс кута діелектричних втрат, діелектричну проникність), санітарно-хімічні властивості (органолептичні властивості і токсичність), стійкість до термостаріння поліетилену та його композицій із термостабілізаторами і не змінюють їх фізико-механічні властивості.

Недоліком нафтових і мінеральних олиव є низькі навантажувальна здатність і протизносні властивості, малі в'язкість і індекс в'язкості, значне зниження в'язкості і стрімка в'язкісно-температурна характеристика при насиченні етиленом, що веде до малого строку служби ущільнень компресора (1000-2500 год.) між замінами сальників і поршневих кілець, підвищеній витраті мастила, різкого зниження коефіцієнта використання компресорного обладнання. Недоліком застосування нафтових і мінеральних олив також є наявність блок-ефекту плівок поліетилену, "димлення" мастила і зварювання гранул поліетилену при повторній переробці.

Мета досліджень - підвищення навантажувальної здатності і протизносних властивостей мастила на основі нафтових і мінеральних олив при збереженні сумісності за діелектричними, санітарно-хімічними властивостями, а також за стійкістю до термостаріння з поліетиленом і його композиціями з термостабілізаторами.

Експериментальна частина

В роботі було досліджено навантажувальну здатність та протизносні властивості нафтових і мінеральних олив, які містять 30-95% полівінілбутилового ефіру (ПВБЕ) [5] загальної формули:



ПВБЕ – це в'язка рідина світло-жовтого кольору або безбарвна із специфічним запахом, не гусне і не висихає; густина - 903-921 кг/м³, показник заломлення - 1,450-1,457; рН водної витяжки нейтральне; у воді не розчиняється; мало розчинна в метиловому та етиловому спиртах; добре розчиняється в пропіловому спирті, рослинній олії, гліцерині; змішується в будь-яких співвідношеннях з бутиловим, ізоаміловим спиртами, хлороформом, ацетоном, толуолом; відносна в'язкість 1% розчину в толуолі - 0,63-0,68; молекулярна маса - 1500-6000.

Наявність кисню в молекулярному ланцюгу ПВБЕ повинна забезпечити високу навантажувальну здатність і протизносні властивості, і, разом з тим наявність кисню в боковому ланцюзі, який блокований С₄Н₉-групою, повинна забезпечувати сумісність з поліетиленом.

Навантажувальну здатність та протизносні властивості олив досліджували на чотирикульовій машині тертя (ЧКМТ) [6; 7; 8; 9; 10]: кульки зі сталі ШХ-15(НРС 52-54) діаметром 12,7 мм; час навантаження 1хв., число обертів верхньої кульки 1140 за хвилину та 4 год. і числі обертів 1470 за хвилину при випробуваннях на навантажувальну здатність та протизносні

властивості відповідно (в останньому випадку осьова навантага дорівнювала N=200 Н; N_т=82 Н).

Таблиця 1

Протизносні та протизадірні властивості олив

Олива	Кінематична в'язкість (×10 ⁻⁶), м ² /с		Навантаження заїдання, Н при температурі		Діаметр плями зносу при навантазі		
	40°C	90°C	45°C	105°C	82 Н	287 Н	370 Н
Нафтові оливи:							
Вайторекс				75	0,60		
Risella-33				68	0,85		не прац.
Risella-33+30% ПВБЕ (860)	78,9	11,3	238	76	0,61	3,5	не прац.
Risella-33+30% ПВБЕ (2500)	68,5	10,4	199	168	0,69	4,0	не прац.
Risella-33+50% ПВБЕ (2500)	300,0	36,5	230	187	0,63	2,8	не прац.
Risella-33+75% ПВБЕ (2500)	297,0	41,0	264	220	0,64	0,76	не прац.
Risella-33+95% ПВБЕ (2500)	483,4	68,7	296	238	0,68	0,74	0,85
	1250,2	178	330			0,73	0,83
	3307	470	380			0,72	0,82
							0,83
Мінеральні оливи:							
Компресорна-12М	109,8	19,5	278	82	0,92	3,5	не прац.
Компресорна-12М+30% ПВБЕ (2500)	356	52,6	286	187	0,60	0,72	0,85
Компресорна-12М+50% ПВБЕ (2500)	610,3	99,6	306	228	0,62	0,74	0,84
Компресорна-12М+75% ПВБЕ (2500)	1681,4	218,1	345	250	0,64	0,72	0,85
Компресорна-12М+95% ПВБЕ (2500)	3892	492	390	246	0,65	0,74	0,86
Гліцерин	129*	15,6	275	86	0,64	не прац.	не прац.
Полібутен							
ММ 860	7422	374,4	320	60	0,45	2,9	не прац.
ММ 460	1074	146,0	201	34	0,45	3,2	не прац.
ПВБЕ (ММ 2500)	5799	720,6	385	230	0,56	0,72	0,9

*при 45°C

Досліджували властивості поліетилену високого тиску марки 10803-020, отриманого в автоклавному реакторі при мащенні компресорів нафтовою оливою Risella-33, та її штучних сумішей з 0,10 та 0,15% олив: полігліколевої Syntheso-201 N, полівінілбутилового ефіру (ПВБЕ) та суміші 70% ПВБЕ+30% Risella-33 без або з додаванням термостабілізаторів та 0,1-0,5% інгібіторів ланцюгового процесу окислення - іонол, монокс, діафен.

Таблиця 2

Вплив молекулярної маси ПВБЕ на властивості нафтової оливи Risella-33

Показник	Молекулярна маса ПВБЕ		
	1500	2500	6500
Навантага заїдання, Н			
при 45°C	254	264	402
при 105°C	142	168	228
Знос*, мм			
при 82 Н	0,76	0,69	0,50
при 370 Н	0,92	0,85	0,72
Тангенс кута діелектричних втрат ($\times 10^{-4}$) поліетилену з 0,15% мастила через час старіння на вальцях:			
0 год.	1,76	1,7	1,8
8 год.	2,21	2,3	2,1

Штучні суміші отримували на лабораторному змішувачі «Venberg» при змішуванні на протязі 5-7 хв. при 120-130°C. Далі готували пігулки, які піддавали вальцюванню при 160 \pm 5°C і фрикції 1:1,2 на протязі 2-16 год.

Визначали такі показники: тангенс кута діелектричних втрат при частоті 10⁶ Гц; електричну міцність при змінній напрузі частотою 50 Гц; діелектричну проникність при частоті 10⁶ Гц; густину, границю текучості σ_T , границю міцності та відносне видовження при розриві; показник текучості розплаву (ПТР).

Результати та обговорення

Протизносні і протизадірні властивості різних олив приведені в табл. 1. Дані табл. 1 підтверджують високу навантажувальну здатність і протизносні властивості ПВБЕ і його сумішей з нафтовими і мінеральними оливами порівняно з нафтовими, мінеральними, полібутеновими і полігліколевыми мастилами та гліцерином.

Вплив молекулярної маси ПВБЕ на властивості його суміші з 70% нафтової оливи Risella-33 наведено в табл. 2. Із даних табл. 2 видно, що зі збільшенням молекулярної маси ПВБЕ сумісність сумішей мастил з поліетиленом не змінюється, а антифрикційні властивості підвищуються.

В табл. 3 приведені властивості поліетилену високого тиску марки 10803-020, синтезованого з використанням нафтової оливи Risella-33, і композицій поліетилену з термостабілізаторами при 0,15% додаванні різних олив. Дані табл. 3 підтверджують, що фізико-хімічні, діелектричні властивості і стійкість до теплового старіння поліетилену і його композицій з термостабілізаторами не знижуються при змішуванні з ПВБЕ та його сумішами з нафтовими і мінеральними оливами.

Таблиця 3

Властивості поліетилену високого тиску марки 10803-020, синтезованого з використанням оливи Risella-33

Олива	Час теплового старіння, год	Показник текучості розплаву ПТР, г/10хв.	Тангенс кута діелектричних втрат, ($\times 10^{-4}$)	Руйнівна напруга при розтягу, МПа	Границя текучості при розтягу, МПа	Відносне видовження при розриві, %
Syntheso-D201N	0 5,5	2,07 11,6	1,95 10,95	13,5 8,9	10,9 10,9	595 555
ПВБЕ	0 8	2,22 2,41	1,65 2,25	13,4 13,3	10,8 10,6	608 560
Risella-33+30% ПВБЕ	0 8	2,10 2,28	1,7 2,3	12,0 11,3	10,2 9,8	550 546
Risella-33+70% ПВБЕ	0 8	2,37 2,44	2,19 2,72	12,1 11,5	10,4 9,9	555 550
Risella-33	0 8	2,05 2,8	1,0 2,95	12,7 10,3	9,9 9,5	630 600

Висновки

В результаті досліджень встановлено, що введення 30-95% ПВБЕ в нафтові і мінеральні мастила одночасно збільшує їх в'язкість і покращує в'язкісно-температурні характеристики. Збільшення молекулярної маси ПВБЕ веде до підвищення антифрикційних властивостей суміші (70% Risella-33 + 30% ПВБЕ). ПВБЕ та його суміші з нафтовими та мінеральними оливами не знижують фізико-хімічні та діелектричні властивості поліетилену.

1. Синтетические смазочные материалы и жидкости.-М.: Химия, 1965.-С.33-35.
2. Блинов Г.В и др. Производство и повышение качества полиэтилена низкой плотности // Пластические массы.-1976.-№1.-С.66.
3. Патент Англии №1183186, кл. С 5 Е, опубл.1970.
4. Папок К.К. и др. Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям.-М.:Химия, 1975.-С.143.
5. Смазка для этиленовых компрессоров сверхвысокого давления: А.с. 1063105 СССР, МКИ С 10 М1/28 / Г.А. Сиренко, И.И. Новиков, В.П. Захаренко, А.М. Завойко и др. - №3263977; Заяв. 23.03.81; Опубл. 1983.-Бюл.№47.
6. Матвиевский Р.М. Температурный метод оценки предельной способности машинных масел. - М.: АН СССР.-1956.-С.5.
7. Виноградов Г.В., Подольский Ю.Я., Безбородько М.Д. Использование машин с точечным контактом тел трения для оценки износа металлов, противозносных и антифрикционных свойств смазочных материалов // Методы испытания на изнашивание.- М.: АН СССР, 1962.-С.3.
8. Сиренко Г.А., Смирнов А.С. Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения // Вопросы теории трения, износа и смазки.-Т.215.-Новочеркасск: Новочерк. политехн. ин-т, 1969.-С.38-42.
9. Гриневич Р.В., Цасюк В.В., Смирнов А.С. Специализированные машины трения // Применение синтетических материалов.- Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975.-С.33-36.
10. Матвиевский Р.М. Температурная стойкость граничных смазочных слоев и твердых смазочных покрытий при трении металлов и сплавов.-М.: Наука, 1971.-С.5.

Kuzyshyn O., Sirenko H., Zavoiko O. Polyvinylbutylene ether (PVBE) as the additive to the naphthene and mineral oils. The article is devoted to research of the antifriction properties of naphthene and mineral oils. Influence of the concentration and molecular mass of the PVBE on the antifriction properties of naphthene and mineral oils has been investigated. Tabl. 3, Litr. 10.

Оксана Сав'як

МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ РІПАКОВОЇ ОЛИВИ

Вступ

Мастильні матеріали на основі рослинних оливо – це матеріали майбутнього, оскільки переваги їх перед мастилами мінерального і синтетичного походження наявні. Це перш за все, екологічна доцільність (висока швидкість біорозкладу), а також, як показали дослідження [1,2], високі антифрикційні та протизношувальні властивості. В наш час, коли постала проблема вичерпаності мінеральних ресурсів, питання про використання рослинних оливо для технічних цілей стає все більш актуальним. Рослинні оливи є перспективними як самостійні мастильні матеріали, так і як дисперсійне середовище для композиційних рідких і пластичних мастил та рідких палив. За останні 10-15 років різко зросла зацікавленість науковців та споживачів практичним застосуванням рослинних оливо, продуктів і відходів їх переробки як базових мастил і присадок до мінеральних оливо.

Якщо розглянути економічну доцільність використання рослинних оливо в якості мастильних матеріалів, то висока вартість деяких з них не задовольняє цих вимог. Комплексний аналіз властивостей рослинних оливо як антифрикційних матеріалів виділяє ріпакову оливу і її хімічні модифікації як найбільш перспективні в тому числі за вартісним показником [3]. Окрім того, високий вміст ерукової кислоти в деяких сортах ріпакової оливи робить майже неможливим її використання в харчових цілях. Починаючи з 1987 року використання ріпакової оливи зростає на ≈ 300 тис. т на рік, а її кількість для технічних цілей зросла від 4 до 12%. При отриманні ріпакової оливи ≈ 1000 - 1200 л/га можна очікувати у найближчі 20-30 років заміни ≈ 40 -50% нафтових оливо на продукти з ріпакової оливи.

Для покращення антифрикційних властивостей ріпакової оливи застосовують різні методи її модифікації. Нами для дослідження взята модифікована мастильна композиція [4] на основі осіреної ріпакової оливи та проведений структурний аналіз на основі ІЧ-спектроскопії.

Експериментальна частина

Авторами [5] запропонований простий метод хімічної модифікації ріпакової оливи, в основі якої лежить процес сульфидування її при нагріванні до 205 - 215 °С. За модифікованим методом [5] композицію РОС-6-БФ готували наступним чином: у ріпаковій оліві розчиняли при 60 - 70 °С $0,2$ г дифенілтіомочевини (ДФТМ) як каталітичної добавки, вносили мілко дисперсну сірку і нагрівали при перемішуванні до 195 - 200 °С. Потім через $0,5$ год. повільного охолодження повторювали 3 цикли нагрівання до 195 - 200 °С і витримки при цій температурі на протязі 10 хв. Охолоджували суміш і продували через неї азот.

Для дослідження взято ріпакова олива вихідна та хімічно-модифікована з вмістом 3,5 % та 6% S, ріпакова олива з 3,5% S, що відпрацьована на чотирикульовій машині тертя.

ІЧ-спектри зняті на спектрометрі VECTOR-22 фірми "BRUCER" в діапазоні частот 450-4500 cm^{-1} (пігулка KBr), розшифровка спектрів виконана за [6-8].

Результати та обговорення

В ІЧ-спектрі вихідної ріпакової оливи (виробництво фірми "Барва", м. Івано-Франківськ, 2003 р.).

Слабка смуга поглинання в області 3469 cm^{-1} вказує на можливий внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, а інтенсивні смуги в області 3008, 2925, 2854 cm^{-1} підтверджують наявність сильних внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, навіть присутність хелатних утворень (слабка смуга в області 1654 cm^{-1} знову вказує на утворення хелатних сполук та водневих зв'язків). Смуга поглинання в області 1746 cm^{-1} вказує на присутність нормальних насичених складних ефірів, можливо α -дикетоноефірів, смуга в області 1712 cm^{-1} вказує на наявність насичених аліфатичних кислот (насичених одноосновних жирних кислот, що не містять електрофільних замісників, з розгалуженими ланцюгами).

Смуги в області "відбитків пальців" характерні для деформаційних коливань COO^- (1466 с , 1419, 1378 cm^{-1}) підтверджують наявність складних ефірів (1165, 1120, 1098 cm^{-1}) та відповідають деформаційним коливанням C-H (723 , 620 , 463 cm^{-1}).

Смуга в області 1241 cm^{-1} , можливо вказує на утворення епоксигрупи, це б вказувало на початок процесу окислення ріпакової оливи, проте ця смуга середньої інтенсивності, а підтверджен цих даних в інших частинах спектру не знайдено.

В ІЧ-спектрі осірненої ріпакової оливи (3,5% S), як і у вихідній ріпаковій оливі, знайдено смуги поглинання в області 3469, 2926, 2854, 2681 cm^{-1} – отже присутні сильні внутрішньомолекулярні водневі зв'язки.

В області 1846 та 1777 cm^{-1} смуги поглинання вказують на наявність ароматичних кілець.

Смуга в області 1745 cm^{-1} вказує на наявність нормальних насичених складників ефірів. В області "відбитків пальців" знаходимо деформаційні коливання груп COO^- – слабка смуга 1237 cm^{-1} вказує на похідні тіомочевини, смуги поглинання області 1165¹, 1120 cm^{-1} підтверджують наявність складних ефірів. Смуга в області 967 cm^{-1} вказує також на присутність ароматичного кільця. Слід звернути увагу на дуже слабкі смуги поглинання в області 620 та 584 cm^{-1} , які характерні для вторинних зв'язків S-C.

ІЧ- спектр осірненої ріпакової оливи зі вмістом 6% S подібний до спектру ріпакової оливи з 3,5% S, проте в деяких областях спектру спостерігається зміщення. Смуги поглинання в області 3469, 2927, 2854 cm^{-1} - вказують на наявність сильних внутрішньомолекулярних зв'язків.

На відміну від спектру ріпакової оливи з 3,5% S для спектру ріпакової оливи з 6,0 % S в області 1844 та 1744 cm^{-1} смуг поглинання не спостерігається. Смуга поглинання в області 1748 cm^{-1} вказує на насичені складні ефіри – ця смуга зміщена порівняно з попереднім спектром. Слабка смуга в області 1586 cm^{-1} вказує на присутність ароматичного кільця, цей факт підтверджує смуга 967 cm^{-1} . Смуги в області 1465, 1417, 1377- відповідають деформаційним коливанням групи COO^- .

Характерною є смуга в області 3469 cm^{-1} , що вказують на присутність похідних тіомочевини – вона є більш інтенсивною, ніж для ріпакової оливи +3,5%S. Смуги в області 1164 та 1120 cm^{-1} , вказують на наявність складних ефірів. Вторинні зв'язки C-S підтверджують смуги в області 620 - 584 cm^{-1} (дуже слабкі).

Після проведення випробувань на чотирикульовій машині тертя (кульки діаметром 12,7 мм із сталі ШХ-15, твердістю HRC 62-65), було знято спектрограму з осірненої ріпакової оливи з вмістом 3,5 %S. Спектр показав невелике зміщення смуг поглинання. Це пояснюється як стійкістю осірненої ріпакової оливи, так і недовготривалим дослідженням, оскільки збільшення тривалості випробування можливо більше впливає на зміну структури мастильного матеріалу.

Висновки

Дослідженням встановлено структурний склад ріпакової оливи за допомогою ІЧ- спектроскопії. Підтверджено наявність атомів сірки в кислотних залишках осірнених ріпакових оливах, а отже і ефективність сульфидування, як методу модифікації ріпакової оливи. Знайдено залишки каталізатора в осірнених ріпакових оливах. Підтверджено вплив тривалості випробувань на ЧКМТ на зміну структури мастил.

1. Фукс І.Г., Евдокимов А. Ю., Джомалов А. И., Лунса А. Растительные масла и животные жиры – сырье для приготовления товарных смазочных материалов // Химия и технология топлив и масел. -1992., №4. – С. 34-39.
2. Крачун А.Т., Морарь В.Е., Крачун С.В. Исследование смазочных свойств некоторых растительных масел // Трение и износ. – 1990., Том 11, №5.– С. 929-932.
3. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л. Рослинні оливи як альтернативні мастильні матеріали і присадки // Вісник Прикарпатського університету.-2002.- №3.-С.117-142.
4. Мастильна композиція: Пат. 21510А (Україна), МКІ С10 М 5/07/ Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерській (Україна). – Оф. Бюл. "Промислова власність", 1998. – № 2.– 2 с.

5. Кириченко Л.М., Сіренко Г.О., Кириченко В.І. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи. // Бюлетень тов-ва ім.М. Міхновського.– 2001.– С. 25-47.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.-М.: Изд-во ин. лит., 1963.-590с.
7. Литвин Б. Л., Романюк А. Л. Фізичні методи дослідження органічних речовин.-Івано-Франківськ: Типовіт, 2003.-117с.
8. Пентип Ю.А., Волков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.:Мир, 2003.-С. 200-310.

Savjak O. The lubricants on the basic of rape-oil. Lubricants on the basic of rape-oil are prospected. Therefore the creating of new lubricant materials on this basic is expedient. Investigation IR-spectrums of modern lubricants on the basic of rape-oil and IR-spectrums of these lubricants after test. Litr.8.

Лілія Караванович, Владислав Свідерський

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ З ДВОКОМПОНЕНТНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ

Вступ

Одними з найважливіших експлуатаційних характеристик полімерних матеріалів являються такі теплофізичні властивості, як теплопровідність та теплоємність. Знання цих характеристик дозволяють правильно вибрати галузі застосування та оптимальні температурні діапазони експлуатації виробів із полімерних матеріалів [1-2]. Тому метою дослідження являється вивчення теплофізичних властивостей композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) в залежності від температури і концентрації наповнювачів.

Експериментальна частина

Об'єктом дослідження були композиційні матеріали на основі полімерної матриці з порошку політетрафторетилену, наповненої високодисперсним порошком ароматичного полііміду ПІМ-69 та порошком вуглецевого волокна із тканини УТМ-8 (на основі гідратцелюлози з кінцевою температурою термообробки 850⁰С).

Композицію отримували шляхом 5 хвилинного змішування дроблених вуглецевих волокон з порошками полііміду та матричного матеріалу в дробарці МРП-1 при 7000 обертів на хвилину.

Вимірювання коефіцієнтів теплоємності і теплопровідності композиційних матеріалів проводили за допомогою вимірювача теплоємності ИТС-400 і вимірювача теплопровідності ИТЛ-400 в монотонному режимі нагрівання на зразках циліндричної форми діаметром $15 \pm 0,1$ мм і висотою $10 \pm 0,5$ мм для вимірювання теплоємності і діаметром $15 \pm 0,3$ мм і висотою $0,5 \pm 0,5$ мм для вимірювання теплопровідності в залежності від очікуваних значень. Плоскі поверхні зразків притиралися шліфувальним порошком на контрольній плиті до шорсткості $R_z = 0,63$. Число повторних дослідів дорівнювало 6. Таріровка проводилася на зразках із кварцевого скла. Вимірювання проводили в діапазоні температур 50–200⁰С згідно стандартної методики.

Результати та обговорення

Дані про залежність теплофізичних властивостей композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену, наповнених поліімідом ПМ-69 та вуглецевим волокном із тканини УТМ-8 від температури і концентрації наповнювачів наведені в табл. 1 і 2.

Таблиця 1

Результати дослідження питомої теплоємності зразків багатокомпонентного композиту на основі ПТФЕ

Назва речовини, °C	Питома теплоємність, кДж/кг К			
	ПТФЕ+10%ПІ+ 15% УТМ-8	ПТФЕ+5%ПІ+ 15% УТМ-8	ПТФЕ +15%ПІ+ +5% УТМ-8	ПТФЕ +8%ПІ+ +8% УТМ-8
50	0,846	0,913	1,243	1,191
75	1,041	1,031	0,968	1,037
100	1,177	1,147	1,058	1,171
125	1,319	1,233	1,154	1,223
150	1,499	1,435	1,359	1,337
175	1,765	1,592	1,479	1,487
200	1,462	1,404	0,879	1,321

При перевірці адекватності цих моделей виявилось, що залежність теплоємності C_p від температури T відповідає лінійній моделі $y = a + b \cdot x$ (для проміжку температур 50 – 175°C):

$$\text{ПТФЕ} + 5\% \text{ПІ} + 15\% \text{УТМ-8} \quad C_p = -0,84256 + 0,005363 \cdot T(\text{К}) \quad F_{\text{розр}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{пом}}^2} = 0,02;$$

$$\text{ПТФЕ} + 8\% \text{ПІ} + 8\% \text{УТМ-8} \quad C_p = 0,1691 + 0,00278 \cdot T(\text{К}) \quad F_{\text{розр}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{пом}}^2} = 0,362;$$

$$\text{ПТФЕ} + 10\% \text{ПІ} + 15\% \text{УТМ-8} \quad C_p = -1,4184 + 0,006986 \cdot T(\text{К}) \quad F_{\text{розр}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{пом}}^2} = 0,017;$$

$$\text{ПТФЕ} + 15\% \text{ПІ} + 5\% \text{УТМ-8} \quad C_p = 0,3613 + 0,00227 \cdot T(\text{К}) \quad F_{\text{розр}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{пом}}^2} = 0,606,$$

$F_{\text{розр}}$ – розрахункове значення критерія Фішера;

$S_{\text{ад}}^2$ – дисперсія адекватності;

$S_{\text{пом}}^2$ – дисперсія помилки.

Оскільки для лінійної моделі табличне значення критерія Фішера $F_{\text{табл.}} \{ \alpha = 0,05; f_{\text{ад}} = N - \lambda = 6 - 2 = 4; f_{\text{пом.}} = N - 1 = 6 - 1 = 5 \} = 5,19$, то $F_{\text{табл.}}$ більше $F_{\text{розр.}}$ і модель адекватна. Тут

α – рівень значущості;

f – число ступенів вільності;

N – кількість дослідів;

λ – кількість коефіцієнтів, що перевіряються на адекватність.

Таблиця 2

Теплопровідність матеріалів на основі ПТФЕ і полііміду

Назва речовини, t, °C	Питома теплопровідність, Вт/(м К)			
	ПТФЕ+10%ПІ+ +15% УТМ-8	ПТФЕ+5%ПІ+ +15% УТМ-8	ПТФЕ +15%ПІ+ +5% УТМ-8	ПТФЕ +8%ПІ+ +8% УТМ-8
50	0,405	0,423	0,483	0,403
75	0,455	0,446	0,388	0,4202
100	0,499	0,492	0,385	0,423
125	0,479	0,432	0,341	0,4089
150	0,445	0,491	0,359	0,438
175	0,342	0,582	0,345	0,383
200	0,274	0,647	0,2402	0,412

Співставляючи значення вибірових коефіцієнтів кореляції ($r_{\text{розр.1}} = 0,9927$; $r_{\text{розр.2}} = 0,843$; $r_{\text{розр.3}} = 0,993$; $r_{\text{розр.4}} = 0,718$) з табличним $r_{\text{кр.}} \{ \alpha = 0,005; f = N - 2 = 6 - 2 = 4 \} = 0,811$ можна сказати, оскільки $r_{\text{кр.}}$ менше $r_{\text{розр.}}$ (крім $r_{\text{розр.4}}$), то між даними властивостями є кореляційний зв'язок.

Залежність теплопровідності λ від температури T відповідає не лише моделі $y = a + b \cdot x$, але й адекватна моделі $y = a \cdot x^2 + b \cdot x + c$ (для проміжку температур 50 – 200°C):

$$\text{ПТФЕ} + 5\% \text{ПІ} + 15\% \text{УТМ-8} \quad \lambda_1 = -0,03453 + 0,001348 \cdot T(\text{К}) \quad F_{\text{розр}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{пом}}^2} = 0,293;$$

$$\lambda_1 = 1,0316 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 6,8485 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,5678 \quad F_{\text{розр}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{пом}}^2} = 0,263.$$

$$\text{ПТФЕ} + 8\% \text{ПІ} + 8\% \text{УТМ-8} \quad \lambda_2 = 0,4312 + 0,0000467 \cdot T(\text{К}) \quad F_{\text{розр}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{пом}}^2} = 1,17;$$

$$\lambda_2 = -3,742 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2,9313 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,1519 \quad F_{\text{розр}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{пом}}^2} = 1,278.$$

$$\text{ПТФЕ} + 10\% \text{ПІ} + 15\% \text{УТМ-8} \quad \lambda_3 = 0,7986 + 0,0009656 \cdot T(\text{К}) \quad F_{\text{розр}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{пом}}^2} = 0,701;$$

$$\lambda_3 = -2,1985 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1,651 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2,6195 \quad F_{\text{розр}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{пом}}^2} = 0,057.$$

$$\text{ПТФЕ} + 15\% \text{ПІ} + 5\% \text{УТМ-8} \quad \lambda_4 = 0,84005 + 0,0011987 \cdot T(\text{К}) \quad F_{\text{розр}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{пом}}^2} = 0,237;$$

$$\lambda_4 = -1,1049 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 3,1496 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0,6647 \quad F_{\text{розр}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{пом}}^2} = 0,3.$$

Оскільки для лінійної моделі $F_{\text{табл.}} \{ \alpha = 0,05; f_{\text{ад.}} = N - \lambda = 7 - 2 = 5; f_{\text{пом.}} = N - 1 = 7 - 1 = 6 \} = 4,51$, а для нелінійної моделі $F_{\text{табл.}} \{ \alpha = 0,05; f_{\text{ад.}} = N - \lambda = 7 - 3 = 4;$

$f_{\text{пом.}} = N - 1 = 7 - 1 = 6$ }, то $F_{\text{табл.}}$ більше $F_{\text{розр.}}$ і моделі адекватні, при цьому (судячи за $F_{\text{розр.}}$) нелінійна модель більш точно відповідає експериментальним даним.

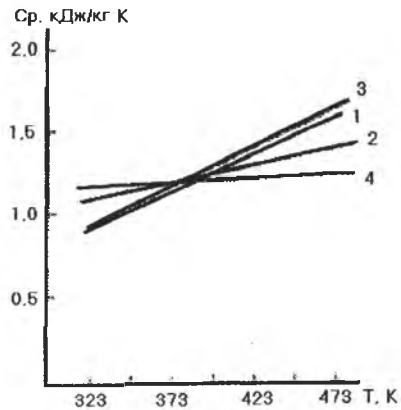


Рис. 1. Залежність теплоємності ПТФЕ від температури та концентрації наповнювачів: 1 – 5% ПІ + 15% вуглецевого волокна УТМ-8 ($T_k = 850^\circ\text{C}$); 2 – 8% ПІ + 8% УТМ-8; 3 – 10% ПІ + 15% УТМ-8; 4 – 15% ПІ + 5% УТМ-8

На рис. 1 і 2 приведено залежності теплоємності і теплопровідності цих матеріалів від температури. Як видно з рис. 1 теплоємність досліджуваних матеріалів із ростом температури зростає.

Із зростанням температури теплопровідність зменшується (рис.2, криві 1, 2, 4), крім матеріалу ПТФЕ+5% ПІ+15% УТМ-8 (рис.2, крива 3).

Враховуючи, що теплоємність композицій залежить від природи матриці і те, що похибка приладу складає $\sim 10\%$ можна зробити висновок, що із введенням різних наповнювачів особливих змін теплоємності не спостерігається.

Аналіз отриманих результатів показав, що коефіцієнт теплопровідності із зростанням температури практично не змінюється.

Висновки

Таким чином, приведено нові співвідношення залежностей теплоємності і коефіцієнта теплопровідності від температури і концентрації для композиційних матеріалів на основі ПТФЕ (фторлон-4), полііміду ПМ-69 та наповнювачів. Встановлено, що теплоємність досліджуваних полімерних матеріалів зростає із зростанням температури, а коефіцієнт теплопровідності – зменшується.

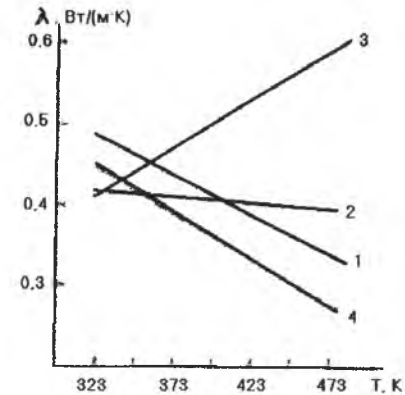


Рис. 2. Залежність теплопровідності ПТФЕ від температури та концентрації наповнювачів:

- 1 – 10% ПІ + 15% вуглецевого волокна УТМ-8 ($T_k = 850^\circ\text{C}$);
- 2 – 8% ПІ + 8% УТМ-8; 3 – 5% ПІ + 15% УТМ-8;
- 4 – 15% ПІ + 5% УТМ-8

1. Караванович Л. В. Дослідження теплофізичних властивостей композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену з різними наповнювачами // Тези допов. Четвертій Всеукр. наукової конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". – м. Київ, 21–22 травня 2003 р. – К.: Київ. нац. ун-т ім. Т. Г. Шевченка, 2003. – С. 26.
2. Караванович Л. В. Дослідження теплофізичних властивостей композиційних полімерних матеріалів // Тези допов. V Української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук. – м. Київ, 20–21 травня 2003р. – К.: Нану, 2003. – С. 127.

Karavanovych L. V., Svidersky V. P. Thermophysical properties of polytetrafluoroethylene with twocomponents filler. This article contains experimental investigation of thermophysical properties of composite polymeric materials. The regularities of heat-capacity and heat-conduction of composite materials on the basis of polytetrafluoroethylene, based on dependency upon temperature and concentration of ingredients of a filler were discovered. Tabl. 2, Fig. 2, Litr. 2.

ПОВЗУЧИСТЬ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ ПРИ ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ І ПОСТІЙНИХ НАВАНТАЖЕННЯХ

Вступ

Композиційні матеріали, які отримані за хемо-механо-активаційною технологією [1], армовані карбоновими і високомодульними волокнами і дисперсними наповнювачами набувають все більшого використання для створення деталей і вузлів машин і апаратури з високими вимогами щодо механічної міцності, антифрикційних властивостей та ін. Вони можуть бути застосовані у парі з титаном, сталями та стопами у рухомих і нерухомих ущільненнях рідинних хроматографів, ущільнювальних елементах реакторів, насосів хімічних виробництв [2].

Мета роботи полягала в тому, щоби дослідити повзучість композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену при підвищених температурах і постійних навантаженнях, а також вплив ступеня попередньої деформації на деформацію цих матеріалів.

Методика експерименту

Перед випробуванням на повзучість визначали миттєвий модуль пружності E , межу короткочасної міцності σ_r та граничну деформацію ϵ_r . Дослідження проводили при постійних температурі та відносній вологості матеріалу ϕ .

Зразки виготовляли з політетрафторетилену (ПТФЕ), наповненого 20% низькомодульного вуглецевого волокна (НВВ) (матеріал I), 10% НВВ+10% термообробленого коксу (матеріал II) та 20% коксу (матеріал III).

Зразки досліджуваних матеріалів діаметром 3 мм і висотою 6 мм (довжину зразка l_0 і діаметр вимірювали з точністю до 0,01 мм) встановлювали у вимірювальні комірки установки для визначення повзучості полімерних матеріалів, виконаної на базі установки FWVR 32/78. В конструкції установки передбачено термостатування зразків при $t = \text{const}$ в інтервалі 50...250°C протягом 60 хв. Для вимірювання деформації застосовувалися індикаторні тензometri з ціною поділки 2 мкм і межею вимірювання 2мм. Зразки калібрували, піддаючи їх короткочасному п'ятикратному навантаженню при навантаженнях до 5% межі короткочасної міцності при $t = 20^\circ\text{C}$. Зі всієї серії зразків вибирали три, що мали максимальну площу контакту з індентором.

Після тренування зразки навантажували до заданої величини статичного напруження. Тривалість навантаження не перевищувала 5с. Момент повного навантаження досліджуваного зразка приймали за початок відліку повзучості ($t=0$). Статичну напругу приймали в інтервалі 0,1...0,5 межі короткочасної

міцності з приблизною градацією $\Delta\sigma = 0,1$. Деформації реєстрували через 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 30; 60 хв. та 3; 10; 30; 60; 100 і т.д. годин.

Відносні деформації розраховували за формулою:

$$\epsilon_r = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Деформації повзучості знаходили за формулою:

$$\epsilon_{II}(\tau) = \epsilon(\tau) - \epsilon_0, \quad (2)$$

де $\epsilon_0 = \frac{\sigma_k}{E}$, де σ_k - контактна напруга.

Після проведення випробування на повзучість зразки розвантажували і досліджували повзучість при розвантаженні. Швидкість розвантаження підтримували сталою для всієї серії випробувань. Тривалість випробувань на повзучість при розвантаженні $\tau_{zb} \geq 5\tau_{пр}$, де $\tau_{пр}$ - тривалість випробувань при навантаженні.

Побудувавши залежність $\epsilon_{(t)} = f(\tau)$, визначали величину пружної, в'язкопружної та залишкової деформації.

Результати дослідження та обговорення

Результати дослідження залежності сумарної, пружної, в'язкопружної і залишкової деформацій від температури показані на рис.1.

Пружна деформація (ϵ_y), обумовлена змінами міжмолекулярних відстаней, матеріалів I, II, III та матеріалу на основі ПТФЕ+20% дисперсного колоїдного графіту С-1 при температурі 50°C має близькі значення. Зі збільшенням температури пружна деформація зростає за лінійним законом, особливо для матеріалу III (рис.1б). Мінімальна пружна деформація властива матеріалу II, який містить і дисперсний, і волокнистий наповнювачі. Пружна деформація однозначно пов'язана лінійним законом з напруженнями. Вона не залежить від передісторії процесу і є адитивною складовою сумарної деформації.

Відомо, що в'язкопружна деформація (ϵ_{vy}) практично повністю релаксує після розвантаження, але на відміну від пружної з плином часу, який суттєво залежить від температури. Нагрівання значно прискорює релаксацію деформацій. В процесі розвантаження залежність між напруженнями і деформаціями тим більше відхиляється від лінійної, чим менша швидкість розвантаження. Величина в'язкопружної деформації і її частка в сумарній суттєво залежить від температури.

Рівноважна в'язкопружна деформація, яка спостерігається при температурі склування і вище неї, лінійно пов'язана з напруженням. Коефіцієнт пропорційності цієї лінійної залежності - рівноважний модуль в'язкопружності - лінійно зростає з температурою. Результати показали, що ϵ_{vy} матеріалу III при 50°C більша, ніж матеріалу I та зі збільшенням температури при лінійному зростанні ϵ_{vy} ця різниця стає все більш суттєвою, що обумовлене впливом пружних властивостей волокнистого наповнювача (рис.1в).

Залишкова деформація ($\epsilon_{\text{зал}}$), яка є результатом незворотного перегрупування частинок, не змінюється при нагріванні. В процесі повзучості, при постійному напруженні, з плином часу встановлюється швидкість деформації, яка близька до сталої і збільшується зі збільшенням температури (рис.1г). незалежно від режиму навантаження швидкість залишкової деформації є однозначною функцією напруження і температури. Залежність швидкості залишкової деформації від напруження, а також, як відомо, і від температури для металів досить сильна, близька до експоненціальної. Слід відзначити, що наявність волокнистого і комбінованого (волокнистий + дисперсний) наповнювачів у складі композиційних матеріалів на основі ПТФЕ показує близькі значення залишкової деформації (рис.1г).

Сумарна деформація полімерних матеріалів в значній мірі залежить від температури, при чому ця залежність в дослідженому діапазоні температур 50...150⁰С має лінійний характер. Таким чином, дослідження полімерних матеріалів показали, що найменшу повзучість мають матеріали I і II (рис.1).

Досліджено повзучість антифрикційних матеріалів на основі ПТФЕ і дисперсного (графіт С-1) або волокнистого (карбонове волокно з тканини УТМ-8) наповнювачів, підданих попередній деформації стиснення. Ступінь стиснення (ϵ) дорівнює 40%, вибраний на основі дослідження теплофізичних властивостей антифрикційних матеріалів, підданих деформації стиснення різного ступеня. Результати досліджень показали, що для деформованих матеріалів в напрямку, який співпадає з зусиллям стиснення, пружна (ϵ_y) і в'язкопружна ($\epsilon_{\text{вп}}$) деформації зростають, а залишкова ($\epsilon_{\text{зал}}$) зменшується. При чому для матеріалу на основі ПТФЕ і графіту С-1 (20% мас.) залишкова деформація зменшується в 1,3 рази, а для матеріалу I – в 1,1-1,6 рази (табл. 1). Зі збільшенням ступеня деформації до порогового ($\epsilon_c = 40\%$) ефект зменшення повзучості матеріалу I проявляється сильніше.

Таким чином, з метою пониження повзучості матеріалів в заданому напрямі необхідно піддавати їх деформації стиснення ($\epsilon_c = 40\%$). Перевагу з досліджених деформованих антифрикційних полімерних матеріалів на основі ПТФЕ слід надати матеріалу I (наповненому 20% низькомодульного карбонового волокна (НВВ)).

Висновки

1. На основі теплофізичних досліджень полімерних матеріалів встановлений пороговий ступінь деформації, необхідний для попереднього механічного деформування матеріалів з метою підвищення їх опору в потрібному напрямку.

2. Встановлено, що для матеріалу I, підданого попередньому механічному деформуванню ($\epsilon_c = 40\%$) в напрямку, який співпадає із зусиллям стиснення, залишкова деформація зменшується в 1,5 рази.

3. Встановлено, що мінімальну повзучість в дослідженому діапазоні температур і навантажень має матеріал II (на основі ПТФЕ, наповненого 10% НВВ+10% термообробленого коксу).

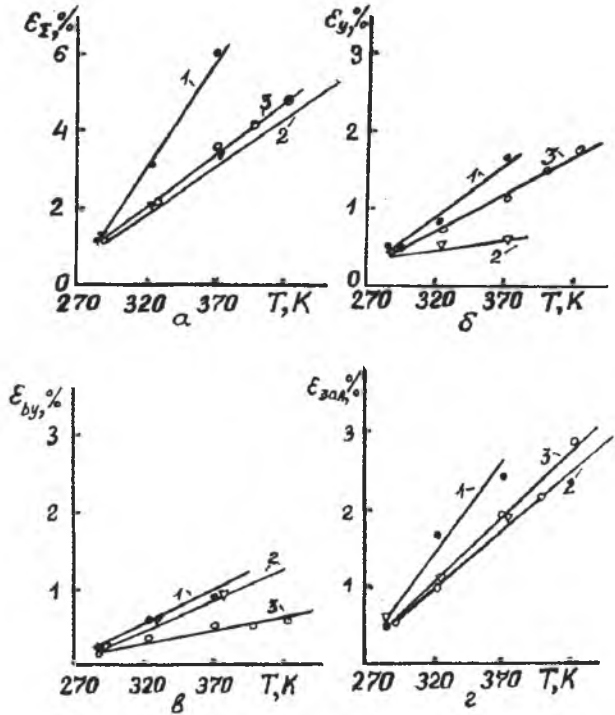


Рис. 1. Залежність сумарної (а), пружної (б), в'язкопружної (в) і залишкової (г) деформацій від температури для матеріалів : 1 – III, 2-II, 3 -I

Таблиця 1
Вплив ступеня попередньої деформації на деформацію матеріалів на основі ПТФЕ і карбонових наповнювачів

Матеріал	Ступінь попередньої деформації	Напрямок деформації відносно напрямку попередньої деформації	Деформація при 373 К, %			
			ϵ_y	$\epsilon_{\text{вп}}$	$\epsilon_{\text{зал}}$	ϵ_{Σ}
ПТФЕ+20% графіту С-1	0	-	1,28	0,81	2,63	4,72
	20	Паралельно	2,45	1,81	2,04	6,30
	20	Перпендикулярно	1,05	1,01	10,58	12,64
ПТФЕ+20% карбонового волокна	0	-	1,51	0,84	1,97	4,32
	30	Паралельно	2,35	1,73	1,75	5,83
	30	Перпендикулярно	1,34	0,94	8,12	10,40
	40	Паралельно	2,46	1,96	1,20	5,62

1. 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 матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, 1997.- 431с
2. Мідак Л. Антифрикційні властивості титану та його сплавів// Вісник Прикарпат. ун-ту. Сер. Хімія.- Вип. II.- К.: Укр. видавн. спілка, 2002.- С. 97-114.

Midak L., Sirenko H., Svidersky V. The creeping of composite materials based on polytetrafluorethylene in conditions of increased temperatures and constant loadings. This article is devoted to research into elastic, viscous-elastic, remains and summary deformations of composite materials, which are based on polytetrafluorethylene in conditions of increased temperatures and constant loadings. The influence of the degree of previous deformation on deformation of composite materials is researched. Tabl. 1, Fig. 1, Litr. 2.

Ольга Федоришин

ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОКОМІЦНОГО ВОЛОКНА ЛУ-2, ОТРИМАНОГО ЗА ХМА-ТЕХНОЛОГІЄЮ, МАС-СПЕКТРАЛЬНИМ МЕТОДОМ

Вступ

Створення композиційних матеріалів на основі вуглецевих волокон та полімерів за хемо-механо-активаційною - технологією (ХМА-технологією) [1] вимагає проведення низки операцій із волокнами: просочування антипіренами, відпалення при 723 – 3473 К, видалення поверхневих проміжних сполук, хемо-механічної активації поверхні волокон дробленням у ножових дробарках, дисмембраторах або дезінтеграторах при надвисоких швидкостях руху робочих органів (порядку 5000 – 25000 обертів за хвилину) та додаткове дроблення в кульових млинках тощо.

За даними роботи [2, 3] активна поверхня графіту складає ~ 3,7 % від загальної. Відповідно, відкривається можливість збільшення активної поверхні графітових матеріалів при подрібненні їх у пристроях із високими обертовими робочими органами. Тому, дослідження впливу інтенсивного механічного руйнування, якому піддаються вихідні матеріали, на стан та активність поверхні наповнювача представляє науковий інтерес.

Експериментальна частина

Досліджували мас-спектральним методом газовиділення із високоміцного графітованого волокна, отриманого зі стрічки ЛУ-2, із температурою кінцевої термообробки в азоті 2400⁰С, на основі поліакрилонігрільного волокна (ПАН-волокна). Вихідні волокна додатково піддавали інтенсивному механічному руйнуванню у кульовому млинку (КМ) протягом 60 год. Робоча частина камери кульового млинка була виконана з термообробленої сталі 45 (HRC 45-48) діаметром 65 мм і висотою 25 мм; кількість кульок зі сталі ШХ-15 (HRC 60) діаметром 12,7 ± 0,05 мм дорівнювало 35; число обертів 20 - 30 за хвилину; газове середовище - вологе повітря.

Волокно тканини ЛУ-2 мало діаметр $d_B = 6$ мкм та відповідні показники відносного подовження при розриві $\epsilon = 0,8$ %, міцності при розтягуванні $\sigma_B = 2,25 \pm 0,25$ ГПа, модуля пружності $E_B = 240 \pm 40$ ГПа.

Мас-спектральний аналіз волокон здійснювали на модифікованому спектрометрі МХ-7301, зі спеціально розробленою вакуум-комутаційною системою напуску газів [4]. Спектрометр мав такі параметри: максимальний робочий тиск в області джерел іонів 10^{-12} Па; діапазон змін за масовими числами 1 - 400; здатність до розв'язання на рівні 50 % від інтенсивності ліній мас-спектра 1 а.о.м. Реєстрація й обробка мас-спектрів проводилася з використанням системи обробки даних Д-50 на базі ЕОМ „Нова 2110”.

Результати представляли в системах координат $J/J_0 - m/e$ та $J/J_{\max} - m/e$, де J/J_0 – інтенсивність поліізотопного піку молекулярних іонів, в. о.; J/J_{\max} – інтенсивність піку молекулярних іонів відносно максимального, %; J_{\max} – найбільший пік при заданій температурі; m/e – масове число.

За допомогою форвакуумного та іонного насосів та прогріву до 1073 -1273 К у камері для аналізу досягали вакууму: при відсутності натікання газів $1 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст., та при натіканні – $2,2 \cdot 10^{-9}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. при 373 - 1073 К.

Дослідження проводили при температурі 473, 573 та 773 К і наважці 4 та 8,4 мг.

Результати та обговорення

Мас-спектральний аналіз. На мас-спектрах вихідного волокна виявлено такий набір масових чисел: 1, 2, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 27, 28, 32, 40, 41, 42, 43, 44, найбільш інтенсивні серед яких 1, 2, 17, 18, 28, 44, а для волокна, яке піддали операції помелу в КМ: 1, 2, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 27, 28, 29, 30, 32, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, найбільш інтенсивні серед яких 2, 16, 18, 28, 29, 30, 40, 42, 43, 44, 45, 57, 58 (рис.1).

При температурі 573 – 773 К спостерігались піки 23, 24, 25, 26, 59, 79, слабкої інтенсивності для волокон, підданих механічному руйнуванню, та 26 слабкої інтенсивності для вихідних волокон. Віднесення масових чисел молекулярних іонів здійснено за [5 - 12] і представлено в табл. 1.

Дослідження мас-спектру графітованого волокна ЛУ-2 показало, що операція помелу у КМ збільшує інтенсивність всіх піків. Найбільше вона впливає на інтенсивність лінії спектру, що відповідає масовому числу 29 для температури 773 К (рис. 1, б). Також значно розширився діапазон масових чисел представлених на мас-спектрах волокна підданого механічному руйнуванню. Це пояснюється тим, що інтенсивне подрібнення призводить до взаємодії поверхневих груп волокна з киснем та іншими газами повітря й утворення на поверхні кисневих та інших сполук. Таким чином, значно підвищується активність поверхні графітованого волокна, що у свою чергу позначається на загальному вигляді мас-спектрограм.

Крім того, підвищення температури аналізу від 473 до 773 К веде до збільшення інтенсивності ліній спектру: 12, 14, 17, 18, 27, 28, 44 для вихідного волокна ЛУ-2 та практично всіх ліній спектру волокна, яке помелене у КМ.

Результати розподілу інтенсивностей піків відносно максимального представлені на рис. 2. Бачимо, що для вихідних волокон (рис. 2, а, б) зі збільшенням температури експозиції від 473 до 773 К поступово зростають інтенсивності ліній спектру 44 (від 15 до 45 %), 28 (від 70 до 100 %), та зменшуються інтенсивності ліній 1 (від 40 до 12,5 %), 2 (від 50 до 18 %) і 18 (від 100 до 90 %). При цьому залишаються практично незмінними закономірності у розподілі інтенсивностей решти ліній мас-спектру та їх розподіл у цілому.

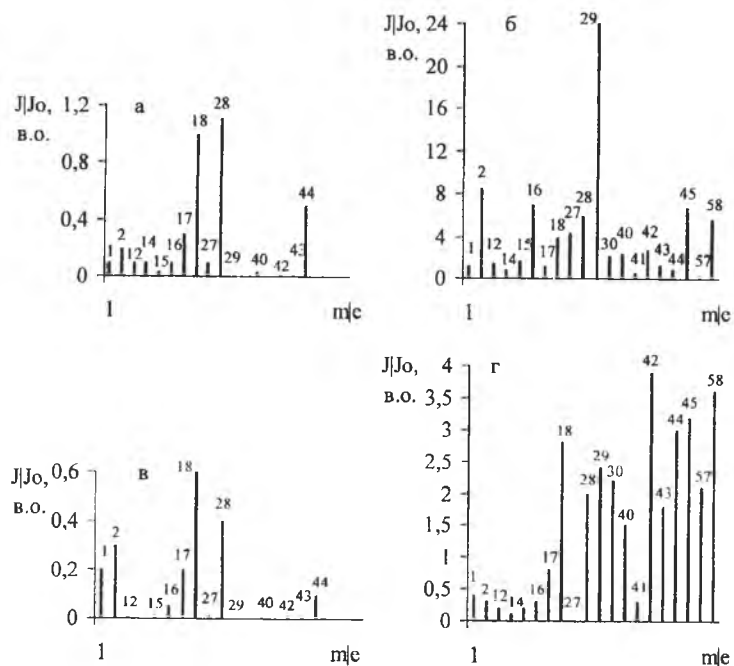


Рис. 1. Мас-спектр вихідного (а, в) і після дроблення (б, г) волокна ЛУ-2 при температурах випробувань 773 К (а, б) та 473 К (в, г).

Таблиця 1

Віднесення масових чисел молекулярних іонів

Масові числа	Віднесення	Масові числа	Віднесення
1	H	39	(C₂O), (CO₂)
2	H₂	40	(C₃H₄), (C₂O), (CO₂)
12	C	42	((CH₂)₃), (CO₂), ((C₂(H₂O))), (C₂(OH))
14	C, (CH₂), N	43	(CO₂), (C₃H₇)
15	(CH₃), C, (CH₄)	44	(CO₂)
16	(CH₄), O	45	(CO₂), (CO₂H)
17	(H₂O), (OH), (CH₄), O	51	(C₄H₃)
18	(H₂O)	52	((CH)₄)
25	(C₂H)	53	(C₄H₅)
26	((CH)₂), (CO)	54	(C₄H₆)
27	(CO), (N₂), (C₂H₃)	55	(C₄H₇)
28	(CO), (N₂), ((CH₂)₂)	56	((CO)₂), (C₄H₈), (C₃H₄O)
29	(CO), (N₂), ((CH₂)₂), (C(OH))	57	(C₄H₉)
30	(CO), ((CH₂)₂), (C₂H₆)	58	(C₄H₁₀), (C(OH))₂
32	(O₂)	59	(C₄H₁₀), (C₂O₂H₃), (C(H₂O))₂, (C₃H₇O)
38	(C₃H₂)	79	((C₂O)₂)

Для додатково оброблених у КМ волокон, окрім піків, що відповідають масовим числам 1, 12, 14, 15, 38, 39, 41, 51, 52, 53, 54, 55 (із відносно незначною інтенсивністю), зі зміною температури не спостерігається загальних закономірностей у розподілі інтенсивностей піків відносно максимального. При температурі 473 К пік 42 має максимальне значення (100 %) яке різко знижується при досягненні 773 К (28 %). Натомість пік 29, який при 473 К становить 61 % стає максимальним при 773 К (100 %). Також при збільшенні температури від 473 до 773 К зростають інтенсивності ліній спектру: 2, 16, 27, а інтенсивності ліній: 17, 18, 28, 30, 40, 43, 44, 45, 57, 58 – знижуються. Це вказує на те, що на поверхні адсорбуються продукти розпаду каталізаторів графітації і самого вуглецевого матеріалу та інших сполук, що утворюються під час процесу відпалення і графітації. При термічному мас-спектральному аналізі кисневі поверхневі комплекси розкладаються і перетворюються в кінцеві продукти як на поверхні, так і в об'ємі. При збільшенні температури ці процеси проходять інтенсивніше.

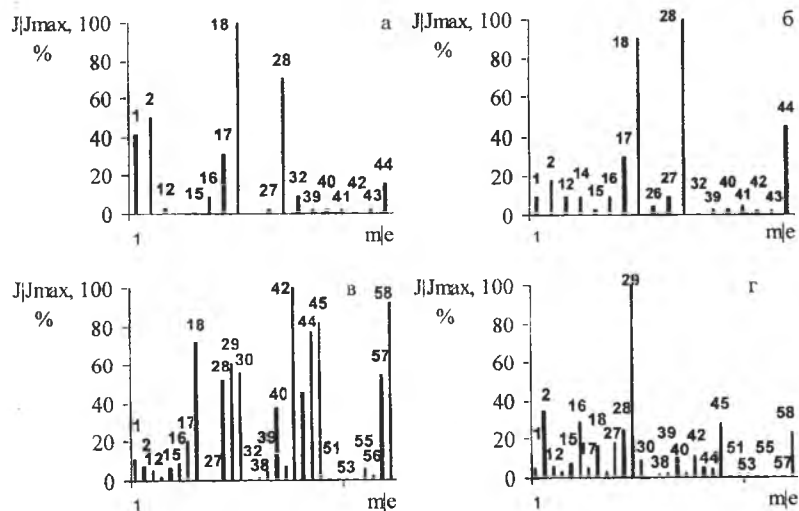


Рис. 2. Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку в мас-спектрі вихідного волокна (а, б) і волокна після помелу в КМ (в, г) при температурі 473 К (а, в) і 773 К (б, г); наважка 8,4 мг (а, б), та 4 мг (в, г).

Висновки

Застосування ХМА-технології значно підвищує активність поверхні графітованого волокна, що відбивається на мас-спектрограмах: збільшуються інтенсивності всіх піків, значно розширюється діапазон масових чисел представлених на мас-спектрах волокна підданого механічному руйнуванню.

Крім того підвищення температури аналізу від 473 до 773 К веде до збільшення інтенсивності деяких ліній спектру для вихідного волокна ЛУ-2, та практично всіх ліній спектру волокна, яке помелене у КМ.

Закономірності у розподілі інтенсивностей піків мас-спектру відносно максимального залишаються сталими для вихідного волокна, але для волокна, що піддане операції помелу, такі закономірності відсутні.

1. Сіренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон. – Дис...докт. техн. н., 1997. – 538 с.
2. Walker P.L., Sasaki Y. Carbon, 1966. - Vol.4. - P. 536-542.
3. Химические и физические свойства углерода. / Под ред. Ф. Уокера. - М.: Мир, 1969. - 370 с.
4. Федорин О. Мас-спектральний метод дослідження вуглецевих волокон і карбопластиків, отриманих за ХМА-технологією. // Вісник Прикарпат. ун-ту ім. В. Стефаника. Серія «Хімія». - К.: Укр. видав. спілка, 2002. - Вип. II. - С. 64-69.
5. Трение и износ в вакууме / И.В. Крагельский, И.М. Любарский, А.А. Гусляков и др. - М.: Машиностроение, 1973. – 216 с.
6. Флом Д.Г., Халтнер А.Д., Гаулин К.А. Трение и раскалывание ламеллярных тел в глубоком вакууме // Новое о смазочных материалах. - М.: Химия, 1967. - С. 201-222.
7. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. - М.: Химия, 1980. – 280 с.
8. Chark T.J., Woodley R.E., De Halas D.R. Gas-Graphite Systems // Harford Laboratories General Electric Company. - 1972. - №14. - P. 83-108.
9. Shapiro J. Oxidative characteristics of carbon fibers and graphites // 10-th Biennial Conf. Carbon Amer. Carbon Comm. And Lehigh Univ. Bechlenem, Pa. - 1971. - P. 83-84.
10. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. – М.: Металлургия, 1972. – 255 с.
11. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. – М.: Мир, 1965. – 256 с.
12. Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. – М.: Мир, 1969. – 368 с.

Fedorishin O. Research high tensile fibers LU-2 obtained by ChMA-technology by mass-spectroscopy method. Mass-spectral characteristics of carbon fibers are studied on mass-spectrometer MX-7301. Mass-spectrograms were used for identification of chemical transformation in film on surface of carbon fibers. It is shown how such influence a mechanical processing on intensity of the characteristic points and on the distribution of the intensities in the mass-spectrum.

Наталія Пелехан, Ростислав Хома, Ярослава Яковина

ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ НОСІВ КАТАЛІЗАТОРІВ ПРОЦЕСУ ОКИСЛЮВАЛЬНОГО ХЛОРУВАННЯ ЕТИЛЕНУ У ВИРОБНИЦТВІ ВІНІЛХЛОРИДУ

Вступ

Основні виробники вінілхлориду – важливого мономера для одержання полівінілхлоридної смоли практично цілком відмовились від технологій, які базувались на використанні ацетилену, взявши за основу етилен.

Звичайно, зменшення ризику, пов'язаного з вибухо- і пожежонебезпечністю ацетилену є важливим, але немало роль відіграють і економічні фактори оскільки етилен практично втричі дешевший від ацетилену.

Процес виробництва вінілхлориду через піроліз дихлоретану, одержуваного шляхом хлорування етилену, має той суттєвий недолік, що побічно утворюється значна кількість хлористого водню.

На перший погляд проблема легко вирішується шляхом абсорбції хлороводню водою з одержанням соляної кислоти. Однак така кислота має обмежене застосування, оскільки забруднена хлорорганічними сполуками, а концентрація її складас практично 27-28%. Більш раціональним шляхом є використання хлористого водню для одержання додаткової кількості дихлоретану методом окисного хлорування етилену. При цьому вдається залучити весь хлор в баланс виробництва. Цей технологічний процес відпрацьований, але каталізатор у вигляді хлориду міді на мікросферичному – оксиді алюмінію виключно імпортується.

Метою даного дослідження є пошук можливої заміни імпортного каталізатора у процесі виробництва.

Експериментальна частина

Досліджено три типи мікросферичних носіїв каталізатора. Враховуючи наявність в Калуші виробництва дисперсного аморфного диоксиду кремнію, був синтезований алюмокремнезем нашаруванням на поверхні матриці SiO_2 покриття з Al_2O_3 шляхом полум'яного гідролізу парів AlCl_3 .

На основі цієї технології було синтезовано також чистий оксид алюмінію гідролізом парів сублімованого хлориду алюмінію у воднево – повітряному полум'ї при температурі 700-800⁰С. Величина питомої поверхні 50-120м²/г. Розмір частинок в межах 40-80мкм. Режим роботи установки підібрано так,

щоб одержати можливо однорідні продукти з максимальним розміром частинок.

Мікросферичне активоване вугілля одержують по спеціальній технології шляхом карбонізації гранул сополімера стиролу з дивінілбензолом (полісорб 40/60).

Схема лабораторної установки (рис. 1) передбачає можливість активації одержаних частинок вугілля водяною парою при температурах до 950⁰С включно.

В нижню частину реактора (1) з високохромистої сталі через змійовики-перегрівачі (2, 3) тангенціально вводять азот і пару.

Система реактора розміщена в печі, футерованій вогнетривким матеріалом і обігривається двома кільцевими пальниками (4). Газоподібні продукти, що утворюються у процесі карбонізації і активування, через допалюючий пристрій (8) викидаються в атмосферу. Мікросферичний вуглецевий сорбент після охолодження через конічний затвор вигружають в ємність (5). Температуру в реакторі контролюють хромель – алюмінієвою термопарою (6) з потенціометром (7).

Циклограма синтезу передбачає швидкий нагрів сополімера на початковій стадії з деякою затримкою при досягненні температур 130 – 150⁰С і 280 – 320⁰С, тобто при температурах, коли починають відбуватись найінтенсивніші процеси газовиділення. Перший – видалення розчинників і вологи, другий – окислення. Вони мають найбільший вплив на формування структури носія.

Використовуваний азот відповідно до ГОСТ 9233-74 містить 0,5-1,5 % кисню і додатково не очищувався. Максимальна подача азоту на початковій стадії синтезу поступово знижується, а подача водяної пари навпаки поступово нарощується. Таким чином, постійно зберігають швидкість потоку газів, необхідну для підтримки киплячого шару. За цих умов одержаний носій має однорідні сферичні частинки, розміром 0,5-1,0мм, які легко асуються. Практично при умовній густині 0,5 кг/дм³ для створення киплячого шару він потребує швидкості газового потоку 0,20-0,25м/с як мікросферичний Al_2O_3 з розміром частинок 50-80мкм значно більшою густиною [6]. Питома поверхня по БЕТ вище 80-100м²/г. Твердість по шкалі Мооса 4,0 одиниць, механічна міцність в межах 90-96%. Адсорбційні властивості оцінювались нами по сорбції бензолу, води і капронової кислоти, що дає уяву про розподіл пор за розмірами. Сумарний об'єм пор для сферичного вуглецевого носія (СВН) 0,8-1,0см³/г вдвічі перевищує цей показник для попередніх зразків, сорбційний об'єм яких знаходиться в межах 0,3-0,6 см³/г.

Приготування зразків каталізатора оксіхлорування на різних носіях здійснювалось за однакових умов, шляхом просочування 22%-им розчином хлорної міді, підкисленим хлороводневою кислотою з добавками її солей (К, Ва, Са) в якості промоторів. Сушку проводили гарячим повітрям при температурі 110-115⁰С відповідно до технологічного регламенту фірми "Лукур", яка експлуатує установку. Вміст хлориду міді в зразках каталізатора

для різних носіїв становив відповідно: на Al_2O_3 – 17,0%, $SiO_2 + Al_2O_3$ – 17,8% СВН – 18,2%. Загальний солеміст для всіх зразків був вищий 21%.

Результати дослідження та їх обговорення

Для можливості порівняння результатів дослідження умови максимально витримувались у відповідності з прийнятою методикою.

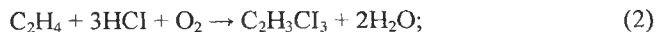
В кварцевий реактор висотою 1200мм і діаметром 42мм обладнаний зовнішнім електрообігрівом, загрузали приготовлені зразки каталізатора оксіхлорування етилену об'ємом 0,80л. Для віддувки найдрібніших частинок і активації каталізатора через систему протягом 2 год. спочатку пропускали повітря при температурі 180-185⁰С. Робочою була температура 220⁰С. Співвідношення $C_2H_4 : HCl : O_2 = 1,06 : 2,0 : 0,7$. Тривалість одного досліду 8 год.

Реакція окисного хлорування етилену до 1,2-дихлоретану проходить в киплячому шарі каталізатора за сумарним рівнянням:

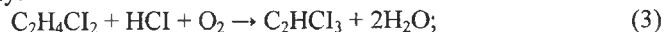


Одночасно можуть протікати і побічні реакції з утворенням таких продуктів:

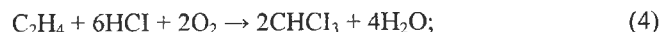
- трихлоретану:



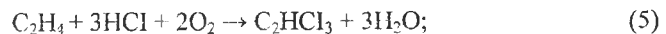
- трихлоретилену:



- хлороформу:



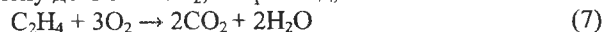
- хлоралю:



- чогирихлористого вуглецю:



Внесок цих реакцій як правило не переважає 1%. Частково має місце пряме окислення етилену до CO та CO_2 , наприклад, за схемою:



З приведених схем перетворень (рівняння 1-6) видно, що бажаним є хоча б невеликий надлишок етилену проти стехіометрії, що сприяє зменшенню побічних реакцій і підвищенню виходу цільового продукту.

Досліджували зразки в такій послідовності:

1. На дисперсному Al_2O_3

подано етилену	30л
хлористого водню	56л (85,17г)
кисню (з повітря)	20л
<u>Одержано:</u>	
1,2 -дихлоретану	113г

інших хлороорганічних продуктів
абгазів (при н.у.)

сліди 2%
85л

їх склад подається хроматографічно:

O_2	3,5% або 2,97л
CO	0,6 або 0,7л
CO_2	1,05 або 0,89л
C_2H_4	1,1 або 0,93л
Горіння C_2H_4	2,75 л
Етилен на утворення ДХЕ	27,95л
Конверсія етилену	94,57%
Виявлення непрореагованого HCl	0,8г
Конверсія HCl	99,06%
Селективність утворення 1,2 дихлоретану	98,00%
2. На дисперсному алюмокремнеземі:	
подано етилену	30л
хлористого водню	56л
кисню	20л
<u>Одержано:</u>	
1,2 дихлоретану	112г
інших хлороорганічних продуктів абгазів(при н.у.)	3,5г 86л
Склад абгазів (подається хроматографічно)	
O_2	3,65% або 3,14л
CO	0,71% або 0,52л
CO_2	1,12% або 0,94л
C_2H_4	1,20% або 1,06л
Горіння C_2H_4	3,05% або 1,00л
C_2H_4 на 1,2- ДХЕ	26,91л
Конверсія етилену	92,4%
Виявлення HCl у воді (титрування)	1,06г
Конверсія HCl	98,75%
Селективність утворення 1,2-дихлоретану	96,12%
3. На мікросферичному вуглецевому носію:	
подано етилену	30л
хлористого водню	56л
кисню	20л
<u>Одержано:</u>	
1,2 дихлоретану	115г
абгазів(при н.у.)	85л
Склад абгазів (подається хроматографічно)	
O_2	3,2% або 2,7л
CO	0,6% або 0,48л
CO_2	1,08% або 0,90л
C_2H_4	0,67л
Горіння C_2H_4	0,92л

C_2H_4 на 1,2- ДХЕ	29,00л
Конверсія етилену	95,4%
Виявлення HCl у воді (титрування)	0,60г
Конверсія HCl	99,20%
Селективність утворення 1,2-дихлоретану	99,0%

Треба відзначити інтенсивне тепловиділення при активації і частково в процесі синтезу як для дисперсного Al_2O_3 так і, особливо, для алюмокремнезему. Для мікросферичного Al_2O_3 це явище практично не спостерігається.

Спроба кількісної оцінки втрат носія шляхом фільтрації водної дисперсії і наступної сушки та прокалювання осаду показала, що в кращому випадку вони становлять 10%. Це ставить під сумнів можливість використання пірогенних оксидів в якості носіїв каталізатора в умовах ведення процесу в киплячому шарі. Діоксид кремнію, що є найбільш кислотостійкими з випробуваних нами носіїв, і, як добрий адсорбент, повинен на перший погляд проявляти високу активність і стійкість, показав найнижчі результати, не дивлячись на те, що поверхня його частинок була покрита Al_2O_3 , активність якого в цих процесах давно відома.

Добрі результати показав мікросферичний вуглецевий адсорбент, причому, судячи по вмісту CO_2 в абгазах, його вигорання в температурних і окисних умовах досліду не спостерігається.

Висновки

1. Зразки каталізатора оксіхлорування етилену на основі пірогенних оксидів алюмінію та сицілію хоч і показали задовільні результати, по комплексу властивостей поступають імпорнтним зразкам на базі $\gamma-Al_2O_3$.

2. Каталізатор на основі хлориду міді, нанесеної на мікросферичний вуглецевий носій показав результат на рівні кращих зарубіжних аналогів. Для вирішення питання можливості його використання в промислових умовах потрібні тривалі випробування на стійкість проти стирання в умовах киплячого шару, стабільність в роботі та економічність.

Pelehan N., Homa R., Yakovyna Ya. The research of new bearers of catalysts of process of oxidizing chlorination of ethylene in production of vinyl chloride. This article is devoted to research of new bearers of catalysts of process of oxidizing chlorination of ethylene in production of vinyl chloride. Catalyst, which is based on cuprum chloride with carbon bearer shows the best results.

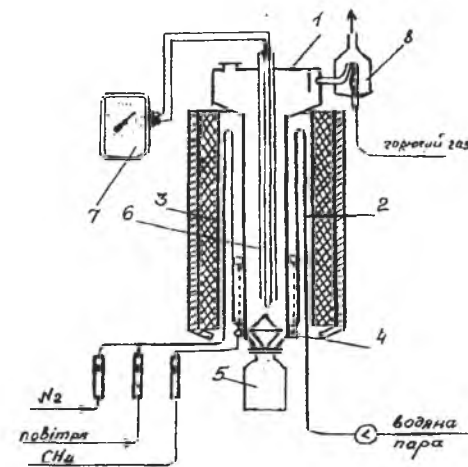


Рис. 1. Схема лабораторної установки для одержання сферичного активованого вугілля в киплячому шарі:

1 – реактор; 2, 3 – змійовики - перегрівачі азоту і водяної пари; 4 – кільцеві пальники; 5 – збірник для продукту; 6 – термопара; 7 – потенціометр; 8 – допалюючий пристрій.

Ірина Сиротинська

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМУ ОКСИДАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ
ДЕГРАДАЦІЇ ПОЛІОЛЕФІНІВ

Вступ

В технічній літературі часто проводять класифікацію процесів старіння полімерів за типом агресивного чинника: теплове, світлове, термооксидативне, радіаційне, механічне, озонне старіння та ін [1, 2]. За реальних умов експлуатації полімерних виробів вказані типи старіння майже завжди зустрічаються разом в тій чи іншій комбінації [2]. Швидкість, з якою розвиваються реакції старіння, і їх напрям визначаються молекулярною будовою і надмолекулярною структурою полімеру [3, 4]. Хімічна структура полімеру визначається видом і способом сполучення атомів у макромолекулах і наявністю в них вразливих місць – кінцевих груп, третинних і четвертинних атомів вуглецю (які є вузлами розгалуженого ланцюга), кисневмісних фрагментів тощо. Надмолекулярна структура полімеру визначається способом упакування ланцюгів, розмірами, формою і взаємним розміщенням об'ємних елементів з різним типом упакування [5]. Тут товщина, густина і кристалічність матеріалу, лінійність його молекул, а також молекулярно-масовий розподіл відіграє цілсну роль при визначенні швидкості оксидатії [4, 6, 7]. Так, для поліолефінів характерною рисою є наявність впорядкованих областей, що чергуються з областями хаотичного розміщення макромолекул [3]. Наприклад, ЛПЕНГ має короткі розгалуження ланцюга, які деформують кристаліти і тим самим зменшують ступінь кристалічності, а відповідно – і густину полімеру [1, 5]. Очевидно, саме завдяки розгалуженості полімерних ланцюгів у фізичній структурі полімеру локалізується багато аморфних мікрообластей, де можуть утворюватись одночасно кілька зшивок макромолекул [5, 6]. Відмінності у морфології призводять до відмінностей щодо здатності до окислювання, оскільки поширення кисню через аморфні області є більш легким, ніж через кристалічні [7]. Тому, як правило, аморфні полімери мають високу схильність до старіння.

Теоретична частина

З топологічної точки зору найбільш поширеними процесами старіння є деструкція макромолекул з утворенням коротших ланцюгів та зшивання макромолекул поперечними містками (структурування). Так ПЕНГ помітно зшивається під дією світла, на відміну від ПЕВГ, саме за рахунок розгалуженості молекулярного ланцюга [4, 8]. Поряд з цим можуть відбуватися також: деполімеризація макромолекул з утворенням мономеру, ізомеризація

ланок макромолекули та перебудова надмолекулярної структури полімеру. Деструкція часто спостерігається під час термооксидативного старіння поліпропілену, під час гідролізу поліамідів та поліефірів [1, 3, 7]. З огляду на низьку рухливість макрорадикалів і структурну неоднорідність поліолефінів, оксидативні процеси локалізуються в областях з меншою густиною ("мікрореактори") [2].

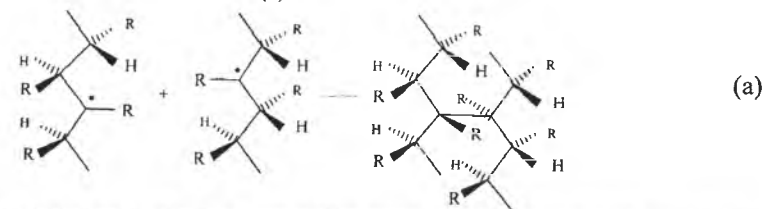
За типом активних частинок механізми старіння можна поділити на радикальні та іонні. Радикальний механізм є найбільш поширеним і завжди спостерігається під час експлуатації полімерів за нормальних умов. Іонний механізм спостерігається в агресивних кислотно-основних середовищах або у випадку деградації макромолекул з полярними групами. Молекулярний механізм поширений найменше. До найбільш поширених процесів старіння полімерів належать різноманітні окислювальні реакції, переважно за участю молекулярного кисню [4, 9, 10]. В присутності повітря майже всі полімери деградують швидше, ніж в інертному середовищі. Цей тип деградації називають фотоокисною деградацією. Окислювальні процеси інтенсифікуються при опроміненні видимим світлом і, особливо, ультрафіолетом [4, 5, 11, 12]. Результатом дії ультрафіолету на повітрі є зміна складу полімеру, зменшення молекулярної маси і погіршення фізико-механічних властивостей. Через це деградація полімерів досить швидко відбувається в тропічному кліматі [7, 13]. Встановлено, що фотоокислювальні процеси локалізуються близько поверхні полімеру, як з освітленого так і з тінювого боку [15, 16]. Це зумовлює особливості проходження процесу деградації в товщі полімерного виробу [11, 14].

Значна увага приділяється вивченню старіння полімерів в природних умовах [5, 6, 17, 18, 19], тому такі дослідження часто проводять в лабораторних умовах максимально наближених до природних. Власне поліолефіни не поглинають видиме та УФ випромінювання, однак процеси деградації зумовлені, в основному, реакціями хромофорних груп [3, 5, 20]. Хромофорними групами, що можуть абсорбувати світло є: домішки, такі як гідропероксиди [7], карбоніли чи полінуклеоароматичні сполуки [21] утворені під час використання, зберігання чи переробки; зовнішні домішки – залишки каталізатора полімеризації, металічні іони (з процесів і виробництва) [6], різні добавки (пігменти, антиоксиданти, пластифікатори, наповнювачі), забруднювачі, які попали в полімер з атмосфери або з металічного обладнання; частини молекулярної структури полімеру; ароматичні сполуки [7, 21, 22]. Хромофорну активність виявляють також продукти окислення макромолекул, які містять гідроксильні, гідропероксидні, карбонільні групи, а також подвійні С=С зв'язки. Максимальне поглинання мають СО та НОО групи: НОО – групи дисоціюють з високим квантовим виходом ($\phi=1$), а карбоніли переходять в збуджений стан, з якого вступають у реакції розкладу, приєднання, і т.п. [3]. Специфіка видів фотооксидатії включає полеміку про роль оксиген-полімерного переносу електронних зарядів комплексів, де „чистий” поліолефін (і інші полімери) вважаються властивими нестійким [6, 23] у відсутності інших активних хромофорів.

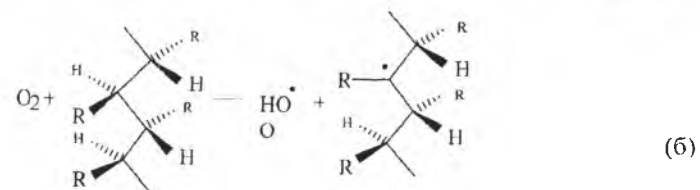
Швидкість реакції кисню з алкільними радикалами дуже висока [4] і тому швидкість визначається легкістю відщеплення водню. Для поліетилену це вторинні водневі атоми, у випадку поліпропілену – третинні атоми найбільш рухливі. Відомо, що в процесі окиснення твердих полімерів утворюються алкільні, пероксидні, алкоксильні і гідрооксі радикали [7, 24], які можуть ініціювати інший цикл росту. Реакція обриву бімолекулярна [1]. За розрив полімерного ланцюга відповідають, перш за все, алкоксірадикали, так як енергія активації розпаду алкільних радикалів в твердих полімерах дуже велика і вони розпадаються з помітною швидкістю лише при температурі вищій 300°C. Алкоксірадикали або рекомбінують, даючи перекисну зшивку, або розпадаються зумовлюючи деструкцію макромолекул [25]. Якщо в полімері є спиртові і кислотні функціональні групи, полімер може зшиватися складноєфірними зв'язками по реакції естерифікації [7, 24]. Окислювальні процеси в полімерах значно активізуються в присутності каталізаторів, якими є іони перехідних елементів: кобальту, мангану, хрому, феруму тощо [6, 8]. Механізм каталітичної дії пов'язаний з циклічною зміною валентного стану іона і генерацією утворених при цьому вільних радикалів. З цієї причини для полімерних виробів, які знаходяться у постійному контакті з металом (наприклад, кабельна ізоляція) необхідним є застосування дезактиваторів металів-амідів, гідразинів, дитіокарбаматів [2]. Інгібіторами окислювальних реакцій виступають акцептори вільних радикалів: ароматичні аміни і феноли [21, 22, 25, 26].

При окисленні полімерів одночасно протікають реакції деструкції і зшивання макромолекул [21]. Частіше переважає деструкція, яка призводить до зменшення молекулярної маси, зміни ММР. Поряд з цим в результаті деструкції полімеру утворюються легкі низькомолекулярні продукти. З порівняння швидкостей окислення і деструкції поліолефінів нормальної будови і розгалужених (існують чутливі третинні С-Н зв'язки) слідус, що розгалужені поліолефіни окислюються швидше, а піддаються деструкції важче, ніж нерозгалужені полімери [7]. Питання про механізм окислювальної деструкції поліолефінів досить складне. Оскільки при окисленні полімерів утворюються порівняно нестійкі гідропероксидні групи, то спочатку деструкція пов'язувалася з їх розпадом. На користь цього приводиться: по-перше, при розпаді гідропероксидних груп утворюються алкоксірадикали, які швидко розпадаються з розривом С-С зв'язків; по-друге, деструкція полімерів супроводжується появою низькомолекулярних продуктів, швидкість яких прямо пропорційна концентрації утворених гідропероксидів [27]. Проте ряд експериментальних даних не співпадає з таким припущенням [7]. Найбільш переконливі докази того, що розпад гідропероксидних груп не впливає на деструкцію полімеру в початковий період його окислення при температурах нижче 400 К, були отримані в досліді по ініційованому окисленню полімерів. Було встановлено, що в присутності ініціатора деструкція, як і окислення, відбувається з самого початку процесу, а не через деякий час, коли в полімері утворюються і почнуть розпадатися гідропероксидні групи [28]. Досліди по окисленню полімерів з ініціаторами доказують, що деструкції піддаються саме

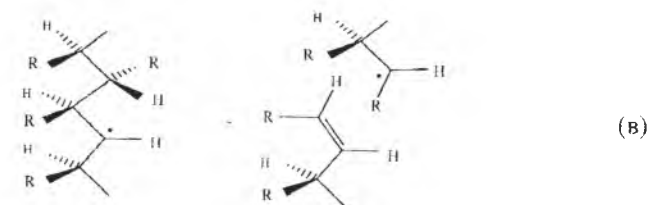
вільні радикали [7]. Великий вплив на проходження деструктивних процесів має структура початкових полімерних ланцюгів і реакційна здатність макрорадикалів, які утворюються під час фотодеградації, які представлені в нижче наведених схемах. Більшість макрорадикалів утворюється в результаті відщеплення атома водню – схема (а):



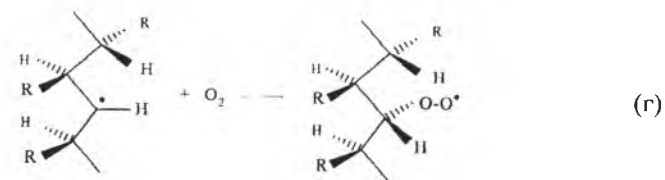
Алкільні макрорадикали можуть рекомбінувати утворюючи зшиті структури (реакція б),



можуть змінювати електронну конфігурацію спричинюючи таким чином розрив ланцюга (в),



або реагувати з киснем утворюючи гідропероксидні макрорадикали (г):



Слід відмітити, що переважання цих чи інших реакцій буде залежати від міцності зв'язку С-Н в початкових макромолекулах і від активності утворених макрорадикалів. Ці фактори залежать від електронегативності замісника R. Фенільні групи мають сильний негативний індукційний ефект і спричинюють зменшення електронної густини. З іншого боку, метильні групи проявляють малий позитивний індуктивний ефект, що призводить до зростання електронної

густини по-сусідству. Таким чином, третинні водневі атоми в полістиролі володіють меншою чутливістю до дії електрофільних частинок, ніж в поліпропілені.

Під час окислення поліолефінів відбуваються процеси зшивання макромолекул переважно шляхом рекомбінації алкільних, алкоксильних і пероксидних радикалів [15, 22, 26]. Зшивки макромолекул через пероксидний мостик міцні, але при невисоких температурах (< 450 К). На більш глибоких стадіях окислення зшивки можуть виникати по реакції алкільних радикалів з накопиченими в полімері подвійними зв'язками, а також по реакціях між спиртовими та карбоксильними групами. При дифузійному режимі окислення помітний вклад в зшивання вносить рекомбінація алкільних макрорадикалів [7]. В умовах високої температури і при нестачі кисню реакції зшивання відбуваються, в основному, за рахунок алкільних і алілільних радикалів [29]. Причиною такого явища є очевидно, повільна дифузія кисню в товщу полімерного зразка [15, 22, 26].

Особливості деструктивних процесів на поверхні поліпропілену. Фотоокисна деградація поліпропілену є об'єктом численних досліджень [12, 14, 24, 30]. Опромінення поліпропілену ультрафіолетом на повітрі призводить до швидкого фотоокислення [16, 19, 27, 30] з помітним погіршенням механічних та інших фізичних властивостей полімеру. При опроміненні швидко зменшується молекулярна маса поліпропілену [24]. Число розривів спочатку лінійно залежить від часу опромінення, і швидкість постійна, але потім швидкість процесу збільшується з часом [16, 17]. Це свідчить про автокаталітичний механізм фотоокислення. Чистий поліпропілен не поглинає світло з довжиною хвилі більше 200 нм. Проте, у всьому технічному поліпропілені присутні сліди гідропероксидів і кетонних хлорофорних груп [1, 11].

Ці добавки самі по собі розширюють область поглинання полімеру в сторону довжин хвиль більшу 200 нм.

Залежно від хімічної структури полімеру певна концентрація фотопродуктів може бути сформована при опроміненні. Ці продукти можуть мігрувати в навколишню атмосферу і визначаються за допомогою FTIR аналізу в твердій полімерній матриці. Тому ці наукові дослідження можуть бути завершені з аналізом у газовій фазі. Відповідним обладнанням може служити маспектрометр [24]. Основою даних експериментальних результатів може служити детальний механізм, який пояснює фотоокисацію поліпропілену (схема 1). Цей механізм, формально описаний у роботі [35], дає різний розподіл окисації поліпропілену. Першим кроком реакції є формування третинних гідропероксидів, результатом чого оксидуються третинні карбонові атоми. Фотоокисаційний розклад гідропероксидів веде до утворення алкоксі радикалів, які можуть відняти водноген у полімерної основи чи зазнати β-зшивання. Розсіяність водногену веде до формування кетону і макрорадикалу. Макрорадикал далі оксидується утворюючи карбоксилоту. Експериментально доведено, що основний фотоокисаційний розподіл веде до формування карбоксилот [24].

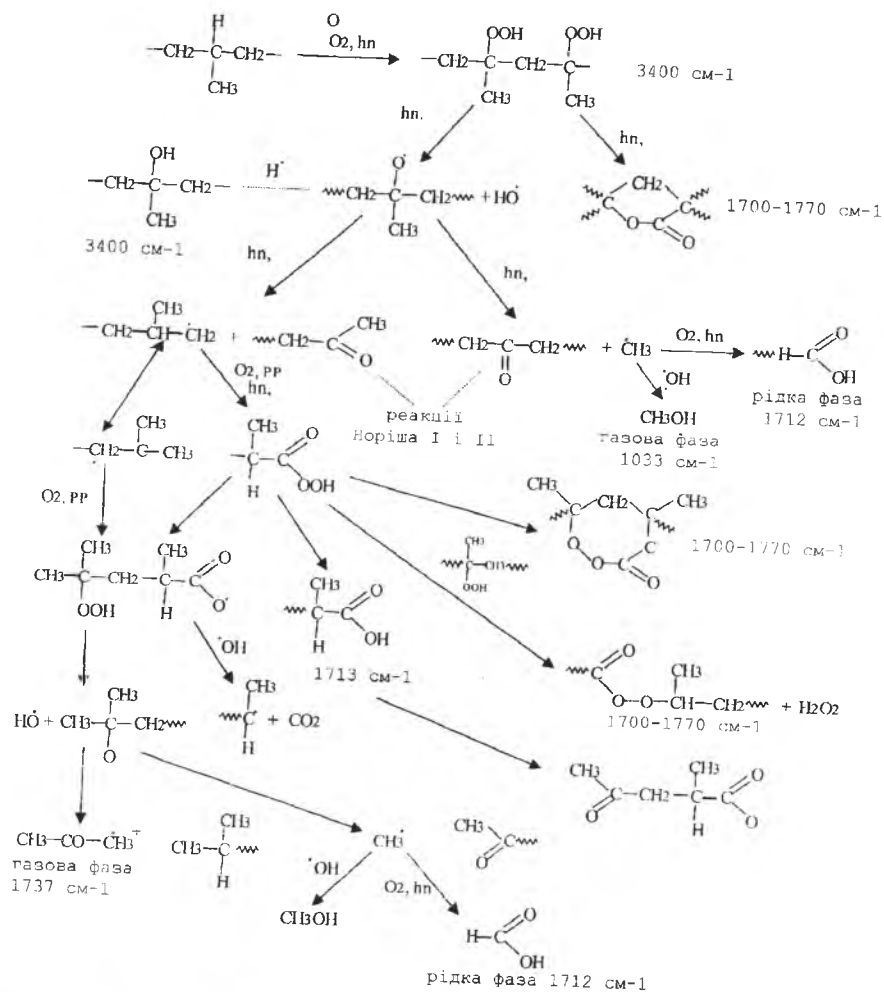
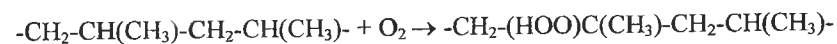


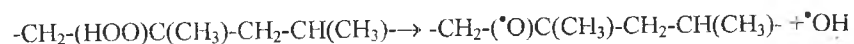
Схема 1. Детальний механізм продуктів фотоокисації поліпропілену.

Поліпропілен, опромінений в присутності слідів каталітичних домішок, реагує з киснем з утворенням, в основному, третинних гідропероксидів. Пероксиди є головним джерелом нових радикалів. Концентрація пероксидів і, відповідно, збільшення радикалів в часі може пояснити автокаталітичну поведінку окисації поліпропілену. Відповідно, механізм реакції утворення і розпаду пероксидів відіграє суттєву роль в поведінці окисації поліпропілену [27]. Більшість запропонованих механізмів термодеградації поліпропілену

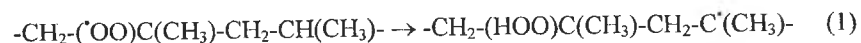
базуються на механізмі, запропонованому ще в 50-х роках [36, 37]. В даному механізмі пероксиди є головним джерелом нових радикалів і відіграють роль джерела деградації. Також збільшенням радикалів в часі можна пояснити автокаталітичну поведінку оксидації поліпропілену. Відповідно механізми утворення і розпаду пероксидів відіграє суттєву роль у вивченні поведінки термодеградації поліпропілену. Після перших публікацій було запропоновано кілька варіантів формування пероксидів і реакцій їх розпаду. Внутрішньомолекулярний розпад гідрпероксидів до пероксидів і алкоксильних радикалів, має більш високу енергію активації, що робить цю реакцію менш ймовірною при низьких температурах [27].



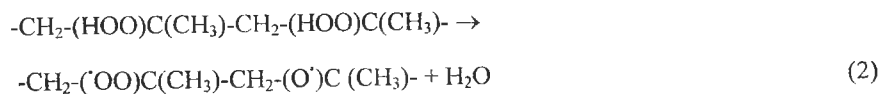
Під дією ультрафіолету утворені третинні ООН-групи розпадаються на третинні алкоксильні і гідроксильні радикали:



Поширення оксидації поліпропілену має місце у відповідності з міжланцюговою реакцією:

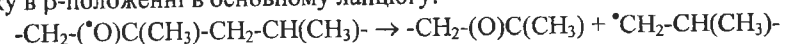


Ця реакція викликає формування сусідніх гідрпероксидів, які можуть розпадатися у відповідності з біфункціональним міжмолекулярним розпадом:

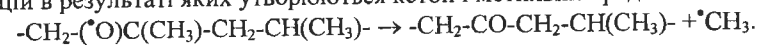


У роботі [27] припускається, що фракція швидкого розпаду розподіляється у відповідності до реакції, згаданої в реакції за схемою (2). Пропонується існування по крайній мірі 2-х типів пероксидів, які успішно розпадаються у послідовності: $((\text{ROOH})_1 \rightarrow (\text{ROOH})_2 \rightarrow \text{продукти})$. Кількість формування радикалів у розпаді $(\text{ROOH})_2$ є набагато більшою, ніж у розкладі $(\text{ROOH})_1$.

Вважають, що третинні алкоксильні радикали швидко розпадаються по зв'язку в β -положенні в основному ланцюгу:



Ця реакція найімовірніше, являється основною причиною розривів основного ланцюга в процесі фотоокислення [24]. Можливе ще і протікання реакцій в результаті яких утворюються кетон і метильний радикал:



При фотоокисленні поліпропілену гідрпероксиди можуть утворюватися при взаємодії первинних радикалів з первинними, вторинними і третинними С-Н-зв'язками. Часто висловлюють думку, що пероксидний вміст формується з

двох фракцій: швидкого і повільного розпаду. Зроблено висновок, що швидкий розпад утворюється через оксиди і кислоти, а повільний через розпад третинних гідро пероксидів. Коли обидва з цих видів пероксидів присутні у реакції, то швидкість оксидації контролюється за швидко-розпадними пероксидами. Це наводить на думку, що зростання деградації після індукційного періоду зумовлюється формуванням швидко-розпадного пероксиду [27]. Основне порівняння швидкого розпаду швидко-розпадних пероксидів з моделлю з низькою молекулярною масою сполук показало, що швидкий розпад пероксидів відбувається через утворення естерів. В цій же роботі зроблено висновок, що швидкий розпад пероксидів відбувається через утворення кислот, а не естерів. Запропоновано, що швидко-розпадні пероксиди – це пероксиди каталізовані кислотою, які розпадаються. В роботі [28] порівняно кілька методів для визначення пероксидів в окисдованих поліолефінах та зроблено критичну оцінку тотожності пероксидів при оксидації поліпропілену. Також визначено важливість виділення сусіднього гідрпероксиду, вторинного і третинного гідрпероксидів, перенесення металів чи каталізованого кислотного розпаду гідрпероксидів, через утворення кислот і естерів використовуючи кілька видів аналітичного і хімічного обладнання [4, 29, 30].

Швидке фотоокислення плівок і волокон промислового поліпропілену пов'язано з наявністю хромофорних груп, які утворюються під час процесів полімеризації або при переробці полімеру. Зшивки утворюються при рекомбінації макрорадикалів ($\text{R}\cdot + \text{R}\cdot$; $\text{RO}\cdot + \text{R}\cdot$; $\text{RO}\cdot + \text{RO}\cdot$; $\text{RO}_2\cdot + \text{R}\cdot$), але рекомбінація $\text{RO}_2\cdot + \text{RO}_2\cdot$ не завжди веде до зшивання, так як утворюється проміжний тетроксид, який далі розпадається з утворенням молекулярного кисню. Алкоксирадикали або рекомбінують, даючи перекисну зшивку, або розпадаються приводячи до деструкції [30]. Конкуренція реакцій деструкції та зшивання залежить від температури, тиску кисню, швидкості зародження радикалів, ступеня окислення. Розпад перекисного макрорадикалу порівняно повільна реакція. Так при окисленні поліпропілену на 80 елементарних активних росту кінетичного ланцюга відбувається лише один акт розпаду перекисного радикала і розриву макромолекули [27]. Окислення в поліпропілені розвивається в аморфних областях, а руйнування кристалів відбувається як гетерогенний процес руху фронту окислення від поверхні в об'єм кристалу. На початкових стадіях окислення поліпропілену кристалічність і розміри кристалів зростають, це теж означає, що окислення локалізується в аморфних областях. Деструктивний розпад прохідних макромолекул в аморфних прошарках звільнює їх і полегшує складання ланцюгів в кристали. В фотоокиснених поліпропіленових плівках товщина окисленого шару не залежить так сильно від інтенсивності світла, як від температури і часу експозиції [9, 14]. Часткове руйнування і аморфізація кристалів відбувається лише на більш глибоких стадіях окислення. Проте встановлено, що кристали поліпропілену проникні для кисню, хоча розчинність його в кристалах набагато менша ніж розчинність в аморфній фазі [18, 23].

Стереорегулярність поліпропілену теж має певний вплив на фотостабільність і стійкість до природних умов даного полімеру [31].

Встановлено, що синдіотактичний поліпропілен більш стійкий до фотоокисної деградації, ніж ізотактичний [23, 25, 32]. Ізотактичний поліпропілен має високу кристалічність, і за рахунок того, що має форму спіралі з метильними групами ззовні, основний ланцюг екранується і рекомбінація макромолекул ускладнюється [23, 33]. В атактичному поліпропілені ланцюг не регулярний, відповідно зменшується екранування основного ланцюга і кристалічність. Відповідно макромолекули більш рухливі і схильні до рекомбінації [1, 3].

Особливості деструктивних процесів на поверхні поліетилену. При відсутності повітря чистий поліетилен являє собою відносно стійкий до дії УФ матеріал [2]. Стійкість промислових зразків поліетилену в природних умовах визначається швидкістю реакцій фотоокиснення, які відбуваються переважно поблизу поверхні зразка [5, 7] і обумовлені наявністю домішок чи карбонільних груп. На початку опромінення поліетилену УФ-світлом з 253,7 нм в атмосфері кисню чи азоту відбувається збільшення поглинання в області 240-280 нм. В [7] представлено результати фотоокиснення УФ-стабілізованого і нестабілізованого поліетилену високої густини в ксенотесті. Концентрація карбонільних, вінільних груп, розхід стабілізатора і зміни молекулярної маси досліджувалися з використанням відповідно інфрачервоної спектроскопії, УФ-спектроскопії і ГПХ. Розраховано, що число розривів ланцюга рівне числу карбонільних груп.

Старіння ЛПЕНГ веде до утворення кількох продуктів оксидації. Результати авторів статті [7] показують дві тенденції формування фотопродуктів: вінільні, гідропероксидні і кетонні продукти, які залежать від умов старіння та регенерації карбоксильних кислот, спиртів і естерів. В загальному прийнято, що гідропероксид є джерелом формування процесу фотооксидації поліетилену. З їх фотохімічного розпаду утворюються продукти деградації. Цей розпад може вести до утворення кількох продуктів, таких як кислоти, спирти, кетони тощо зображених на схемі 2 [7].

Окислення ПЕ супроводжується утворенням подвійних зв'язків. При обмеженому доступі кисню (дифузійний режим окислення) подвійні зв'язки виникають при диспропорціонуванні радикалів. Одним із шляхів виникнення подвійних зв'язків є розпад пероксильних радикалів з розривом С-С зв'язків [3, 7]. На ранній стадії окислення ПЕ (до 2% поглинутого кисню на одну мономерну одиницю) головними продуктами окислення є гідропероксидні, карбонільні і спиртові групи. На глибоких стадіях окислення (8% поглинутого кисню і вище) головними продуктами окислення являються карбоксильні, карбонільні і складноєфірні групи [7] і суттєво міняється структура полімеру [1, 4]. Основним результатом дії на поліетилен іонізуючого опромінення є, як відомо, утворення поперечних зв'язків між макромолекулами і деструкція макромолекул, що суттєво впливає на його фізико-механічні властивості [13]. Гама-опромінення на повітрі викликає розриви зв'язків і збільшення концентрації пероксидрадикалів. Максимальне окислення відбувається на поверхні полімеру. В середині зразка, за рахунок зменшення концентрації кисню інтенсивніше проходить зшивання макромолекул [12, 15]. Авторами [6] проведено дослідження механо-окисної деградації високомолекулярного

поліетилену з використанням методу ІЧ-спектроскопії і аналізу кінцевих груп. На основі результатів було доказано, що основні диалкільні пероксиди утворюються протягом механо-окисної деградації поліетилену в різних концентраціях, як на поверхні, так і в глибині деградованих зразків.

Розклад пероксидів веде до утворення ефіру і молекулярного водню. Поверхневі пероксиди розкладаються зразу ж після утворення, а внутрішні – можуть розкладатися при термічній деградації при температурі 120°C протягом 250 год [20].

Ще одною відомою причиною деградації поліетилену є його механічне навантаження. Основу цього процесу складає гомолітичний розрив С-С зв'язків в сітці макромолекулярних ланцюгів, що супроводжує формування алкільних первинних радикалів, які в присутності кисню можуть швидко давати пероксидні радикали [25].

Механізми деградації впродовж вироблення сформованих алкільних макрорадикалів $\sim\text{CH}_2 - \text{CH}_2\sim$ [схема 3, реакція (1)]. Ці макрорадикали є найменш мобільними за рахунок високої молекулярної маси. Подальше перетворення макрорадикалів може відповідати таким чотирьом реакціям: кліткової рекомбінації [реакція (2)], диспропорціонуванню [реакція (3)], ланцюговому переносу [реакція (4)] та утворенню пероксидів [реакція (5)].

Реакція кліткової рекомбінації змінює початкову молекулу поліетилену. Результати експерименту, представлені в роботі [25] наводять на думку, що на 10-1000 первинних ланцюгових розривів в загальному дає 2 вільні радикали. Більше того, походження вторинних гідрогенів в реакціях (3) та (4) ланцюгового переносу більш ймовірне при нижчих швидкостях реакцій з O_2 ніж при реакції (5). Характерним для механічної деградації є те, що кількість вінільних груп залишається сталою, що свідчить про стабільність реакцій.

Даний огляд літератури свідчить про тотожність перебігу загального механізму оксидації поліолефінів, хоча кожний з полімерів має і свої особливості. Слід відмітити, що механізм оксидації локалізується на поверхні, що пов'язано з утрєдненою дифузєю кисню вліб полімерного зразка. Так, термічна, фото-, механічна деградації супроводжуються розпадом макромолекул поліолефінів до вільних радикалів які диспропорціонують, утворюють гідропероксиди або зшиваються у нові макромолекули. Звичайно така зміна у структурі полімерів супроводжується погіршенням фізико-механічних та хімічних властивостей, тому вивчення механізмів деградації є важливим питанням.

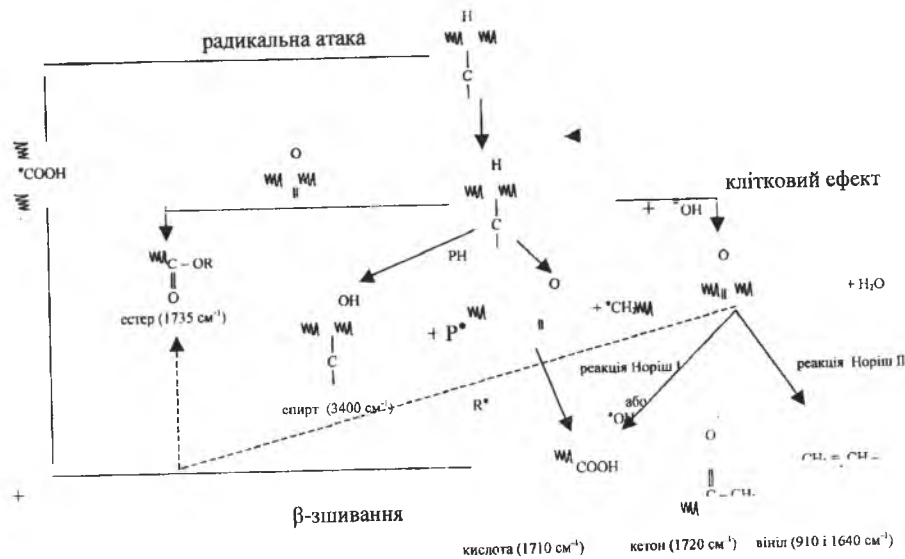


Схема 2. Механізм утворення продуктів при фотоокисації поліетилену.

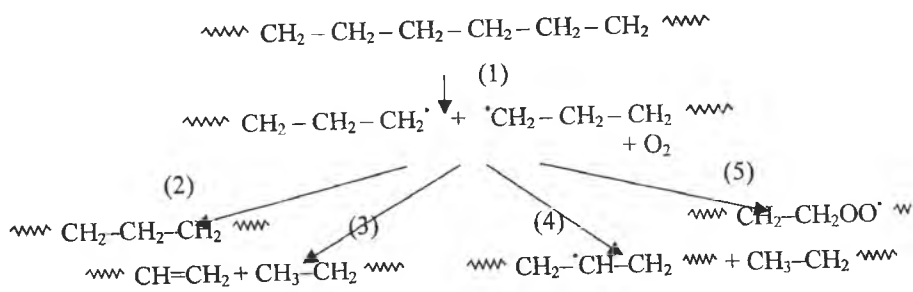


Схема 3. Продукти реакцій макрорадикалів.

1. Rabek J.F. Photodegradation of Polymers. Physical Characteristics and Applications.- Berlin: Springer, 1996.
2. Э.И.Кириллова, Э.С.Шульгина. Старение и стабилизация термопластов. - Л.: Химия, 1988.
3. Rodriguez F. Principles of Polymer Systems. - New York: Hemisphere, 1989.
4. Allen N.S., Edge M. Fundamentals of polymer degradation and stabilization. Oxford: Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 1992.
5. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering / Gulmine J.V., Janissek P.R., Heise H.M., Akcelrud L. // Polymer Degradation and Stability.- 2003. - 79. - P.385-397.

6. Ageing and spectroscopic properties of polyethylenes: comparison with metallocene polymer / Allen N.S., Edge M., Holdsworth D., Rahnan A., Catalina F., Fontan E., Escalonf F.V., Sibon F.F. // Polymer Degradation and Stability. - 2000. - V.67.- P.57-67.
7. Tidjani A. Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polypropylene under different natural and accelerated weathering condition. // Polymer Degradation and Stability.- 2000. - 68. - P.465-469.
8. Земке В.М., Куряло М.С., Суберляк О.В. Дослідження впливу мінерального наповнювача на суміш НВМПЕ:ПЕВГ. // Композиційні полімерні матеріали. - 2002.- №2.- Т.24.- С.123-126.
9. La Mantia F.P., Gardette J.-L. Improvement of the mechanical properties of photo-oxidized films after recycling. // Polymer Degradation and Stability.- 2002.- V.75.- P.1.
10. Campbell D., Pethrick R.A., White J.R. Polymer Characterization, 2nd Ed.- Cheltenham: Stanley Thomes, 2000.
11. Shyichuk A.V., Stavychna D.Y., White J.R.. Effect of tensile stress on chain scission and crosslinking during photo-oxidation of polypropylene. // Polymer Degradation and Stability. - 2001. - 72. - P.279-285.
12. A.V.Shyichuk, J.R.White. Analysis of Chain Scission and Crosslinking Rates in the Photo-oxidation of Polypropylene.// Journal Applied Polymer Science. - 2000.- 77. - №13. - P.3015-3023.
13. Tong Li, White J.R. Changes in residual stress distribution in termoplastics caused by photo-oxidation and deformation. // Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications. - 1996.- Vol.25.- No5. - P. 325-340.
14. Shyichuk A., Melnyk D., White J.R. Delocalized Free Electron Densities in Degraded Polystyrene and Polypropylene Macroradicals: The Source of Different Photooxidation Rates. // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.- 2003.- V.41.- P.1070-1076.
15. Ставична Д.Я., Кіанторе О., Шийчук О.В. Сучасний підхід до вивчення деградації полімерів. // Композиційні полімерні матеріали. - 2000.- Т22.- №2. - С.118-121.
16. Сиротинська І.Д., Уайт Дж.Р. Поліпропілен. Відмінності кінетики фотоокисаційної деградації різних партій // Хімічна промисловість України. - 2003. - №5. - С.16-19.
17. Ставична Д.Я., Шийчук О.В., Уайт Дж.Р. Концентрації розривів та зшивок макромолекул у поліпропілені після фотодеградації.// Укр. хім. журнал. - 2001. -Т.67. - №5-6. -С.126-128.
18. Evaluation of accelerated weathering tests for three point systems: a comparative study of their ageing behaviour. / Perrin F.X., Irigouen M., Aragon E., Vernet J.L. // Polymer Degradation and Stability. - 2001. - 72. - P.115-124.
19. Turton T.J., White J.R. Observation of different photo-degradation behavior in two similar polypropylenes. // Journal of Materials Science. - 2001. -36. - P.1-8.
20. B.G.Willoughby, A.Golby, J.Davies and R.Chain. Volatile component analysis as a routine characterisation tool: an approach to fingerprinting polyolefm type and process history using ATD-GC/MS. Polymer Testing. - 2003. - V.22. - P. 553-570.
21. Г.А.Ковтун, В.А.Плужников. Химия ингибиторов окисления органических соединений. - К.: Наукова думка, 1995. - 296с.
22. Вплив стабілізатора на швидкість молекулярних перетворень у поліпропілені при фотоокисаційній деградації / І.Д.Сиротинська, О.В.Шийчук, Д.Я.Ставична, Дж.Р.Уайт. // Вопросы химии и химической технологии. -2003. - №6. - С.142-146.
23. Chien J.C.W., Vandenberg E.J., Jabloner H. Polymer reactions. III. Structure of polypropylene hydroperoxide. // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.- 1968.- V.6.- P.381-399.
24. Gardette J.-L., Sinturel C., Lemaire J. Photooxidation of fire retarded polypropylene. // Polymer Degradation and Stability. - 1999. - 64. - P.411-417.
25. Costa J., Luda M.P., Trossarely L. Ultra-high molecular weight polyethylene: I. Mechano-oxidative degradation. // Polymer Degradation and Stability. - 1997. - 55. - P.329-338.

26. Turton T.J., White J.R. Effect of stabilizer and pigment on photo-degradation profiles in polypropylene. // *Polymer Degradation and Stability.*- 2001.- V.74.- P.559-568.
27. Gijsman P., Kroon M., van Oorschot M. The role of peroxides in the termooxidative degradation of polypropylene. // *Polymer Degradation and Stability.*- 1996.- V.51.- P.3-13.
28. Osava Z., Kato M., Terano M. Effect of stereoregularity on the termooxidative degradation of poly (propylene)s estimated by chemiluminescence. // *Macromol Rapid Commun.* -1997.-18. - P.667-683.
29. Kron A., Stenberg B., Reiter T., Billingham N.C. Chemiluminescences from oxidation of polypropylene: correlation with peroxide concentration. // *Polymer Degradation and Stability.*- 1996.- V.53.- P.119-128.
30. Schiers J., Carlson D.J., Bigger S.W. // *Polymer Plastics Technology Engenieryng.* - 1995. - 34. - P.97-112.
31. Cato M., Osawa Z. Effect of stereoregularity on the termooxidative degradation of polypropylene. // *Polymer Degradation and Stability.*- 1993.- V.42.- P.95-118.
32. Mori H., Hatanaka T., Terano M. Termal stability of syndiotactic polypropylene. // *Macromol Rapid Commun.* - 1997.- 18. - P.157-170.
33. The effect of physical parameters of isotactic polypropylene on its oxidisability measured by chemiluminescence metod. Contribution to the spreading phenomcnon. / Rychly J., Matisova-Rychla L., Tiemblo P., Gomes-Elvira J. // *Polymer Degradation and Stability.*- 2001.- V.71.- P.253-260.
34. Gijsman P., Hennekens J., Vincent J. The mechanism of the low temperature oxidation of polypropylene. // *Polymer Degradation and Stability.*- 1993.- V.42.- P.95-118.
35. Delprat P., Deteuritre X., Gardette J.L. // *Polymer Degradation and Stability.*- 1995.- V.50.- P.1-27.
36. Bolland J.L., Gee G. *Trans. Faraday Soc.* - 1946. - 42. - P.236-251.
37. Bolland J.L. *Trans. Faraday Soc.* - 1946. - 44. - P.669-679.

Syrotynska I. Especiality of mechanism of oxidation processes in degradation of polyolefins. Degradation of polyolefins initiated photochemically, mechanically, thermally or radiochemically, has been studied for many years by several research groups. Mechanism by which degradation occurs can be considered as fairly well understood, even if some minor questions concerning the oxidation mechanism remained unanswered until resently. The present paper detailed reports the oxidation behavior of polypropylene and polyethylene and also especiality of mechanism and end products of free macroradicals formations and peroxides decomposition. Scheme 3. Litr.37.

Наталія Луцишин

ПЕРФТОРПОЛЕФІРИ – МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО ЗАСТОСОВУЮТЬСЯ У ЖОРСТКИХ УМОВАХ ТЕРТЯ

1. Вступ

Перфторполіефіри (ПФПЕ) – найбільш термостійкі синтетичні рідини, температура розкладу яких перевищує 450⁰С, вони не утворюють твердих залишків у результаті термоокисних і термічних процесів. Рідини негорючі і хімічно інертні, а також стійкі до дії всіх звичайних розчинників і сумісні з ними. Особливості хімічної будови ПФПЕ, висока міцність зв'язків і гнучкість полімерних ланцюгів обумовлюють наявності цілого ряду унікальних експлуатаційних властивостей. ПФПЕ негорючі, не мають температури спалаху, запалення, самозапалювання [1, 2, 3, 4], мають низьку леткість навіть при високих температурах (тиск насичених парів [2, 3, 5] становить до 10⁻⁷ Па при 20⁰С та 40 Па при 200⁰С [5], що дозволяє використовувати їх для роботи у вакуумі при високих температурах. ПФПЕ хімічно інертні: не взаємодіють при кімнатній температурі зі спиртами, вуглеводневим реактивним паливом, азотистими основами (анліном, гідразинами, амінами), окислювачами (пероксидом водню, концентрованою азотною кислотою, сірчанним ангідридом, рідким киснем, галогенами) [1, 2, 4, 6].

За кордоном випускаються в промислових масштабах ПФПЕ, що різняться хімічною будовою, фракційним складом і експлуатаційними властивостями. Американська фірма «Du Pond de Nemours and Co.» випускає рідини: Крайтокс марок А, Z, Y, В, X, С, D з такими параметрами: середня молекулярна маса в межах 2000 – 7500, температура застигання -70 – -20⁰С, кінематична в'язкість при 100⁰С складає 3,3–43 сСт, при 38⁰С складає 18-495 [1, 3] загальної формули:



де n – ступінь полімеризації, і він складає 1-35.

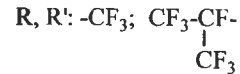
В Європі у виробництві ПФПЕ ведучою є італійська фірма «Montedison», що випускає ПФПЕ зі заздалегідь заданими властивостями під торговою назвою Фомблін марок X, Y, Z з молекулярною масою 1600 –15000, кінематичною в'язкістю при 20⁰С 35-600сСт і температурою застигання від -75 до -30⁰С (менш однорідного складу ніж Крайтокс) загальної формули:



де R — це CF₃, C₂F₅; m + n = 2–200; m : n = 0,1–10;

Фомблін Y [2, 7, 8]





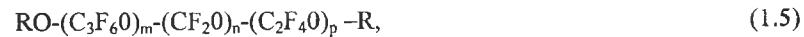
де R — це CF₃, C₂F₅; m + n = 10–100; m : n = 10–50;
Фомблін X [9]



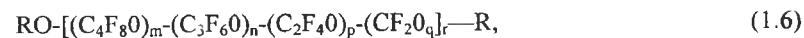
де R — це F, CF₃, F₃C-O-CF₂, F₃C-O-FC-CF₃, R₁—це CF₂H, CFHCl₃, C₂F₅;
m=6–60.

Найбільшу молекулярну масу (4400—15000) мають рідини серії Фомблін Z, найменшу (1200-6000) — серії Фомблін Y.

Інші європейські фірми випускають аналогічні серії. У ФРН фірма "Klüber Lubrication" випускає рідини марок Барриєрта [10], Страктоскорал [11], Оксигеноекс [12]; фірма "Reiner Chemische Fabric GmbH" — рідини серії Онтропін [13], у Швеції фірма "AB Axel Christiernsson" — рідини серії Стайбол [14]. Розроблено нові ПФПЕ, що не мають торгової назви, але перевершують за низкою експлуатаційних властивостей рідини Крайтокс і Фомблін [15]:



де R — це CF₃, C₂F₅, C₃F₇; і(чи) p=0; m+n+p=2—200; τ:(n+p)=0—50;



де R — це CF₃, C₂F₅, C₃F₇; m, n, p, q, r = 0—100; (n+m+p+q)r<200.

В усіх цих рідинах розподіл алкіленових груп в основному ланцюзі носить випадковий характер.

Крім того, як основу мастильних матеріалів усе більше поширення одержують ПФПЕ, молекули яких містять реакційноздатні кінцеві функціональні групи [15]:



де R-це COOH, COF, CO(R')C₂H₄OH, C=C, I, CN, NCO, C₆H₄—NOC; R' — це H, CH₃, C₈H₁₇, CH₂CH₂OH.

ПФПЕ з кінцевими функціональними групами можуть служити як вихідний матеріал для синтезу нових рідин, а також використовуватися як присадки, тому їм приділяється все більша увага ведучими закордонними фірмами.

На колишніх теренах Радянського Союзу у м. Держинському Горьківської області випускають ПФПЕ лінійної структури (табл. 1), з розгалуженнями кінцевих груп. Синтез такого типу перфторполієфірів [16] заснований на вільнорадикальному механізмі — прямій низькотемпературній реакції під дією УФ — випромінювання. Такого типу перфторполієфіри одержують на основі гексафторпропілену шляхом фотохімічної кополімеризації з киснем і подальшим прямим фторуванням з утворенням речовини із загальною формулою:



де p=3–60 — ступінь полімеризації; кінцеві групи

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості перфторполієфірних рідин

Показники	ПЕФ-70/60	ПЕФ-130/50	ПЕФ-130/110	ПЕФ-180	ПЕФ-240	ПЕФ-320
Густина при 293К, кг/м ³	1840	1880	1890	1900	1910	1920
Температура кип. (при 1мм.рт.ст) Основна фракція °С	60-70	50-130	110-130	180	240	320
Вміст фракції, %						
- основної, не менше	75	75	75	85	85	85
- до Tкип, не більше	10	16	16	10	10	10
- вище Tкип, не більше	10	10	10	—	—	—
Кінематична в'язкість при 293К, (10 ⁻⁶), м ² /с	7-15	20-40	40-70	200-350	400-700	700-1100
Температура застигання за методом зсуву, °С	<-70	<-60	<-50	<-40	<-35	<-40
Ступінь полімеризації	7-10	10-15	10-20	15-60	20-60	30-60

Серед широкого асортименту пластичних мастил, в яких в якості дисперсійного середовища використовується ПФПЕ, можна виділити такі групи:

- високотемпературні;
- вакуумні;
- стійкі до агресивних середовищ;
- в якості холодагентів;
- в магнітних записуючих пристроях.

2. Високотемпературні мастила

В якості компонентів високотемпературних мастильних олив (ВМО) для моторних і авіаційних олив пропонуються циклічні фосфазени (ЦФ) формули (-N=P(R)₂)_n, де n = 3–7, R — фторфенокси- чи 3-перфторалкілфенокси- групи, співвідношення 1:1-5. В якості базових компонентів ВМО рекомендуються поліфенілові ефіри, ефіри пентаеретриту і карбонових кислот C₅-C₉. Концентрація ЦФ в ВМО 0,1-5% (кращі 0,5-20%) [17].

Створена мастильна композиція (МК), яка використовується в широкому інтервалі температур, містить (м.ч.) 100 фторсилоксана формул: $Z\text{Si}(\text{R})_2\text{O}\{[\text{C}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_n\text{F}]\text{Si}(\text{R})\text{O}\}_m[\text{Si}(\text{R})_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{Z})(\text{R})_2$ і $\{(\text{R})[\text{C}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_n\text{F}]\text{Si}(\text{R})\text{O}\}_x[\text{R}_2\text{SiO}]_y$, а також 0,01-10 продукту реакції хлорида, фторида, ацетата чи нафтената Се і сіланолята лужного металу чи органосилоксанів, які мають амінофенільні чи нафтіламінофеноксигрупи. В формулах Z – одновалентна вуглеводнева група, фторалкілетильна група, R – одновалентна вуглеводнева група, n, m ≥ 0; n + m = 0-1000; x > 0, y ≥ 0, x + y ≥ 3, a ≥ 4 [18].

В якості високотемпературних мастил для металообробки використовують емульсію: воду з домішкою 0,5-5% біфенілсульфонів формули $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^1$, де R-група $\text{OC}_6\text{H}_4\text{Z}$; Z = H, CH_3 , CF_3 , F, OCH_3 чи OCF_3 $\text{R}^1 = \text{R}$, H [19].

Запатентовані пластичні мастила [20] на основі ПФПЕ аналогічної будови загущених 2,4-діаміно-6-гідрокси-1,3,5-тріазином (амеліном) в концентрації 19-24%. В якості альтернативного загущуючого компоненту запропонований нітрид бору в концентрації 7-10%. Необхідна умова, яка висувається до загущувача – правильна сферична форма його частинок (розміром 0,05-0,5 мкм). Випробування по методу FTMS 791-333 показали високу працездатність мастила на основі ПФПЕ, загущеного нітридом бору, при температурах 204-232°C. Границя працездатності мастила на основі ПФПЕ загущене нітридом бору знаходиться на межі температури розм'якшення ПТФЕ 323°C. Мастило, загущене нітридом бору стійке до дії окисників в тому числі і рідкого кисню.

Найбільш працездатні при високих температурах амелінові мастила, що обумовлено здатністю амеліну інгібувати термоокисний розклад ПФПЕ при підвищених температурах в присутності металів. Проте таке мастило не стійке до дії розчинників і окисників, включаючи рідкий кисень, а також руйнуються під дією вуглеводневого палива [20].

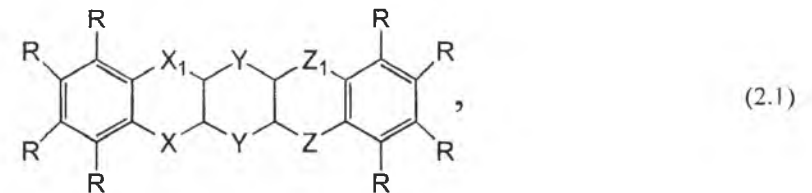
Фірмою “Du Pont de Nemours” запропоноване мастило [20] на основі ПФПЕ різної будови, загущених ПТФЕ мол. маси 2-4000 тис. (4-50%) і заміщеними триазинами (0,2-15%). Триазини запобігають високотемпературній корозії металічних конструкцій матеріалів при температурах вище 250°C і покращують протизношувальні властивості тефлонових мастил. Такі мастила зберігають переваги амелінових, але значно стійкіші до вуглеводневого палива.

Мастило з 1% заміщеного триазину витримала випробування на корозію титанового стопу при 260°C протягом 2283 год., мастило без триазину – протягом 474 год. Домішка 10% триазину до тефлоновоого мастила привела до зменшення діаметра плями зносу на чотирикульовій машині тертя (ЧКМТ) за методом ASTM D 2266-64T (нормальне навантаження на три кульки N=500 Н, 260°C, частота обертання верхньої кульки $\omega = 10 \text{ c}^{-1}$, час випробувань 1 год. [20].

Фірмою “Standart Oil” запропоновано в якості загущуючого компоненту високотемпературних мастил на основі ПФПЕ [21] Krytox 143 AC високодисперсний органогель (розмір частинок 0,005-0,02 мкм), модифікований перфторалкіловим спиртом $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{CH}_2\text{OH}$ (де x=1-8).

Концентрація загущувача в мастилі складає 2-15%. Технологія отримання таких мастил на відміну від загальноприйнятих [22] включає термостатування при 204-260°C протягом 0,1-10 год. на кінцевій стадії приготування. Мастило на основі такого органогелю відпрацювало при випробуванні за методом FTMS 791a-331.1 (частота обертання шарикопідшипника – 167 c^{-1} , радіальне навантаження – 2268 Н, осьове навантаження – 113,4 Н час випробувань 1250 год. при 232°C і 270 год. при 288°C). З врахуванням об'ємно-механічних і адгезійних властивостей такі мастила рекомендовані для важконавантажених високошвидкісних підшипників кочення.

Фірма “Chevron Research Co.” запатентувала пластичні мастила на основі ПФПЕ, загущених акредином [21] загальної формули:



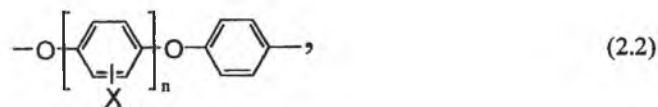
де Z, X – це NH; Z_1, X_1 – це CO; Y – CO, CH, $\text{CH}_2(\text{OR})$, CR_2 ; R – це алкіл, Hal, H і ін.

В склад мастила можуть входити в якості домішки нітрит натрію чи основний карбонат нікелю. Акридини такого типу (розмір частинок менше 1 мкм) випускає фірма “Du Pont de Nemours” під торговою маркою “Montestral” різної модифікації. Мастила на основі ПФПЕ Krytox 143 AC, загущеного акридинами “Montestral” (11-13%), забезпечують працездатність високошвидкісних підшипників кочення в умовах підвищених температур. Підшипник кочення з такими мастилами працює за методом FTMS 791a-331.1 при температурі 260°C від 530 до 768 год.

Фірмою “Secretary of the Air Force” розроблені високотемпературні пластичні мастила на основі ПФПЕ [21] серії Krytox 143 AC, загущених продуктом полімеризації n-оксибензоїла і амеліном, полінітрофеніленом, поліамінофеніленом, перфторалкілсилікагелем від 5,4 до 11,6%. Мастила додатково містять 1-10% силоксанових рідин – інгібіторів окислення. Пропоновані мастила призначені для важконавантажених підшипників кочення і характеризуються більш високою стабільністю до термоокислюваного розкладу і меншою агресивною корозійністю при температурах до 316°C. Тривалість випробувань складає від 27 до 578 год. Результати представлені в табл.2.

Випробування проведені на стенді MPC при 288°C, частоті обертання підшипника кочення 167 c^{-1} , радіальному навантаженні 226,8 Н і осьовому навантаженні 113,4 Н.

Тією ж фірмою запатентовані мастила на основі ПФПЕ Krytox, загущених заміщеними поліфеніленами [21] загальної формули:



де X – NO₂, NH₂.

Таблиця 2

Властивості пластичних мастил Krytox

Загущуючий компонент	Склад мастила, %			Тривалість випробування, год.
	Дисперсійне середовище – ПФПЕ Krytox 143 AC	Інгібітор корозії M-4	Силіконова рідина Г6-7073	
Полі-п-оксibenзоїл	10,5	82,7	1,8	578
	10,0	78,3	1,7	140
Полі-п-оксibenзоїл (9,9)+амелін(3,3)		78,3	1,8	460
Полінітрофенілен	5,4	90,8	-	177
	10,7	75,7	6,9	27
	9,4	75,4	6,1	194
Поліамінофенілен (11,6)		81,0	2,4	261
Перфторалкілсілікагель (8)		92,0	-	270

Молекулярна маса поліфеніленів – 4000-6500, вміст в них азоту – 2,3-3,5%. Для отримання стійкої колоїдної структури необхідно введення у рідке дисперсійне середовище 4-13% таких полімерів. Запропоновані мастила можуть містити до 10% силосанових рідин, які з-поміж термоокислювальної стабільності підвищують загущуючу здатність заміщених поліфеніленів. Якщо поліфенілен не містить NO₂- і NH₂-груп, то силосанові рідини не покращують їх загущуючої здатності. Мастила такого типу стабільні до 316^oC. Їх рекомендують для швидкісних підшипників кочення (до ω = 750 с⁻¹). Працездатність таких мастил за методом FTMS 791a-331.1 складає 27-295 год. при 288^oC.

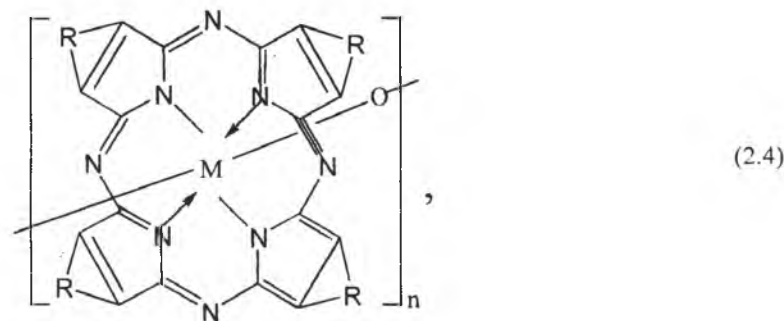
Цією ж фірмою було розроблено пластичні мастила на основі ПФПЕ, які загущені поліперфторфеніленом [21], загальної формули:



де n = 3, 4.

Мастила, які містять перфторфенілені, поступаються за працездатністю при високих температурах тільки амеліновим і тефлоновим мастилам, які створені з використанням розчинника [23].

В якості загущуючого компонента, а також домішки для високотемпературних пластичних мастил використовують органічні пігменти [21]. Фірма “Westenghouse Electric Corp.” Запатентувала мастила на основі ПФПЕ Krytox, загущених фталоціанінами елементів IV групи Періодичної системи (перевага Sn, Ge), загальної формули (2.4), де n=10-200, R – двовалентний ароматичний радикал, який містить замісники (SO₃H, SO₂NHR₃, NO₂, алкіл, феніл і ін.) в кільці. Концентрація фталоціаніну в мастилі складає за звичай 3-5%. Пластичне мастило такого складу може бути використане в підшипниках кочення до 260^oC при швидкісному факторі більш ніж 300 000мм/хв, в тому числі в окислювальній атмосфері. Ведення в мастило на основі Krytox 283 фталоціанінових комплексів (5%) дозволило підвищити працездатність підшипника кочення з 495 до 7000 год. (діаметр підшипника – 51мм, частота обертання 350 с⁻¹, осьове навантаження – 136 Н, радіальне навантаження – 6,8 Н, температура 71^oC). Це мастило характеризується високими значеннями границі міцності і механічної стабільності при дії високих температур, а також володіє хорошою адгезією до металічних поверхонь.



Стендові випробування фталоціанінового мастила на перфторполіефірах в шарикопідшипниках агрегатного типу при 167 с⁻¹ і питомого навантаження 1600 МПа показали, що таке мастило забезпечує в 4-5 раз більшу працездатність при температурі 150 і 200^oC у порівнянні з мастилами на поліорганосилосанах [24].

Фірмою “Shevron Research Co.” Запатентовані мастила на основі різних ПФПЕ загущених фталоціаніном (10-25%) [21]. В склад мастил може входити до 0,5% натриту натрію. Використання фталоціаніну замість фталоціаніну міді забезпечує більшу довговічність мастил (табл 3).

Оцінка по методу FTMS 791a-333, частота обертання підшипника – 167с⁻¹, осьове навантаження – 22,68 Н, радіальне навантаження – 13,61 Н. До відказу відноситься дуже великий шум при обертанні підшипника, занадто високий

момент обертання і підвищення температури підшипника на 11°C по відношенню до заданої.

У вузлах тертя, де за умовами застосування об'ємно-механічних властивостей при високій температурі має менше значення, (в основному вузли тертя ковзання) успішно застосовуються графітові і дисульфідомолібденові пасти, а також силікагелеві та амелінові мастила.

Таблиця 3

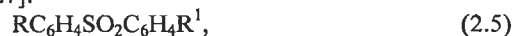
Властивості мастил на основі перфторполієфірів

Загущуючий компонент	Концентрація загусника, %	Працездатність до відказу (год.) при температурі, °C		
		260	268	316
Нітрид бору	10	200-300	-	-
	7	320	11	3
Поліперфторфенілен	22	-	>200	-
Фталоціанін без домішки + 0,5% нітриту натрію	11	1543	-	-
	10,5	498	-	-
Фталоціанін міді	11	378	-	-
Амелін	24	>1000	300-390	128-190
	21	1760	240	160
	19	-	-	120
Політетрафторетилен	30	300	220	-
	13	>2000	>650	>60

Високотемпературне мастило (стійке до 260-316°C) для високошвидкісних вальниць, яке забезпечує довготривалий ресурс роботи, складається із перфторполієфірів, які містять в молекулі 2-35 мономерів, загущених 10-25 % фталоціаніну. Для збільшення ресурсу роботи вузлів тертя додають 0,2-2,0 % NaNO₂. Мастило може бути приготоване з використанням будь-якого типу механічної обробки і диспергатора. Прикладом таких систем служить мастило, яке складається з 89% перфторполієфіру і 11% фталоціаніну [25].

Пластичні мастила на основі ПФПЕ, загущених порошками політетрафторетилену, амеліна і теломера ПТФЕ і ін. Використовують для нарізних з'єднань, підшипників високонавантажених вузлів тертя. Мастила можуть працювати при температурах до 200-350°C [26].

В якості високотемпературних мастил фірмою "Secretary of the Air Force" для металообробки використовують воду з домішкою 0,5-5% біфенілсульфонів формули [27]:



де R – OC₆H₄Z; Z=H, CH₃, CF₃, F, OCH₃, OCF₃; R¹=R, H.

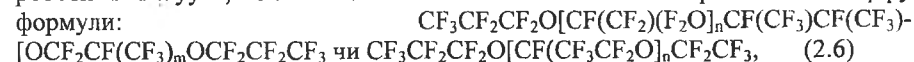
Японською фірмою Daikin Ind Ltd. запатентована композиція пластичного мастила, яка годиться для довготривалої експлуатації в умовах високих температур і низького тиску. Композиція містить полієфір формули: (CH₂CF₂CF₂O)_a-(CHClCF₂CF₂O)_b-(CCl₂CF₂CF₂O)_c-(CHF₂CF₂CF₂O)_d-

(CFCICF₂CF₂O)_e-(CF₂CF₂CF₂O)_f, де a, b, c, d, e, f = 0 чи 2 (причому 2≤a+b+c+d+e+f≤200 і 1≤a+c+d+f) і 0,5-60% фторовмісної смоли у вигляді порошку з розміром частинок ≤10мкм, взятої із групи політетрафторетану (молекулярної маси 500-800000), кополімер C₂F₄ з іншими мономерами та поліхлортрифторетилену, кополімеру C₂F₃Cl з іншими мономерами [28].

Графітове мастило на основі перфторполієфірів забезпечує в декілька раз більшу працездатність вальниць ковзання кульової опори при 200°C по відношенню з товарними мастилами. Так, у вальниці з кульками зі сталі ШХ-15 при 200°C, навантаженні 2500 Н і 60 кочень за 1 хв. на кут, рівний ±30°, графітове мастило на основі перфторполієфірів забезпечила 73 год. роботи з малим моментом тертя, тоді як дисульфідомолібденова та графітова пасти (ВНИИ НП 225 і ПФМС-4) на основі силосанової рідини – тільки 2 і 4 год. відповідно.

Силікагелеве мастило на основі ПФПЕ при 230°C забезпечила 2000 циклів роботи з стабільним коефіцієнтом кочення 0,1-0,2 гсм і більше 5000 циклів з коефіцієнтом кочення до 0,45 гсм, що більше ніж у 90 разів перевищує працездатність дисульфідомолібденової пасти ВНИИ НП-225 [24].

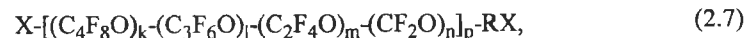
Високотемпературне пластичне мастило [29], яке використовується для роботи в вакуумі, містить 65-93 % базового масла – простого полієфіру формули:



де n і m≥2, загущеного 19-24 % 2,4-діаміно-6-окси-1,3,5-триазина, окрім того, мастило містить 7-10 % нітриду бору в вигляді сферичних частинок діаметром 0,05-0,5мкм, і 20-35 % порошку фторованого етилен-пропіленового кополімера, стабільного до 316°C.

Японською фірмою "Дайкін Коге К.К." заявлене і запатентоване в США пластичне мастило на основі малолетких хлоровмісних ПФПЕ, загущених ПТФЕ [21]. Мастило характеризується низьким тиском насичених парів і рекомендується в якості довговічної для застосування при підвищених температурах в умовах глибокого вакууму. Японською фірмою "Ніппон Мекуророн К.К." заявлена композиція [21] для застосування при підвищених температурах в умовах глибокого вакууму. В якості загущувача в ній використані порошки металів, оксидів і сульфідів (1-100%) від маси ПФПЕ). Композиція містить стабілізатор – поверхнево-активну речовину (ПАР) загальної формули :

де X – це RO, COOH, SO₃H і ін; R – це CF₃, C₂F₅, C₃F₇.



Аналогічні рішення запропоновані фірмою "Du Pont de Nemours" – композиція на основі ПФПЕ Krytox чи Freon E, загущених солями чи оксидами



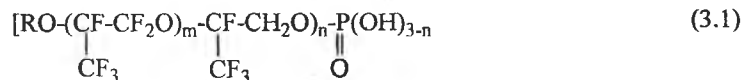
металів (Ba, Ca, Fe, Zn, Pb, Mo, Mg, Cu і ін.), графітом і милами, які містять в якості стабілізатора 0,005-20% ПАР [21] загальної формули:

де R – перфторалкіл C₁-C₆; y=3-40; X – це COOH, CH₂OH, COONH₄, CONH₂, CH₂NH₂.

При випробуваннях на ЧКМТ (204⁰С, навантаження – 400 Н, частота обертання – 10 с⁻¹, 1год.) композиції на основі ПФПЕ Krytox, що містить 1% дисульфіду молібдену і ПАР (де X- це COOH), середній діаметр плями зносу становив 0,88мм, а для аналогічної композиції без присадок – 1,5 – 1,6мм [21].

3. Пластичні мастила для покращення термоокислювальної стабільності на основі ПФПЕ

Пластичні мастила на основі ПФПЕ характеризуються недостатньо високою термоокислювальною стабільністю в присутності металів і окислювачів, а також низьким рівнем захисних властивостей [30, 31]. Тому ведучі зарубіжні фірми основну увагу приділяють розробці присадок, які покращують ті чи інші експлуатаційні властивості даних мастил. Традиційні присадки на основі нафтової сировини в перфторполіефірних пластичних мастилах неефективні внаслідок фізико-хімічної несумісності з ними [30, 31]. В якості присадок до таких мастил за звичай використовують сполуки в молекулах, яких входять різні функціональні групи і перфторполіефірні фрагменти, які б забезпечували їх розчинність в базовій рідині [30, 32, 33]. Для покращення термоокислювальної стабільності і зменшення високотемпературної корозії використовують фосфати загальної формули:

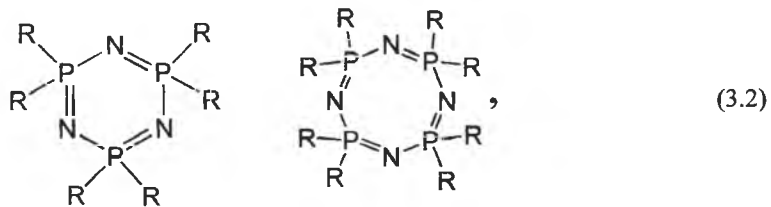


де m = 0-12; n=1-2.

Концентрації фосфату в композиції складає 0,1-2%. Результати порівняльних досліджень фосфатів різної будови приведені в роботі [34].

Фірмою “Du Pont de Nemours” запатентовані в якості інгібіторів високотемпературної корозії циклічні фосфонітрили загальної формули [34].

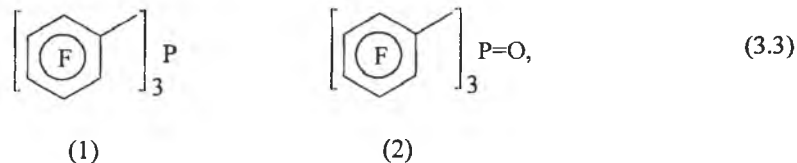
(1) (2)



де R – перфторполіефірний радикал.

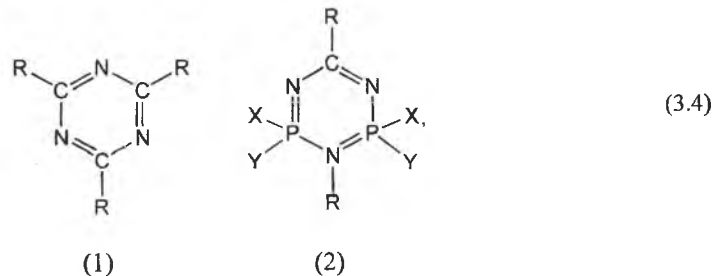
Найбільш термічно стабільний фосфонітрилоєфір (1), він термічно може бути використаний до температури 371⁰С. Ефективність фосфонітрилоєфірів в

цілому недостатня і суттєво залежить від марки металу. Корозія конструкційних матеріалів практично у всіх випадках перевищує допустиме значення (0,1-0,2 мг/см²добу) [35]:



Фірмою “Secretary of the Air Force” запатентований ряд композицій, які містять в якості стабілізаторів, які збільшують термоокислювальну стабільність, сполуки ряду перфтортрифенілфосфіна (1) чи фосфіноксида (2) [34, 36]. Хороші результати отримані при температурах 288-316⁰С. Недоліками даних сполук є значна сублимація і погана розчинність в ПФПЕ.

Аналогічні технічні рішення запропоновані [34], при введенні в ароматичне кільце різних замісників дозволяє зменшити випаровування, покращити розчинність в дисперсному середовищі. Велике поширення в якості присадок отримали заміщені триазини (1) і фосфазени (2) [37-42]:



де R- перфторалкільний чи ПФПЕ радикал, X,Y-R, чи C₆H₅, NaI, C₆F₅ і ін.

Молекула фосфазена може містити один, два чи три атоми фосфору. Ці класи сполук ефективні як інгібітори високотемпературної корозії.

Декілька робіт присвячено проблемі покращення захисних властивостей мастил на основі ПФПЕ [34]. В цих мастилах, як і в мастилах на нафтової основі, в якості інгібітора корозії використовують нітрит натрію, який однаково недостатньо ефективний.

В якості інгібіторів корозії чорних металів фірмою “Du Pont de Nemours” запатентовані перфторполіоксаалкілкарбоніві кислоти і їх амонієві солі. Розроблений ряд композицій на основі ПФПЕ, які містять в якості інгібітора корозії різні функціональні похідні ПФПЕ [34]:



де A – це COOH, CONH₂, SO₃M, CH₂OH і ін.

Проте дані про захисну ефективність цих сполук в мастилах не приводяться.

Протизношувальні присадки для перфторполіефірних мастил невідомі, хоча пошук їх ведеться давно [43]. Встановлено, що фторзаміщені фосфіни, які на початковій стадії були розроблені в якості стабілізаторів ПФПЕ при підвищених температурах, в незначній степені покращують протизношувальні властивості мастильних матеріалів, протизадирною дією в мастилах на основі ПФПЕ володіє нітрит натрію. [30].

В якості інгібіторів корозії використано фторовану кислоту (молекулярна маса 1500) і її літєві, натрієві, барієві і кальцієві солі [44]. Фторована кислота є розчинним в ПФПЕ сполукою, в прямому ланцюгу її гідрофобного радикалу міститься 27 атомів вуглецю і кисню.

Японською фірмою Daikin Ind Ltd. запатентована композиція пластичного мастила з високою хімічною і термічною стабільністю. Композиція містить фторований поліефір формули: 0,5-60%, загущений фторовмісною смолою (у вигляді порошку з розміром частинок $\leq 10\mu\text{м}$) із групи політетрафторетана (молекулярної маси 500-800000), Кополімер C_2F_4 з іншими мономерами, поліхлортрифторетилєну, кополімер $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ з іншими мономерами [28].

Модельні мастила готували на основі ПФПЕ рідини ПЕФ-180, в якості загущувачів використовували органосилікагель, політетрафторетилєн, амелін, графіт, фталоціанін і дисульфід молібдену, з концентрацією 5%. Для порівняння були використані захисні властивості товарних консерваційних мастил АМС-3, МЗ, і ЗЕС. Захисні властивості оцінювали по відношенню до сталі 10 в термовологокамері Г-4 при підвищеній вологості і температурі 50°C . і в морській воді при кімнатній температурі гравіметричним методом за ГОСТ 9.054-75.

Встановлено, що силікагелеве мастило, інгібоване фторованою кислотою, так і її солями, так само як товарні консерваційні мастила, забезпечують надійний захист сталі при підвищеній вологості і температурі. – втрата маси сталі під шаром мастила після 30 діб витримки в термовологокамері відсутня, а в морській воді має кращі властивості, ніж АМС-3, МЗ, і ЗЕС.

При використанні цих всіх загущувачів і інгібітора корозії найбільш ефективно зменшують корозію, мастила загущені органосилікагелем втрата маси сталі в морській воді ($\text{г}/\text{м}^2$) складає 1,2 і політетрафторетилєн 2,4, в той час коли мастила загущені графітом втрачають 5, дисульфідом молібдену –4, амеліном –6 і фталоціаніном –5 $\text{г}/\text{м}^2$.

Вивчено ефективність захисної дії перфторполіоксаалкілкарбонових кислот як представника класу фторовмісних ПАР в мастилах на основі ПФПЕ. У якості загусника модельних змащень використовували органосилікагель АМ-2. Для виявлення рівня захисних властивостей фторованих карбонових кислот вивчене корозійне поведіння сталі 10 і міді МІ під шаром мастила, що містить 0,03 моль/л карбонової кислоти загальної формули $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ з числом атомів вуглецю в вуглеводневому ланцюгу $n = 14, 16, 18, 20$ і 22 або перфторполіоксаалкілкарбонової кислоти загальної формули:



із сумарним числом атомів вуглецю і кисню в прямого ланцюга $n_{\text{O}} = 18, 21, 24, 27$ і 30.

Автори [45] захисні властивості при мащенні оцінювали за ГОСТ 9.054-75 у термовологокамері Г-4 при температурі повітря 50°C і 100%-ній відносній вологості, а також у модельній океанській воді при кімнатній температурі. Критерієм оцінки служила втрата маси металевих пластин під шаром мастильного матеріалу після 30 діб витримки в корозійних камерах. В результаті досліджень виявлено, що для фторованої кислоти довжина гідрофобного радикала, оптимальна з погляду найбільшої захисної ефективності, відповідає 27 атомам вуглецю і кисню в прямого ланцюга. А також, що із збільшенням молекулярної маси фторованих кислот втрата маси міді під шаром мастила спадає, що свідчить про зменшення корозійної агресивності, і поверхневої активності цих кислот.

У роботі [46] досліджено вплив більшості неорганічних, органічних та елементарно-органічних антикорозійних присадок до перфторполіефірів. В якості ПФПЕ використовувались марки типу ПЕФ. Експериментальні дослідження показали, що на корозію впливає хімічний склад як аніона, так і катіона солі. Сполуки срібла (сульфати, біхромати, нітрати, сульфіді, селеніди), які доцільно було б використати в якості присадок, що пов'язано з утворенням захисних плівок металічного срібла на активних центрах, не інгібують корозію в умовах випробувань. Солі галогеноводневих кислот в однаковій мірі прискорюють корозію сталі і деструкцію перфторполіефірів. Досліджені азотовмісні органічні сполуки не дали суттєвого позитивного результату. Комплексні органічні сполуки, які використовувались в дослідженнях є сильними акцепторами радикалів, проте вони не виявили інгібуючих властивостей процесів корозії. Виявлено, що із збільшенням концентрації присадки може чи прискорювати чи сповільнювати корозію сталі в залежності від хімічної природи сполуки. Найбільш позитивні результати отримані при використанні в якості присадки нітриту натрію при концентраціях вище 0,5% і гідрохінону при концентрації 0,05%.

Запропонована домішка до мастильних матеріалів, яка містить мінеральну оливу, порошкоподібних металічний наповнювач і стабілізатор [48]. В якості стабілізатора вона містить N, N'-алканолетилєндіамін формули:



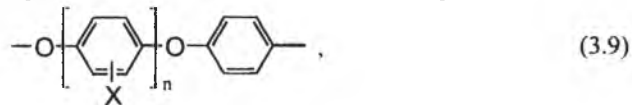
де R- алкіл $\text{C}_{10}-\text{C}_{13}$, і додатково фторовмісну речовину формули:



де R_f - алкіл C_8F_{17} чи $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_{1-3}\text{CF}(\text{CF}_3)$ при такому співвідношенні компонентів %: порошкоподібний металічний наповнювач 0,5-1,0 стабілізатор 0,04-0,2 фторовмісна речовина 0,02-0,4, мінеральна олива 10.

Фірмою "Secretary of the Air Force" запатентовані мастила на основі

ПФПЕ Кгутох, загушених заміщеними поліфеніленами [21], які характеризуються термоокислювальною стабільністю, формули:



Запропоновані мастила можуть містити до 10% силоксанових рідин.

4. Мазильні матеріали, які працюють в умовах агресивних середовищ

Пластичні мастила на основі перфторалкілполієфірів, одержаних фотоокисленням перфторолефінів при -30°C і загушених високодисперсним порошком політетрафторетилену, знайшли широке застосування в якості мастил ракетних двигунів космічних апаратів. Цьому сприяла їх стійкість до дії більшості застосовуваних в ракетній техніці палив і окисників. Недоліком цих мастил є низькі антикорозійні властивості. З випробуваних рядів сполук, які дозволяють покращити антикорозійні властивості мастил, найкращі результати показали комплексні матеріали – диметилоткадецилбензили в суміші з NaNO_2 . При внесенні 1-3% комплексів в перфторполіалкілєфірні мастила одержали продукти, які задовольняли специфікаціям МЛІ-g-23827, МЛІ-g-25013, МЛІ-g-21164, МЛІ-g-81322 [21].

Відомі пластичні мастила [24] на основі перфторполієфірів (мол.маса 3000-13.000, випаровуваність при 204°C $\Delta p < 50\%$), які одержані із оксидів гексафторопропілену. Таке дисперсійне середовище загушують від 5 до 50 % порошком ПТФЕ з молекулярною масою 35.000-50.000. Мастила працездатні при температурах $t > 204^{\circ}\text{C}$, інертні до стилового спирту та інших агресивних середовищ. Застосовують 30-40 % мастила у вигляді дисперсії в дибромо-, тетрафтор-, трихлор та трифторетані. Мастило мало пенетрацію до перемішування 276, після перемішування (60 ходів мішалки) 292, механічна стабільність за методом Shell Roll після 6 год. механічного впливу становило 325.

У статті [22] описані наукові розробки фторованих мастил для космосу, авіації та індустрії, і дана оцінка властивостей базових олив – перфторполіалкілєфірів. Технологія приготування таких пластичних мастил значно впливає на їх властивості. Вміст і природа загушувача, в'язкість та молекулярна маса базової оливи визначають загушуючий ефект пластичного мастила. Мастила на основі ПФПЕ, загушених порошком політетрафторетилену (ПТФЕ) з молекулярною масою 140.000 – 500.000, мають високу механічну стійкість, стабільність при зберіганні, хімічну стійкість до цілого ряду агресивних середовищ, у тому числі ракетного палива і окисника. Випаровуваність їх залежить від температури і визначається леткістю базової оливи. Антикорозійні властивості їх є достатньо високими і без присадок, але цей показник можна покращити введенням аморфного вуглецю, NaNO_2 та NaNO_3 .

Властивості олив та пластичних мастил на основі простих перфторованих алкільних полієфірів (ПФАПЕ) дозволяють застосовувати їх для ракетних двигунів. Так, ПФАПЕ марок РД-837 і РД-852 мають температуру кипіння 168° і 115°C , при 0,1 мм. рт. ст., кінематичну в'язкість 308 і 66 сСт при 38°C та температуру застигання -30 і -40°C , густину d_4^{25} (густина при 25°C по відношенню до густини води при 4°C і нормальному тиску) 1,9 і 1,8г/см³ відповідно. Пластичні мастила одержують загушенням ПФАПЕ порошком ПТФЕ з розміром частинок $d < 30\text{мкм}$, який має молекулярну масу 10.000-50.000. Технологія загушення, що передбачає використання ПТФЕ, дозволяє випускати пластичні мастила у вигляді 7,5% суспензії в 3-хлор- і 3-фторетані. Пластичне мастило РД-838 містить 85 %, РД-837-15 %, РД-853-88 %, РД-852-12 % ПТФЕ. Пластичні мастила РД-838 і РД-853 мають температуру краплеспадіння 138 і 119°C , пенетрацію до перемішування 283 і 305 і після перемішування (500 ходів мішалки) 290 і 312 відповідно, а виділення оливи (при дослідженні за методом федерального стандарту США 321,2) складає 5,4 і 2,4% відповідно. При випробуванні на чотирикульовій машині тертя (1200 об./хв., 75°C) мазильні матеріали на основі ПФАПЕ показали високі протизносні властивості. Мазильні матеріали на основі ПФАПЕ мають низьку випаровуваність при 204°C , не впливають на звичайні еластомери і стійкі при ударі в присутності окисників [23].

Фірма "Du Pont de Nemours" запатентовані мастила на основі ПФПЕ різної будови з температурою застигання нижче 10°C , загушених політетрафторетиленом (ПТФЕ) чи фторованими кополімерами етилену і пропілену (ФЕП) [20]. Загушувачі мали такі показники:

- політетрафторетилен мас: молекулярну масу 2000-50000, густину $2150-2280\text{ кг/м}^3$, питому площу поверхні $1,2-10\text{ м}^2/\text{г}$, розмір частинок 1-34 мкм [15]. Пропонують використовувати ПТФЕ більш тонкої дисперсності: розмір частинок сферичної форми $-0,05-0,5\text{ мкм}$. Найкращою загушуючою здатністю володіє ПТФЕ молекулярної маси 20000-30000.

- фторовані кополімери етилену і пропілену (ФЕП) мають: молекулярну масу 120000-190000, густину $2120-2470\text{ кг/м}^3$, питому площу поверхні $\sim 10\text{ м}^2/\text{г}$, розмір частинок 0,15-16 мкм. Фторвуглеводневий теломер молекулярної маси 10000-50000, характеризується температурою розм'ягчення, рівною 321°C , і високою термоокислювальною стабільністю. Характеристики мастила на основі ПФПЕ в табл. 4.

Мастило стійкі до кисню при випробуваннях за ASTM D 942 (падіння тиску кисню за 600 год при 99°C не спостерігається), витримує удар рідкого O_2 і N_2O_2 при випробуваннях за методом USAF Spec Bull, 527. Мідь під його шаром витримує на корозію. Несуча здатність (FTMS 791-6503), характеризуються середнім навантаженням по Герцу –більше 600 Н.

Мастило на основі ПФПЕ, загушених тефлоном, відрізняють достатньо висока механічна стабільність (чим нижча в'язкість основи тим нижча механічна стабільність), дуже висока хімічна стабільність, інертність до газоподібного кисню при температурі 93°C і тиску 52,7 МПа в умовах ударних

навантажень, високі протизношувальні властивості [43]. Проте колоїдна стабільність таких мастил невисока. Мастило на основі ПФПЕ, загущене ПТФЕ (молекул. маса – 35-50 тис. характеризується температурою розм'ягчення – 323–327°C), працездатне при температурах 260-316°C. Для пластичних мастил, загущених ПТФЕ чи ФЕП, характерні хороші протизадирні і протизношувальні властивості, низький коефіцієнт тертя, інертність до сильних окислювачів, кислот, лугів, розчинників. [34].

Таблиця 4

Основні фізико-хімічні характеристики мастила на основі ПФПЕ

Показники	Тефлонове мастило на основі ПФПЕ з температурою застигання, °С	
	-34	-23
Пенетрація (ASTMD 217) при 25°C до руйнування після руйнування (60 ходів поршня)	280	265
	285	275
Випаровуваність (FTMS 791-351, 22год)		
	При 204°C При 250°C	28 2
Вимивання водою (FTMS 791-3252)	3	1,6
Механічна стабільність (ASTMD 217)	–	310
Пенетрація після 100 тис. ходів поршня		

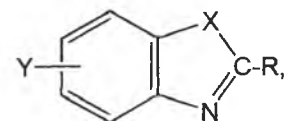
Мастильна олива, яка містить дисперсійні частинки політетрафторетилену (ПТФЕ) розміром 0,05-0,5 мкм, містить стабілізатор на основі силанів, який не дозволяє коагулювати частинкам ПТФЕ. Ця олива зменшує коефіцієнт тертя і добре просочується через фільтр. Вода, яка міститься в одній з дисперсій ПТФЕ, гідролізує силани, а продукти гідролізу стабілізують дисперсію ПТФЕ в оліві ФЕ. Змішування оливи з дисперсією ПТФЕ відбувається у працюючому двигуні [47].

В результаті пошуку присадок, які покращують основні експлуатаційні властивості тефлонових мастил, було запропоновано пластичне мастило з вмістом 1,5% нітриту натрію, яке стійке до всіх видів ракетного палива в рідкому кисні. Нітрит натрію значно покращує протизношувальні і протизадирні властивості тефлонових мастил. Його рекомендовано вводити у мастило на носії – бентоніті, модифікованому диметилгексадецилбензиламонієм (табл.5).

В'язкість ПФПЕ при 38°C. В складі композицій використовується ПТФЕ мол. маси 20-30 тис.

В роботі [21] запропоновані в якості антиокислювальних і антикорозійних присадок перфторполіоксаалкілзаміщені фосфіни чи фосфіноксиди. Встановлено, що фосфіни з більш довгими фторованими радикалами найбільш ефективні як антиокислювачі. Також в якості антиокислювальних присадок до мастил на основі ПФПЕ загущених ПТФЕ чи

ФЕП застосовують також фторзаміщені бензоксазоли, бензimidазоли і бензотіазоли [21, 49]



(4.1)

де R – перфторалкіл, перфторполіоксаалкіл; Y – це R чи H; X – це O, NH, S.

Таблиця 5

Антифрикційні властивості тефлонових мастил

Мастильна композиція	Протизношувальні властивості на ЧКМТ, діаметр плями зносу, мм		Протизадирні властивості на ЧКМТ	
	при 100 Н	при 400 Н	навапт. зварюван., Н	d, мм
ПФПЕ (96,2сСт)+13,9% ПТФЕ Без NaNO ₂ 3 1% NaNO ₂	0,418	1,235	4000	-
	0,275	1,095	>8000	2,383
ПФПЕ (85сСт)+12,3% ПТФЕ Без NaNO ₂ 3 3% NaNO ₂	0,462	0,796	8000	3,533
	0,297	0,603	8000	2,218
ПФПЕ (270сСт)+15,5% ПТФЕ Без NaNO ₂ 3 2,2% NaNO ₂	0,502	0,943	6000	-
	0,301	0,632	>8000	2,761

Результати порівняльних випробувань антикорозійних мастил з такими присадками приведені в роботі [31]. Композиції, містять 1% заміщених бензолів, витримують випробування при 232°C протягом 72 год. (за методом AFML TP-69-290) на сталених і мідних зразках, в той час як контрольні зразки, не містять присадок, випробування не витримали.

У [25] показано, що фторорганічні сполуки і мастильні матеріали на їх основі мають високу хімічну інертність до дії концентрованих лугів та хромової, хлорної, хлорсульфенової, азотної та інших кислот. В якості загущуючого компоненту використовують силікагель, алкілгалогенпохідні силану, спирти-теломери, вищі спирти жирного ряду. В результаті були створені два мастила: ВНИИ НП 264, ВНИИ НП 279. Зокрема мастило ВНИИ НП-279 в лужному середовищі, а також в середовищі повітря може бути використана в широкому інтервалі температур (від –50 до 150°C). Завдяки низьким значенням втрати маси дисперсійного середовища мастило не потребує заміни тривалий час.

Мастило ВНИИ НП 264 і ВНИИ НП 279 знайшли застосування як антифрикційний і ущільнювальний матеріал для вальниць електромоторів, насосів, перекачувальних кислоти, нагнітачів пробкових кранів, вентилів і

нарізних сполучень при роботі в агресивних середовищах в інтервалі $\pm 50^{\circ}\text{C}$ [50].

Пластичне мастило, яке працює в умовах низьких температур -55° на повітрі та в морській воді [51] містить: 50-75% перфторполієфіра на основі гексафторпропілену з температурою застигання -55°C і в'язкістю 120-140 сСт при 20° , 1-10% фракції перфторвуглеводневої оливи з в'язкістю 100-140 сСт при 20°C , і 24-40% низькомолекулярного ПТФЕ. Мастило може використовуватись в якості загущуючого мастила в виробках ракетної і космічної техніки.

З метою підвищення хімічної стійкості ПФПЕ до дії кислот Льюїса запатентований спосіб, який заключається в обробці ПФПЕ фторидом урану при 100°C із подальшим відокремленням ефіру, який містить нестабільні фрагменти [52].

5. Перфторполієфіри в якості холодагентів

Рідкі композиції, які використовуються в якості охолоджувачів з високою термостабільністю в системах охолодження холодильників і кондиціонерів містять (% 70-99 1,1,2,2- тетрафторетана і 1-30 розчинного органічного мастила формули: $\text{R-CH-CH}_2\text{-YXC(O)}$, де $\text{R}=\text{H}$, вуглеводневий радикал $\text{C}_5\text{-C}_{15}$ чи R^2COOR^1 ; $\text{R}^1=\text{H}$ чи нижчий алкіл; R^2 -алкілен; $\text{X}=\text{O}$ чи NR^3 ; $\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^2\text{N(R}^4)_2$; R^4 - алкілен; Y-C(O) , CH_2 , C=NR^5 ; R^5 -алкілен, також приєднаний до X з утворенням другої циклічної групи, бажано 6-членної [53].

Для виготовлення холодагентів чи робочих рідин теплових насосів з низькою озоноруйнуючою і корозійною активністю використовують суміш 20-99 (60-99)% 1-хлор-1,1,3,3,3-пентафторпропана і /чи 3-хлоро-1,1,1,2,2-пентафторпропана (I) і 1-80 (1-40%) 2,2-дихлоро-1,1,1-трифторетана (II), і/чи 1,2-дихлоро-1,1,2-трифторетана і/чи 1,1-дихлоро-1,1,2-трифторетана [54].

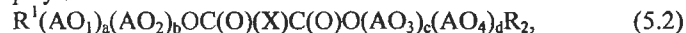
Композиції, які застосовуються в якості холодагентів містять насичені фреони із груп 1,1,1,2-, 1,1,2,2-тетрафторетана і пентафторетана, гомополімери чи кополімери із числа поліактилатів, які містять C_1 алкіл C_{1-7} , число мономерних груп $n=3-20$, чи фторалкіл $\text{C}_{1-18(1-4)}$. Для отримання кополімеру використовують перфторалкілакрилати формули:



де R_f – перфторалкіл C_{1-20} , $x=1-4$. Кількість полімерних масил в КМ 10-50% [55].

В якості холодагентів в охолоджуючих системах, містять (%) 51-56 перфтор-1,2-диметилциклобутана (I), 1-3 метанола (II) і 37-47 1,1-дихлор-1-фторетана (III) чи 29-39 I, 0,7-1,7 II і 60-70 1,1-дихлор-2,2,2-трифторетана, можливо містить як домішки ≤ 5 1,2-дихлор-1,2,2-трифторетана [56].

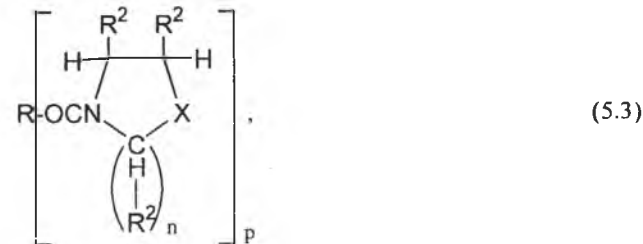
Пропонується мастильно-оливна композиція для холодильних машин, яка має покращену сумісність з фреоном HFC-134a в широкому інтервалі температур і високими електроізоляційними властивостями, яка містить складний ефір формули:



де X – двовалентний кислотний залишок, AO_1 , AO_2 , AO_3 , AO_4 – залишки оксіалкіленів C_{1-4} , R_1 і R_2 – вуглеводневі групи $\text{C}_1\text{-C}_{17}$, a, b, c, d = 1-50.

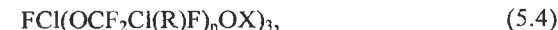
Ефір отримують за реакцією кислоти, наприклад адипінової і поліалкіленгліколя [57].

Запропонований спосіб отримання композицій, які використовуються в якості охолоджувальних рідин в холодильниках і кондиціонерах. Композиції містять амідовмісні і фторовмісні полімерні вуглеводні, які використовуються в холодильниках і кондиціонерах. Композиція містить в якості основного компонента А фторовмісні сполуки C_{1-20} в кількості 70-99% (наприклад 1,1,1,2-тетрафторетан) і 1-30% розчинного в А тетамін формули I де a=1 чи 2, b=2.



Якщо $p=1$, то R -вуглеводневий залишок C_{1-18} чи поліалкіленовий чи поліоксіалкіленовий залишок, який містить 1-20 мономерних груп. Якщо $p=2$ то R – алкіленовий за лишок, C_{1-20} , $\text{R}^2=\text{H}$ або C_{1-18} , $n=1-2$. $\text{X}=\text{O}$ чи N-R_3 , R^3 – вуглеводневий радикал C_{1-18} чи $-\text{C(O)R}^4$, де R^4 – вуглеводневий радикал R C_{1-15} [58].

В якості мастильного матеріалу для компресорів холодильних машин, які працюють на холодагенті HFC-1349, патентуються сполуки формули з індексом в'язкості ≥ 20 :



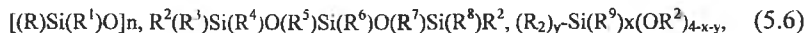
де $\text{X}=\text{CF}_3$, C_2F_5 , CF_2OCF_3 , $\text{R}=\text{F}$, CF_2Cl , CFCl_2 , CCl_3 , перфторалкіл, $n=1-50$. З молекул масою 1000-5000 і в'язкістю 0-200 сСт при 40° , при температурах від -18 до 100° . Мастильний матеріал змішується з холодагентом у співвідношенні 1:20 – 20:1 і в композицію додають протизадирні і протизношувальні присадки, антиоксиданти, інгібітори корозії, в'язкісні і миючі присадки [59].

Патентуються фторовмісні мастильні оливи для холодильних машин, які працюють на холодагенті R134a (1,1,1,2-тетрафторетан). Олива представляє собою фторалкілзамінені кополімери $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ і $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ чи $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ чи кополімеру $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ і $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ з молекулярною масою 300-3000, в'язкістю 5-150 сСт при 37° , індексом в'язкості ≥ 20 і зменшуються з R134a в діапазоні температур від -40 до 20° . Олива може мати формулу:



де $\text{R}^2=\text{H}$ чи Me , $\text{R}^1=\text{CH}(\text{Me})\text{-CH}_2\text{O}$, R і $\text{R}^3=\text{H}$, алкіл, фторалкіл, $m=4-36$, $n=0-36$, R і R^3 – можуть мати формулу $(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ де $x=1-4$, $y=0-15$ [60].

Композиція рефрижераторної оливи, яка містить ≥ 1 сполук формул:



де R_2 – алкіл C_{1-30} , арил чи циклоалкіл C_{6-30} , $R-R^8$ – фторалкіл C_{1-30} , фторарил чи фторциклоалкіл C_{6-30} , R^9 – фторциклоалкіл C_{6-30} , $n=3-6$; $1 \leq x \leq 4$; $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq x+y \leq 4$ [61].

Запропонований спосіб отримання аерозольної композиції з хорошим розпиленням порошкоподібного мастила в результаті застосування специфічного дисперсійного середовища, пропеленту і домішок. Аерозольна композиція містить дисперсійне середовище (наприклад – ізопропанол, 1,1,1-трихлоретан), мастило (графіт, нітрид бору, слюда, дисульфід молібдену, фторовмісна смола, тальк і їх комбінації), пропелент (диметилловий ефір і домішки аніонних ПАВ / складний ефір фосфорної кислоти, карбонова кислота і т.д.) [62].

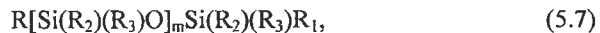
Запропонована аерозольна композиція, яка відрізняється низьким вмістом фторвуглеводнів, має низьку температуру займання. Для приготування композиції використовують базову оливу – газова фракція з пропелентом на основі фторхлорвуглеводнів (1,1,2-трифтор-1,2,2-трифторетан). Аерозоль може бути використаний в замкнутому просторі. Відрізняється пониженим вмістом фреону, що може мати екологічні переваги [63].

Патентується холодагент для холодильних машин, який містить 70-99% фторвуглеводня C_{1-3} (1,1,1,2 – тетрафторетан) і 1-30% сполук формул:



де R – вуглеводневий радикал, поліаміноалкіл, група формули R^3XR^4 , R^1 і $R^2=H$ чи низький аліфатичний замісник, $X=O$ чи NR^5 , R^3-H , вуглеводневий радикал, гідроксилалкіл, аміноалкіл, R^4 – алкілен чи R^3X представляє морфоліл з'єднаний з R^4 через N , R^5-H чи нітроалкіл $X=O$ або 1 ; $y=1$ чи 2 , $Z=1$ чи 2 $x+y+z=3$ [64].

Олива стійка до холодагентів, наприклад фторвуглеводневого типу, з високими протизадирними властивостями, представляє собою композицію базової оливи (нафтової чи синтетичної) і 0,01-10% фторованого силосана формули:



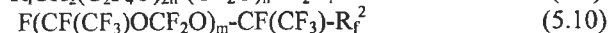
де R і R_1 – алкіл C_{1-20} , арил C_{6-30} , циклоалкіл C_{6-30} , F -заміщені арил C_{6-30} , R_2 і R_3 – F -заміщені алкіл C_{1-20} , F -заміщені арил C_{6-30} чи F -заміщені циклоалкіл C_{6-30} , $m=1-100$ [65].

В основу із синтетичної чи нафтової оливи чи їх суміші додають більше 5% ВМС, які мають в складі перфторалкілполіефіру карбоксильну чи гідроксильну групу. Мастило вказаного складу застосовують в холодильниках. Наприклад в основу із суміші нафтової оливи (VG-32) α -олефінового мономеру (VG-60) і додають 0,25% перфторалкіл поліефіра карбонової кислоти формули:



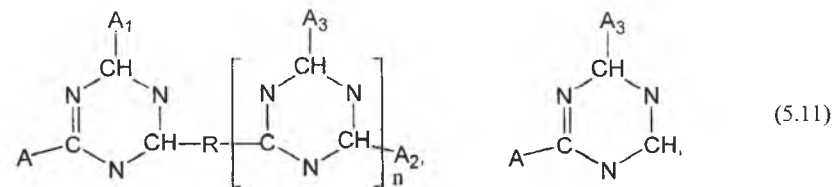
При використанні для мастила чистого мономеру α -олефіну навантажена заїдання складає 5,8 кН, домішка 0,25% ПФАПЕ збільшує граничне навантаження до 29,60 кН ($20^\circ C$ і 300 об/хв) [66].

Мастильна олива, яку отримують при змішуванні нафтової оливи, алкілбензолу з перфторполіефіром формули I і II



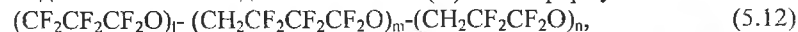
($R_f, R_f^1, R_f^2 = F, COOH, COOCH_3, CH_2OH$; $n=5-10, m=8-18$) чи його похідних [67].

Мастильна олива для холодильних машин, добре сумісна з тетрафторетаном в широкому діапазоні температур, містить суміш перфторполіефіра (ПФПЕ) чи фторхлорвуглеводень і 1-100% сполуки формули (I), де R – ПТФЕ, перфторполіефір чи перфторвуглеводень C_{1-200} , A, A_1, A_2, A_3 – ПТФЕ, перфторетер чи перфторалкіл C_{1-200} , $n=0-40$:



Група формули (II) може включати одну чи декілька структур [68].

Мастильна олива для холодильних машин, на основі галогеновмісних вуглеводнів в якості холодагентів містять (A) ланки формули:



де $l, m, n \geq 0, 2 \leq l+m+n \leq 200, 60 \leq (m+2l)/(l+m+n) \leq 95$; і (B) ≥ 1 $CH_2OH, COO-CH_2CH_2CH_2OC=CH-CH=CHCH=CH-CF_2-CF_3$ [69].

6. Мастильні матеріали для магнітних записуючих пристроїв

Запропонований мастильний матеріал для магнітних плівок, не втрачає мастильної здатності при низьких температурах [70]. Мастильний матеріал, що містить сполуки формули $C_nF_{2n+1}-CONHR$ (R – вуглеводневий радикал $n \geq 3$) можливо у співвідношенні з іншими відомими мастильними матеріалами, отримують при взаємодії сполуки формули $C_nF_{2n+1}-COCl$ з алкіламіном.

Запропонований мастильний матеріал – рідкі фторовані сполуки формули:

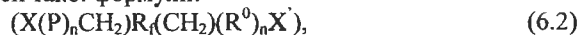


де $n=16-60$.

Молекулярна маса 300, тиск насичених парів $10 \cdot 10^{-1}$ мм рт.ст [71]. Мастильний матеріал готують на основі фторованого пластичного мастила з молекулярною масою 2000, перед тим нагріваючи її в присутності кислот в

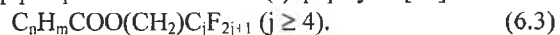
атмосфері кисню для зниження молекулярної маси. Мастильний матеріал використовують в магнітних записуючих системах в вигляді просочування зубчатого матеріалу (штучного волокна), із якого виготовлені вкладки, які поміщаються в записуючу касету. Цей мастильний матеріал використовують для підвищення довговічності систем, виключаючи їхню нестабільність.

Розроблене мастило призначене для фіксації і утримання на поверхні магнітного диску спеціальних компонентів [72]. Мастило представляє собою фторований поліоксисилклен такої формули:



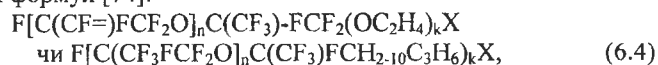
де R_f – фторовмісний поліоксисилклен, R і R^0 – оксисилклен, який містить 2-3 атома вуглецю, n і n' – множники, кожний із яких ≥ 1 , X і X' – полімерні групи вигляду $OC_mH_{2m}COOR'$, $m \geq 1$, $R'-H$ чи алкільний радикал з 1-2 атомами вуглецю. Для виробництва мастил молекулярної маси 92000 використовують фторовані карбонові кислоти типу $CF_3(CF_2)_6COOH$, $HOOCF_2O(C_2F_4O)(CF_2O)_nCF_2COOH$ молекулярної маси 5000 і 25000.

Запропоноване стабільне мастило з покращеною мастильною здатністю при низьких температурах, яка придатна для використання в різних механізмах, а також в технології обробки в феромагнітних звукозаписуючих плівках, і містить перфторалкловий ефір карбонової кислоти (I) формули [73]:



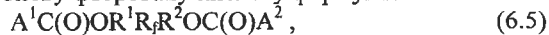
Сполуки отримують реакцією хлорангідриду карбонової кислоти C_nH_mCOCl ($m \leq 2n+1$, $n \leq 25$) з еквімолекулярною кількістю фторзаміщеного спирту $C_jF_{2j+1}CH_2OH$ в середовищі такого розчинника як хлороформ в присутності основи (триетиламіну) при 25° .

Запропонована мастильна композиція для магнітних дисків, яка міститься в якості основного компоненту сполуки формули $R-CH_2-R_m^1X$, де R – фторовмісний поліоксисилклен, R^1 – оксисилклен, X – полярна група, $m = 1$, наприклад сполуки формул [74]:



де $n = 14$ (в середньому) і $k=6$ (в середньому). Сполуку отримують реакцією перфторованого поліефіру карбонової кислоти з $C_2F_3Cl_3$ в присутності кислот, при цьому отримують сполуки формули $F[C(CF_3)FCF_2O]_nC(CF_3)FCH_2OH$, яке потім взаємодіє в присутності кислот з C_2H_4O .

Мастило містить дикарбонову фторовану кислоту формули:

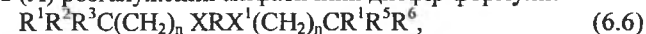


де R_f – двовалентна перфторполіефірна група, R^1 і R^2 – однакові чи різні вуглеводневі групи, A^1 і A^2 – однакові чи різні органічні карбоксилівмісні групи. Додаток знижує знос при ковзанні двох твердих матеріалів – магнітного записуючого середовища і магнітної головки [75].

Запропоноване мастильне покриття для обертаючих записуючих магнітних дисків. В склад середовища для магнітних записів входить субстрат, магнітний шар на субстраті, захисне покриття на магнітному шарі і мастило захисного

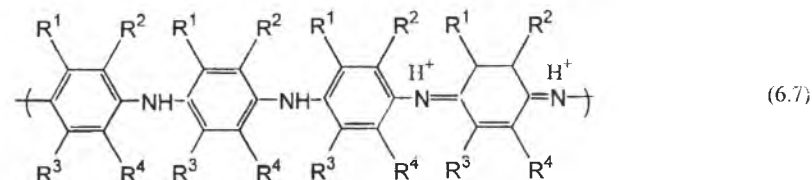
покриття, включаючи фторовані поліефіри, які безпосередньо входять в контакт з поверхнею захисного покриття [76].

Мастило містить (A) розгалужений аліфатичний діефір формули:



де R_{1-6} – однакові чи різні вуглеводневі групи C_{1-8} , R – фторована лінійна вуглеводнева група C_{6-18} , X і $X^1=OCO$ чи COO , $n=0-6$, і (B) аліфатичний амін формули $R_7N(R_8)R_9$, де $R_{7-9} = H$ однакові чи різні вуглеводневі групи C_{1-26} . Співвідношення B:A становить від 100:1 - 0,01:1. Мастило в кількості 0,5-20 мг/м² наноситься на феромагнітний металічний шар магнітного записуючого обладнання [77].

Запропоноване провідне мастило з магнітним середовищем для запису інформації, яке складається з перфторполіефіра і не менш ніж однієї провідної сполуки, який складає 0,1 – 99,9% і має формулу [78]:



де R_{1-4} – галоген H, OH, SO_4 , $COOH$, NO_2 , NH_2 , алкіль, арил; H^+ – протон кислоти, A^- – основа, спряжена з протоном кислоти.

Запропоновано нову сполуку із фторованого вуглеводню, молекула якого містить атоми кисню і сірки і отримують при нуклеофільній реакції фтористої сполуки з вуглеводнем. Отримана сполука рекомендується в якості оливи для холодильників, а також мастильного середовища для магнітних регуляторів [79].

Перфторполіефіри формули $[OOCR_fCOOR_3N^+R_1N^+R_3]_n$ використовують як мастила для магнітних реєструючих середовищ в кількості 0,5-100 мг/м². У приведеній формулі R_f – перфторефірний радикал, можливо частково гідрований, R_1 – алкіль C_{2-18} , $R=N$, вуглеводневий радикал C_{6-22} , $n > 1$ [80].

Мастильний засіб для мастильного реєструючих пристроїв [81], містить >90% феромагнітного металу (Co) і складається зі сполуки (A) формули $R^1OP(O)(OH)_2$ де R^1 – вуглеводнева група C_{8-26} , і сполуки (B) формули $R^5R^2COO(R^3O)_nR^4$ чи $R^6R^2COO(R^3O)_nR^4R^7$, де $R^{5-7}=(CF_3)_aCF_{3-a}(CF_2)_b$; $a=1-3$; $a+b=1-11$; $n=1-8$; R^2 – алкіль чи алкіл C_{2-14} ; R^3 – алкіль C_{1-4} ; R_4 – алкіль C_{2-18} .

Захисні мастила для тонкоплівкових реєструючих приладів містить перфторалклові ефіри і циклічні фосфазени формули $(N=PR_2)_n$ де $R=OAr$ чи $OCH_2(CF_2)_mX$, причому один із R обов'язково $OCH_2(CF_2)_mX$ де Ar – феніл, галогенфеніл, фенілоксилан, пергалогеналкільфеніл; $n=3$ чи 4, $m=1-5$; $X=H, F$ [82].

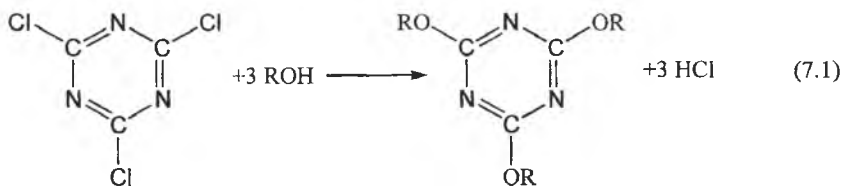
Запропоновано мастильний матеріал для феромагнітних звукозаписуючих плівок, який характеризується високою мастильною здатністю (навіть при низьких температурах) і антикорозійними властивостями і містить ефір перфтортіолової кислоти формули $C_nF_{2n+1}COSR$, де R – вуглеводневий група, $n \geq 4$. Наприклад мірістиловий ефір пентадекафтортіооктанової кислоти [83].

7. Фторовані рідини як основа для створення нових мастильних матеріалів

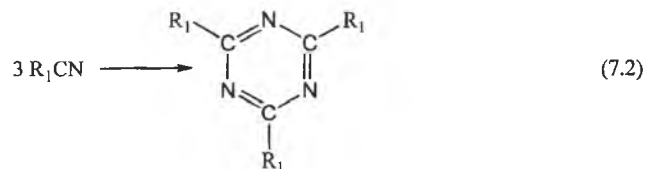
Ведучі закордонні фірми вирішують проблему покращення експлуатаційних властивостей мастильних матеріалів на основі фторованих рідин у двох напрямках: створюють функціональні присадки, які покращують термоокисну стабільність і захисні властивості товарних ПФПЕ, чи нові синтезують рідини, в молекулах яких містяться більш ефективні функціональні групи [22].

Синтез нових рідин, хоча і є більш складним завданням, чим використання присадок, забезпечує більш радикальне вирішення проблеми мащення спеціальних вузлів тертя. За однією з технологій можливо отримання ряду рідин різної молекулярної маси, яка володіє широким спектром фізико-хімічних і реологічних властивостей. Такі рідини мають однорідний хімічний склад, що сприятливо впливає на їх низькотемпературні властивості і стабільність. Крім того, окремі властивості нових рідин можна покращити за допомогою присадок [37, 84-86].

Найбільш вивчений і самий показний клас синтетичних рідин на основі ПФПЕ є перфтортриазини. Початок розвитку хімії сім-1,3,5-триазинів можна віднести до 1961 року [87]. З тих пір запатентовано багато триазинів, в молекулах яких містяться перфторполіефірні, перфторалкільні, перфторфенільні і інші замісники. [87, 88]. Сім-1,3,5-триазини отримують взаємодією ціанурхлориду зі спиртами [88]:



чи каталітичною циклізацією нітрилів [88]:



де R – алкіл, арил, $C_nF_{2n+1}CH_2$; R_1 – перфторалкільний, перфторполіоксалкільний радикал.

Триазини досить перспективні в якості мастильних матеріалів, які використовуються при високих температурах (до 343°C) [89]. Найкращі результати отримані при використанні перфторполіоксалкілтриазинів загальної формули:



де $n = 3, 4$.

Наприклад, триазин з $n = 3$ [87], характеризується кінематичною в'язкістю $69000 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $t = -40^\circ\text{C}$, $87000 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $-28,9^\circ\text{C}$, $1600 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $t = -17,78^\circ\text{C}$, $19,9 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $t = 37,78^\circ\text{C}$ і $3 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $t = -98,85^\circ\text{C}$. Температура застигання його становить мінус $45 - 46^\circ\text{C}$, випаровуваність при 204°C за 24 год. становила 6,5%. Окислювально-корозійну стійкість триазинів порівнювали з іншими темостійкими рідинами (поліфеніловим ефіром, С-ефіром, ПФПЕ) за методом FTMS 791-351. В результаті отримали дані, на основі яких можна стверджувати, що стабільність в ряду термотривких рідин зменшується таким чином:

Триазин > поліфенілвий ефір > С-ефір > ПФПЕ. (7.4)

Співставлення рідин різних хімічних класів по окислювально-корозійній стабільності затруднено внаслідок різного механізму їх розкладу. В роботі [88] послідовно вивчений механізм розкладу поліфенілових ефірів. Можливо, що С-ефіри розкладаються по аналогічному механізму [88]. Механізм окислювальної деградації ПФПЕ автори [88] пояснюється двома факторами. По-перше, гетероциклічні ароматичні фрагменти в молекулі триазину досить стабільні до окислення і є пасткою вільних радикалів, які утворюються при розкладі [88]. По-друге, молекули ПФПЕ містять невелике число не повністю фторованих фрагментів, хімічні зв'язки в яких значно менш стабільні, ніж повністю фторований основний ланцюг. У випадку триазинів можливість неповного фторування виключається [88].

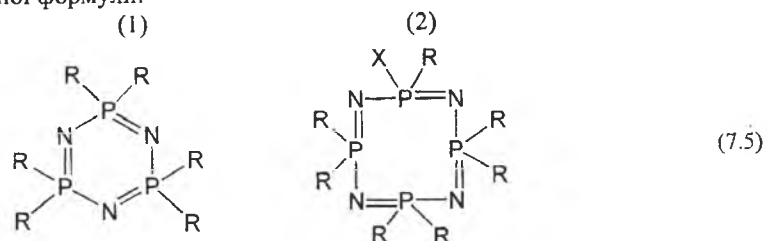
У роботі [88] представлені результати порівняльних випробувань ПФПЕ "Крайтокс" і триазину на машині тертя за схемою "кулька – диск". З цих даних видно, що ПФПЕ забезпечує менший коефіцієнт тертя в інтервалі температур $20 - 290^\circ\text{C}$, однак при 300°C і вище має перевагу триазин, так як метали не каталізують його розклад. Таким чином, триазини перспективні в якості мастильних матеріалів при високих температурах в умовах окислення в контакті з металами. Інтенсивне вивчення сполук цього класу продовжується [89].

В роботах [32, 37-42, 90 – 94] показано, що гетероциклічні фосфор-, і азотовмісні сполуки (фосфа-сім триазини) суттєво підвищують термоокисну стабільність і покращують мастильні властивості мінеральних олій [86]. Однак довгий проміжок часу отримати фторзаміщені фосфа-сім-триазини з допустимими низькотемпературними і в'язкісно-температурними

властивостями не вдавалось [22]. Введення фосфоровмісних гетероциклічних фрагментів в молекулу ПФПЕ сприяє покращенню їх високотемпературних властивостей.

При наявності в молекулі п'ятивалентного фосфору можливо широке варіювання замісників, в тому числі і фторованих. Для сполук інших класів можливості перфторалкілювання досить обмежені. Фосфа-сім-триазинові фрагменти, є так само як і триазини, ефективними пастками вільних радикалів, надають рідині покращену термоокисну стабільність [22]. Крім того при наявності в молекулі фосфору суттєво покращити мастильні властивості рідини. [22].

Фірмою "Du Pont de Nemours" запатентовані фосфа-сім-триазини [22] загальної формули:

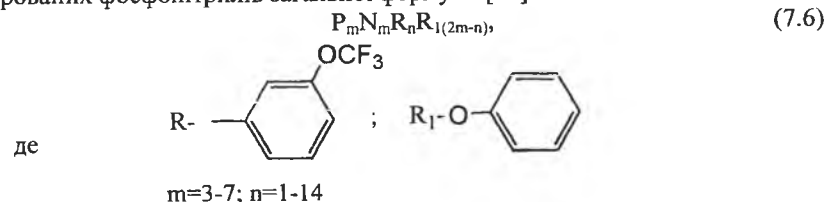


де R – це $\text{OCH}_2\text{CFY}(\text{OCF}_2\text{CFY})\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Y}$; X - чи F, Cl, Br чи R; Y – F чи CF_3 ; n = 1-10.

За даними роботи виявлено [22] вплив будови фосфа-сім-триазинів (1, 2) та їх основні фізико-хімічні властивості. Збільшення ступеню полімеризації n перфторполіоксалкільного радикалу приводить до підвищення температури застигання і збільшення в'язкості рідини. Із заміною трифторметильної групи на атом фтору індекс в'язкості збільшується при зменшенні в'язкості.

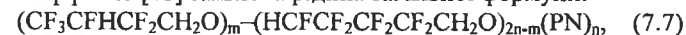
Заміна атома хлору на радикал R призводить до зменшення випаровуваності при підвищених температурах. Ще більше знижується випаровуваність при одночасній заміні атома хлору на радикал і фтору на групу CF_3 . Рідини (1, 2) негорючі, мають високу температуру кипіння (в деяких випадках більш 500°C), термічно стабільні, навіть в присутності сильних окисників, хімічно інертні, володіють хорошими мастильними властивостями, завдяки чому їх можна з успіхом застосовувати в якості основи для високотемпературних мастильних матеріалів [22].

Тою ж фірмою запатентовані рідини близької будови на основі фторованих фосфонітрилів загальної формули [22]:



Ці рідини мають високі протизношувальні властивості. За гідролітичною, та термо- і термоокислювальною стабільності вони кращі за рідини (1, 2), оскільки в їх молекулі не міститься метиленові групи. Характерною їх особливістю є велика різниця між температурами плавлення і кипіння. Це забезпечує перевагу рідини формули (7.6) як мастильних матеріалів.

Японською фірмою [22] заявлена рідина загальної формули:



де $n=3-4; 1 \leq m \leq 2n-1$.

Вона аналогічна по структурі рідинам формул (7.5), (7.6). Особливість будови її молекули полягає у відсутності в радикалі розгалужень, що покращує низькотемпературні властивості рідини. Однак термоокислювальна стабільність цих рідин формули (7.7) дещо нижче, чим рідини формул (7.5), (7.6), із-за наявності в їх молекулах великого числа C-H зв'язків. Рідини такої будови рекомендовані для використання в ротатійних насосах, де не потребується високі термоокислювальні властивості. Схожі рішення приведені в патентах [22].

NASA [86] запропонована мастильний матеріал на основі монофосфа-сім-триазини загальної формули:

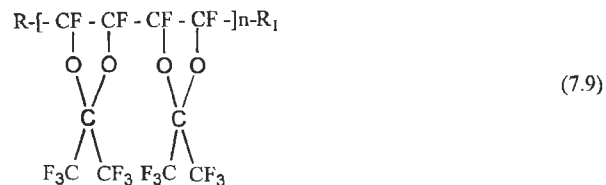


де R – $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$; $\text{R}' - \text{C}_2\text{F}_5\text{O} - (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x - (\text{CF}_2\text{O})_y$; $x+y=2-200$; $y/x=0, 1-10$.

У роботі [86] розроблений оригінальний метод покращення термоокислювальної стабільності фторованих рідин. ПФПЕ "Фомблін Z" піддають термічному окисненню в контакт з металічним каталізатором з метою розкладу нестабільних фрагментів молекул. Оброблений таким способом ПФПЕ використовують в якості основи для отримання монофосфа-сім-триазинів формули (7.8). Отримані дані про термоокислювальну стабільність синтезованих рідин по відношенню до ПФПЕ "Фомблін Z". Випробування проводили в герметичній склянній ампулі з титановим каталізатором в атмосфері кисню при 300°C на протязі 8 год. Отримані результати показують, що монофосфа-сім-триазини формули (7.8) при однаковій молекулярній масі з ПФПЕ мають кращу термоокислювальну стабільність в умовах випробувань в 2650 раз. Рідини V можуть бути використані в якості основи мастильних матеріалів, які застосовуються для роботи в умовах окислення при температурах від -55 до $+300^\circ\text{C}$. Слід відмітити, що мастильних матеріалів з

високим рівнем реологічних і експлуатаційних властивостей раніше відомо не було.

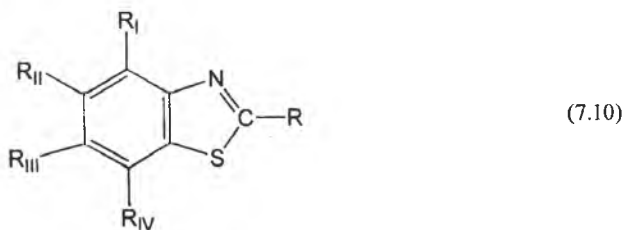
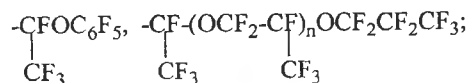
Серед інших класів нових фторовмісних рідин з гетероциклічними фрагментами в молекулах представляють інтерес рідини на основі циклічних окосполук. Фірмою "Du Pont de Nemours" запатентовані олігомери перфтор(2,2-диметил-1,3-диоксола) [22] загальної формули:



де $n = 1-4$; $R_1 - \text{H}, -\text{COF}$.

Аналогічні рішення запропоновані в патентах [22]. Продукти такої будови при $n = 2,3$ є рухливими рідинами, при $n=6,8$ – високов'язкими. Область застосування рідин з диоксоловими фрагментами в молекулах визначаються їх високою термоокислювальною і хімічною стабільністю.

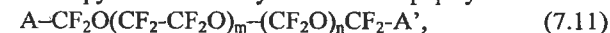
В патентній та хімічно-технічній літературі є також відомості про інші синтетичні ПФПЕ, які застосовуються в якості мастильних матеріалів. Фірмою "Du Pont de Nemours" [22] розроблені синтетичні ПФПЕ, в молекулах яких містяться бензотриазольні фрагменти:



де $R - \text{це } \text{ізо-}\text{C}_3\text{H}_7, -(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3,$
 $n=1-10$; $R_I, R_{II}, R_{III}, R_{IV} - \text{це } \text{H}, \text{Hal і ін.}$

Рідини IV молекулярної маси 800-8000 володіють хорошою термостабільністю [22]. Полярні замісники в ароматичному кільці їх молекули сприяють посиленню адгезії до металічної поверхні вузла тертя. Крім того, такі рідини володіють високою гідролітичною і хімічною стабільністю [95] і можуть бути використані в якості мастильного матеріалу в контактi з агресивними середовищами.

Ведучі зарубіжні фірми приділяють багато уваги розвитку нових ПФПЕ з кінцевими функціональними групами в молекулі загальної формули:



де $m/n = 0,2-5$, $A, A' - \text{COOH}, \text{COF}, >\text{C}=\text{C}, \text{I}, \text{CN}, \text{NCO і ін.}$

Завдяки лінійній будові молекул, а також високому вмісту ефірних зв'язків окремі представники рідин такого роду мають температуру застигання нижче -130°C . Низькотемпературні властивості можуть бути покращені в результаті збільшення числа ефірних зв'язків в молекулі і довжини перфторполіоксикаленового фрагменту. Кінцеві функціональні групи в молекулах надають цим рідинам поверхнево-активні властивості, при цьому покращуються адгезійні, захисні і антикорозійні властивості [22].

8. Висновки

1. Результати досліджень дозволяють стверджувати, що перфторполіефіри за термічними, термоокисними, в'язкісними та антифрикційними властивостями можуть служити основою для створення рідких і пластичних матеріалів, які контактують з рідкими і твердими окисниками, та для важконавантажених вузлів тертя.
2. Володіючи цілим рядом унікальних експлуатаційних властивостей, мастильні матеріали на основі ПФПЕ мають два істотних недоліки, що стримують їхнє застосування. Вони недостатньо стабільні при температурах вище 250°C в контактi з металами і мають низькі захисні властивості при помірних температурах в умовах підвищеної вологості. Поліпшення експлуатаційних властивостей мастильних матеріалів на основі ПФПЕ можливо у двох напрямках: введенням загусників, легуючих добавок і синтезом продуктів нових видів ПФПЕ, що містять різні функціональні групи.

1. Lawson Neal D.— Aircraft Eng., 1986.— v. 58.— N 2.— p. 2—9.
2. Habbi L., Corti C.— Tribol. e'Lubrific., 1985. v 20 N 3 p. 109—116.
3. Schwckerath W.— Tribol. und Schmierung., 1987, Bd. 34, N 1, p.22-38.
4. Caporiccio G.J.— Fluorine Chem., 1986.—v.33. — #1-4.—p. 314-320.
5. Laurenson L., — Vacuum technology, 1977.— v.28, N11, p.61-72.
6. Lipp.I.C. — Lubric. Eng., 1968.—v.24.—N 4.—p.154-162.
7. Cosmacini E., Veronesi V— Wear, 1986. v. 108, N 3, p. 269-283.
8. Sianesi D., Zamboni V.— Wear, 1971 v. 18, N 2, p 85-100.
9. Sianesi D.— La chimica e l'industria, 191)8, v. 50, N 2. s. 206—214.
10. Проспект фірми "Klubber Lubrication (ФРГ)". Смазки сериі Barrierta.
11. Проспект фірми "Klubber Lubrication (ФРГ)". Смазки сериі Structoscoral.
12. Проспект фірми "Kliiber Lubrication". Смазки сериі Oxigenoex.
13. Проспект фірми "Rfiner CJeisctie Fabric". Смазки сериі Ontropeen.
14. Проспект фірми "AB Axel Christiemssemi" (Швеція). Смазки сериі Staboil.
15. Перфторполіефіри как основа смазочных материалов/ В.Г.Мельников, Т.В.Попкова, Л.Б.Капустина, М.В.Доброва //Химия и технология топлив и масел.—1990.—№4.—с.36-38.
16. Sianesi D. Chim. Ind. (Milan).—p. 50.—1968.

17. Циклічні фосфазени заміщені фторфенокси і перфтораліфенокси групами. (Fluorinated phenoxy) (3-perfluoroalkylphenoxy)-cyclic phosphazenes: Пат. 05015405 США, МКИ 5 С 10 М 137/16/ Kishore K., Pawloski Chester; The Dow Chemical Co.– № 417363, Заявл. 5.10.89, Опубл. 14.05.91, НКИ К52/499.
18. Фторсилоксанові мастила. Пат.5445751 США, МКИ5 С10 М 107/50/ Kanzaki Yasue, Kobayashi Hideki, Masatomi Toru, Murakami Ichiro; Dow Corning Toroy Silicon Co., Ltd.– №187241; Заявл. 26.1.94; Опубл. 29.8.95; Приор. 3.3.93, № 5-067535 (Японія); НКИ 252/49.6
19. Порошкоподібні сульфони як високотемпературні мастила. Пат.5641737 США, МКИ6 С 10 М 135/08/ Forster Nelson H.; USA Secretary of the Air Force.– № 574063; Заявл. 18.12.95; Опубл. 24.6.97; НКИ 508/568
20. Зарубежні пластическі смазки, стійкіє к агресивним середам / В.Г.Мельников, М.Б.Бакалейников, Т.В.Попкова, Р.Г.Платонова //Химия и технология топлив и масел.– 1991.–№10%–с.38-39.
21. Зарубежні високотемпературні пластическі смазки на основє перфторполиєфіров / В.Г.Мельников, Т.В.Попкова, М.Б.Бакалейников, Р.И.Кобзова, Л.Б.Капустина //Химия и технология топлив и масел.–1991.–№11%–с.34-37.
22. Новіє фторированіє жидкостіє кк основа смазочних матеріалов / В.Г.Мельников, Т.В.Попкова, Л.Б.Капустина //Химия и технология топлив и масел.–1990.–№7.–с.35-38.
23. Schwickerath W.–Tribol. Und Schmierungstechn., 1987.–Bd.34.–№1.–p.22-38
24. Новіє високотемпературні смазки на основє перфторполиєфіров и их работоспособність в подшипниках качєния и скольжения / Р.И. Кобзова, Е.М.Никаноров, Т.К.Остовская, К.И.Климов //Химия и технология топлив и масел.–1977.–№8–с.31-33.
25. Refluoropolyether greases thickened with metal – free phthalocyanine/ Dreher John – № 3432432. Заявлено 10.02.67. Опубліковано 11.03.69.
26. Кобзова Р.И., Климов К.И., Никаноров Е.М., Шульженко И.В., Егорова З.Д., Гуренков Б.С. Пластическіє сазки работоспособніє при 200°С и выше // сб. «Пластическіє смазки».– Киев.–«Наукова думка», 1975.–с.129.
27. Порошкоподібні сульфони як високотемпературні мастила. Powdered sulfones as high temperature lubricants: Пат. 5641737 США, МКИ⁶ С 10 М 135/08/ Forster Nelson H.; USA Secretary of the Air Force.–№ 574063; Заявл. 18.12.95, Опубл. 24.6.97, НКИ 508/568.
28. Фторовміснє пластичнє мастило. Fluorine – containing grease composition. Fukui Shoshin, Shimasaki Shuhci, Tohzuka Takashi; Daikin Ind Ltd. Пат. 4724092, США, Заявл. 7.11.85, № 795903. Опубл. 9.02.88. Приор. 7.11.84, №59-235618, Японія. МКИ С 10 М 105/54, С 10 М 107/38, НКИ 152/54.
29. Guess compositions of perfluorooabin epoxide polyethens/ Christian John B.– №3658709. Заявлено 15.06.67. Опубліковано 25.04.72.
30. Messina J.–Ibid, 1973.–v.29.–№ 10.–p.449-453.
31. Christian J.B., Tamborski C. – Lubric. Eng.,1980.–v.36.–№ 11.–p.639-642.
32. Snyder C.E., Tamborski J.C., Gopal N – Lubric. Eng., 1979.–v.35.–№8.–p.451-454.
33. Schmidt G.– Tribol. Und Schmierung., 1988.–Bd.35.–№1.–p.5-9.
34. Зарубежні пластическіє смазки на основє перфторполиєфіров / В.Г.Мельников, М.Б.Бакалейников, Т.В.Попкова, Л.Б.Капустина //Химия и технология топлив и масел.– 1991.–№8.–с.36-38.
35. Snyder C.E., Dolle R.E.–ASLE Trans., 1976.–v.19.–№3.–p.171-180.
36. Lawson N.D.–Aircraft. Eng., 1986.–v.58.–№2.–p.2-9.
37. Paciorek K.J., Kratzer R.H., Ito T.I.–J. Fluorine Chem.,1982.–v.21.–p.479-493.
38. Kratzer R.H., Paciorek K.J. Kaufman J. L., et al.–Ibid, 1977.–v.10.–p.231-240.
39. Jones W.R., Paciorek K.J., Ito T.I. et al.–Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 1983. – v.22, №2.– p.166-170.
40. Kratzer R.H., Paciorek K.J. Kaufman J. L., et al.– Fluorine Chem., 1979.–v.13.–p.189.
41. Paciorek K.J., Ito T.I., Nakahara J.H. et al.– Ibid, 1983.–v.22.–p.185-198.
42. Paciorek K.J., Ito T.I., Nakahara J.H. et al.– Ibid, 1980.–v.16.–p.441-450.
43. Skehan F.T.– Spokesman., 1970.–v.34.–№7.–p.252-259.
44. Металлическіє соли фторированных кислот как ингибиторы коррозии к перфторполиєфірам / В.И. Поплевин, В.Г.Мельников, О.В.Лихачева, Л.Б.Капустина //Химия и технология топлив и масел.–1991%–с.4-5.
45. В.И.Поплевин. Защитная эффективность фторированных карбоновых кислот / Химия топлив и масел.–1991.–№)–с.22-23.
46. Подбор високотемпературных антикоррозийных присадок к перфторполиєфірам / Г.П.Барчан, В.Д.Стеблецова, В.Г.Партикевич, А.Г.Пономаренко // Применение синтетических материалов.–1975.–№9.–с.129-132.
47. Домішка до мастильного матеріалу: Заявка 95120135/04 Росія, МПК6 С 10 М 141/06/Войтович Я.Н., Качалкова М.И., Салоутин В.И., Скрыбина З.Е., Бургарт Я.В.; Институт органічного синтезу Уральського відділення РАН.–№ 95120135/04; Заявл. 28.11.95; Опубл. 20.9.97,Бюл. №26.
48. Lubricating oil with fluorocarbon additive / Reick Franclin.– №3933656. Заявлено 16.01.75. Опубліковано 20.01.76.
49. Evers R.C. – Polymer Preprints, 1974.– v.15.–№4.– p.685-690.
50. Опарина Е.М. и др.//Теория смазочного дєствия и новіє матеріалы. Изд.АН СССР.– 1965.–с. 134.
51. Пластичнє мастило: Пат. 2150490 Росія, МПК7 С 10 М 169/04/ С 10 М 169/04/ Семенов В.Н., Поляков В.С., Костикин Л.И., Верескунов В.Г. і ін., ОАО «НПО энерг. Машиностроит. Им. В.П.Глушко», Гос. НИИ орган. Химии и технологии.–№98110293/04, Заявл. 28.05.1998, Опубл. 10.06.2000, Бюл.№16.
52. Мацудзава Х.–Дзюнкацу, 1981, т.26, №11, с.753-758.
53. Рідкі охолоджуючі композиції. Liquid refrigerant compositions: Пат. 5023007 США, МКИ5 С 09 К 5/100/ Crava Arturs Julley Scott T.; The lubrizol Corp.–№ 498234; Заявл. 23.3.90; Опубл. 11.7.91 НКИ 252/67.
54. Холодагенти і робочі рідини для теплових насосів: Заявка 2308889 Японія МКИ5 С 09 К 5/100/ Омуре ЮКіо, Косивагі Хіросі.–№1-132474; Заявл. 24.5.89; Опубл. 21.12.90// Кокай токке кохо. Сер. 3(3).–1990.–140.–с.789-792.–Яп.
55. Композиції холодагенту і спосіб їх використання. Compositions and process for use in refrigeration: Пат. 5017300 США, МКИ5 С 08 К5/04/ Reynolds Stuart; E.I. Du Pont de Nemours and Co.– №388922; Заявл. 3.8.89; Опубл. 21.5.91; НКИ 252/67.
56. Азотропні суміші перфтор-1,2-диметилциклобутана з метанолом і 1,1-дихлор-1-фторетаном чи дихлортрифторетаном. Azeotropic compositions of perfluoro-1,2-dimethylcyclobutane with methanol and 1,1-dichloro-1-fluoroethane or dichlorotrifluoroethane: Пат. 5026497 США МКИ⁵ С11 В 2/30, С11 В 2/50/ Merchant Abid N.; E.I. Du Pont de Nemours and Co.– №491576; Заявл. 12.3.90; Опубл. 25.7.91; НКИ 252/171
57. Мастильна оливна композиція для холодильних машин: Заявка 333192 Японія, МКИ 5 С 10 М 105/38, С 10 М 107/34/ Кайман Такаси, Ямо Хисаси, К.К.Кесєки Сейхин Гидзюцу Кєнкюсє.–№1-167060, Сер. 3(3).–1991.–15.–с.795-798.–Яп.
58. Композиція для охолоджуючих систем, яка містить третинний аміні. Tertiary amid cjointain compositions for refrigeration systems: Пат. 4992188 США, МКИ5 МКИ4 10 М 105/68 /Jolley Scott T.; The Lubrizol Corp.–№ 502610; Заявл. 30.3.90; Опубл. 12.2.91; НКИ 252151.5.
59. Use of chlorofluoropolyethers as lubricants for refrigerants: Пат. 4931199 США, МКИ⁵ С 10 М 105/54, С 10 М 108/38/ Bierschank T.R., Juhk T.J., Lagow R.J., Kawa H.: Evfluor Research Corp.–№355771; Заявл.23.05.89; Опубл. 05.06.90; НКИ 252/68.
60. Фторовмісні мастильні оливи. Fluorinated lubricant composition: Пат.4975212 США, МКИ 5 С 10 М 105/52/Thomas Raymond H.P., Wilson David P., Nelewajek David, Pham Hang T.; Allied-Signal Inc.–№290120; Заявл. 27.12.88, Опубл. 4.12.90, НКИ 252/54.

61. Рефрижераторна олива: Заявка 2-127498 Японія, МКИ5 С10 М 105/76, С 10 М 139/04/ Канеко Масато, Идемичу косан к.к.–№63-278573; Заявл. 05.11.88; Опубл. 16.05.90//Кокай токке кохо. Сер.3(3).–1990.–56.–с.777-781.–Яп.
62. Аерозольна композиція: Заявка 2—151682 Японія, МКИ5 С 09 К 3/30, С 10 М 103/02/ Сато Такатосі, Хагавара Хедехіса, Оріентару Санге к.к. – № 63-305800, Заявл. 02.12.88; Опубл. 11.06.90 // Кокай токке кохо. Мер 3(3).–1990.–67.–с.647-651.–Яп.
63. Аерозольна композиція: Заявка 3173084 Японія, МКИ5 С09 К 3/30, А 01 №25/06/Такахасі Нобухару, Сугано Хиромато, Касавабара Таканобу, Месаки Дзюнгатиро, Тисамура Акіра; Асу Сейяку К.К.– №63-329629; Заявл. 26.12.88; Опубл.4.7.90// Кокай токке кохо. Сер. 3(3).–1990.–77.–с.657-660.–Яп.
64. Холодагент для холодильних машин. Liquid compositions containing organic nitro compounds: Пат. 4941986 США, МКИ5 С 10 М 105/52; С 10 М 133/32/ Jolly Scott T., The Lubrizol Corp. – № 324587, Заявл. 16.03.89; Опубл.17.07.90, НКІ 2521515.
65. Олива для холодильних машин: Заявка 1153792 Японія, МКИ 4 С 10 М 169/04/ Канеко Масато; Идегіцу Касан К.К. – №62-312357; Заявл. 11.12.87. Опубл. 15.06.89 // Кокай токке кохо. Сер. 3(3).– 1989.–64.–С.727-730.–Яп.
66. Склад мастила для холодильних агрегатів: Заявка 62-146996 Японія МКИ С 10 М 131/10, С 10 М 131/12/ Ікеда Хідеакі, Сасаки Хіросі, Ямукура Йосіхіса, Нісі Ніппон Судзе К.К. – №60-288396; Заявл. 20.12.85; Опубл. 30.06.87.
67. Мастильна олива для фреонових компресорів. Хоима Катидзи, Камацусакі Сигекі, Накано Фуміо, Іїцука Тадасі, к.к. Хігати Сейсакусє. Заявка 62-288692, Японія. Заявлено. 6.06.86, №61-130134, Опубл. 15.12.87. МКИ С 10 М 131/10, С 10 М 131/12.
68. Мастильна олива для холодильних машин. Заявка 3220296 Японія, МКИ5 С 10 М 107/44, С 10 М 105/70/ Фукуй Хірокі, Ікеда Масакі, Асакі Касей коге к.к. – № 2-13580. Заявл. 25.1.90. Опубл. 27.9.91 // Кокай коге кохо. Сер. 3(3). – 1991.–97.–с.903-1008.–Яп.
69. Мастильна олива на основі фторовмісних простих ефірів для холодильних машин. Пат. 5066410 США, МКИ5 С 09 К 5/00 Lomelre Yukio, Fujiwara, Tsuchio Daikin Ind., Ltd.–№ 517329; Заявл. 1.5.90; Опубл. 19.11.91; Приор. 2.5.89. № 1-112987 (Яп) НКІ 252/68.
70. Мастильний матеріал для магнітних смуг: Заявка 6377996 Японія, МКИ4 С10М105/68, С 10 N 40/18/ Кондо Хирофумі, Сони К.К.– №61.–221605; Заявл. 19.09.86; Опубл.08.04.88 // Кокай токке кохо. 3(3). –1988.– 33. –Яп.
71. Фторвуглеводневий мастильний матеріал для магнітних записуючих систем. Накіяма Ясукіно. Кримоцу Хироаєсу, Сумита Жао; Мацусита денкі Санге К.К. Заявл. 61-238890, Японія. Заявл. 17.04.85, №60-81612. Опубл. 24.10.86. МКИ С 10 М 105/50 С 11 В 5/708.
72. Мастило для поверхні магнітного диску. Седзи Сабуро, Хандзе Хіросі, Хомма Йосікару, Йокано Фумно, Нарахара Тосікадзу, К.К. Хігати Сейсакусє. Заявка 62 - 15295; Японія. Заявл. 15.07.85, № 260-154110, Опубл. 23.01.87. МКИ С 10 М 107/38, G.U.V 5/708.
73. Перфторалкілові ефіри карбонових кислот і їх мастила. Кондо Хирофумі, Міясита Магомі; Сони К.К. Заявка 62-161744, Японія. Заявл. 9.01.86, № 61-2493. Опубл. 17.07.87. МКИ С07С69/63, С 10 М 105/54.
74. Мастильна композиція. Седзи Сабуро, Хандзе Хіросі, Хомма Йосікару К.К., Хігати Хейсакусє К.К. Заявка 62-101696, Японія. Заявл. 29.10.85, № 60-242319. Опубл. 12.05.87. МКИ С 10 М 107/38, G.U.V 5/71.
75. Мастило і її вмістиме магнітне записуюче середовище. Пат. 6103677 США, МПК 7 С 01 М 131 12. Hitachi Maxell, Ltd. Furutani Takahiro, Shinomoto Sayaka, Mizumura Tetsuo № 09 217513; Заявл. 10.02.1999; Опубл. 15.08.2000; Приор 10.03.1998. № 10-028292 (Японія). НПК 508/465.
76. Водорозчинна сіль перфторполієфіра для мастильного покриття. Пат.6093495 США, МПК7 В 32 В 27 00. Seagate Technol.Inc., Falcone Samuel J. № 087952708; Заявл. 09.08.1996; Опубл. 25.07.2000; НПК 428/422.
77. Мастило і магнітні записуюче обладнання. Пат. 5998340 США, МПК6 С 10 М 105/38. Hitachi Maxell, Ltd. Furutani Takahiro, Shinomoto Sayaka, Miyata Kazushi. № 09/035947; Заявл. 06.03.1998; Опубл. 07.12.1999; Приор. 07.03.1997. № 9-070746 (Японія) ; НПК 508/495.
78. Мастило для магнітної реєстрації середовища, магнітне реєструюче середовище і магнітний реєструючий прилад. Пат.6048827 США, МПК7 С 10 М 111/04 NEC Corp., Fuukuchi Takashi № 69/203290; Заявл. 01.12.1998; Опубл. 11.04.2000; Приор 01.12.1997; №9-330498 (Японія) ; НПК 508/582.
79. Фторована вуглеводнева сполука і процес її отримання, мастильне середовище для магнітних регуляторів та холодильних машин. Пат. 6019909 США. МПК7 С 10 М 105/54, С 07 С 43/12. Іде Сатоші, Фавара Катсукі, Ямана Мазуякі, Хонда Йохітака, Йомато Ікуо, Фомадукі Фаміяко. № 08/492041; Заявл. 21.01.1991; Опубл. 01.02.2000; Приор. 22.01.1993, №5-009035 (Японія) ; НПК 252/70.
80. Перфторполієфірні похідні, мастила і магнітні реєструючі середовища. Пат. 5536425 США, МПК6 С07 С59/115, С10 М 105/24/ Кондо Хирофумі, Юхімі Ташіхару, Сони Корп.– № 434026; Заявл. 3.5.95; Опубл. 16.7.96; Приор. 20.6.91, № 148637 (Японія) ; НПК 252/65.51
81. Мастило для магнітних реєструючих середовищ, яка містить моноєфіри фосфорної кислоти і ефіри фторкарбонових кислот. Пат. 555670, США, МПК6 С 11 В 5/72/ Узукі Казукі, Ішіда Тошію, Ясанага Тадасі.– № 401999; Заявл. 10.3.95; Опубл. 17.9.96; Приор. 11.3.94, № 6-041371 (Японія) НПК 428/421.
82. Мастила, які містять перфторалкілові ефіри і фторалкілфосфазени. Пат. 5908817 США. МПК6 С 10 М 111/04/ Perette Donald J., Van Heel Kenneth J., Morgan Ted A.; The Dow Chemical Co.–#09/080747; Заявл. 18.5.98; Опубл.1.6.99; НПК 508/422.
83. Ефіри перфторалкілтіолових кислот і їх мастила. Кондо Хирофумі, Сони К.К. Заявка 62-161756, Японія. Заявл. 11.01.86, №61-3942, Опубл.17.07.87, МКИ С 07 С 153/09, С 10 М 105/72.
84. Beane G. A., Gschwender L. J., Snyder C. E. et al.—J. Synth. Lubr., 1987.— v. 3.— N 4.— p. 263—291.,
85. Bishop G. J.— Ibid.— v. 4.— N 1.— p. 25—40. ,
86. Jones W. R., Paciorek K. J. L., Nakahara J. H. et al. Ind. and Eng. Chem. Res., 1987.— v. 26.— N9.— p. 1930—1935.
87. Snyder C. E.— ASLE Trans., 1971.— v. 146.— N 3.— p. 237—242.
88. I. Jones W. R., Snyder C. E.— ASLE Trans., 1988.— v. 23.— N 3.— p. 253—261.
89. Пономаренко В. А., Кузнецова И. В., Бакалейников М. Б. и др.— Труды ВНИИ НП, 1982. вып. 43, с. 3—7.
90. Paciorek K. J. L., Kaufman J., Nakahara J. H. et al-Ibid, p. 277—288.
91. Paciorek K. J. L., Kratzer R. H., Kaufman J. et al - Ibid, p. 119—129.
92. Paciorek K. J. L., Kratzer R. H., Kaufman J. et al- Ibid, 1975, v. 6, p. 241—249.
93. Kratzer R. H., Paciorek K. J. L., Kaufman J. et al.-Ibid, 1979, v. 13, p. 199—208.
94. Snyder C. E., Schwender L. I. G., Tamborski C.— Lubr Eng., 1981, v. 37, N 6, p. 344—349.
95. Soloski E. J., Moore G. J., Tamborski C.— J. Finorine Chem, 1976, v. 8. p. 295—304.

Lutsyshyn N. Perfluoropolyethers – oils for hard conditions of friction. This article is review of properties of perfluoropolyethers. The results of research shows that perfluoropolyethers with such properties as thermal, thermal oxidation, viscous and antifricition may be used as base to production of liquid and plastic materials for hard conditions of friction. Tabl. 5, Lit. 95.

ЗМІСТ

Неорганічна хімія

<i>Галина Бойко, Семен Лісняк.</i> Дефектність фаз та поверхневі явища при взаємодії магній і ферум (III) оксидів з утворенням фериту магнію.....	3
<i>Семен Лісняк, Тетяна Татарчук, Наталія Семанів.</i> Природа дефектів у фериті цинку при введенні донорно-акцепторних домішок металоксидів.....	8
<i>Марія Карпець, Семен Лісняк.</i> Дослідження одержання магнітних матеріалів із використанням вапняку, мергелю та огарку.....	13
<i>Ольга Хацевич, Іван Костів.</i> Дослідження процесу конверсії природного лангбейніту в каїніт.....	18

Органічна хімія

<i>Ігор Микитин, Сергій Курта, Микола Хабєр.</i> Дослідження процесу каталітичного хлорування етилену.....	23
<i>Сергій Курта, Володимир Луців.</i> Визначення ініціюючого впливу хлору на процес пролізу 1,2-дихлоретану.....	29
<i>Оксана Верста.</i> Фунгіцидні властивості індохінокарбоціанових похідних четвертинних солей хінолінію.....	37
<i>Євген Лучкевич, Лілія Хом'як.</i> Механізм азосполучення 4-сульфонато-2-нітробензолдіазонію.....	41
<i>Олександр Закржевський, Сергій Курта.</i> Вивчення властивостей хлорорганічних відходів з виробництва 1,2-дихлоретану.....	47

Фізична та колоїдна хімія

<i>Геннадій Сіренко, Микола Кедик.</i> Вплив анізотропної шорсткості поверхонь, змодельованих випадковим полем, на контактні явища.....	50
---	----

Радіохімія

<i>Богдан Кузьменко, Оксана Верста.</i> Дослідження радіоекологічного стану окремих районів Прикарпатського регіону.....	54
--	----

Хімія і технологія мастильних матеріалів

<i>Ольга Кузишин, Геннадій Сіренко, Олександр Завойко.</i> Полівініл-бутиловий ефір як присадка до нафтових і мінеральних олив.....	57
<i>Оксана Сав'як.</i> Мастильні матеріали на основі ріпакової оливи.....	63

Композиційні матеріали

<i>Лілія Караванович, Владислав Свідерський.</i> Теплофізичні властивості політетрафторетилену з двокомпонентним наповнювачем.....	67
<i>Лілія Мідак, Геннадій Сіренко, Владислав Свідерський.</i> Повзучість композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену при підвищених температурах і постійних навантаженнях.....	72

<i>Ольга Федоришин.</i> Дослідження високоміцного волокна ЛУ-2, отриманого за ХМА-технологією, мас-спектральним методом.....	77
--	----

Хімічна технологія

<i>Наталія Пелсхан, Ростислав Хома, Ярослава Яковина.</i> Дослідження носіїв каталізаторів процесу окислювального хлорування етилену у виробництві вінілхлориду.....	82
--	----

Огляди. Рецензії

<i>Ірина Сиротинська.</i> Особливості механізму оксидаційних процесів при деградації поліолефінів.....	88
<i>Наталія Луцишин.</i> Перфторполіефіри – мастильні матеріали, що застосовуються у жорстких умовах тертя.....	101

CONTENS

Inorganic chemistry

<i>Boyko G., Lisniac S.</i> Surface phenomenon and defect phases magnesium oxide with ferrum (III) oxide with formation of magnesium ferrite.....	3
<i>Lisnyak S., Tatarchuk T., Semaniv N.</i> The nature of defects in zinc ferrite at introduction of donor and acceptor additives of metalloxides.....	8
<i>Karpets M., Lisnyak S.</i> Research of receipt of magnetic materials with the use of limestone, marl and cinder (raw material of cement clinker).....	13
<i>Hatsevych O., Kostiv I.</i> The research of process of conversion of nature langbeinite to kainite.....	18

Organic chemistry

<i>Kurta S., Haber M., Mykytyn I.</i> Investigation of the process of the catalytic chlorinating of ethylene.....	23
<i>Kurta S., Lytsiv V.</i> Investigation of the chlorine initiation effect on process of pyrolysis of 1,2-dichloroethane.....	29
<i>Versta O.</i> Fungicide properties of indoquinocarbocyanic derivatives of quaternary salts of quinolinium.....	37
<i>Lutchkevych Ye., Homjak L.</i> Mechanism of azocoupling 4-sulphonato-2-nitrobenzediazonium.....	41
<i>Zakrgzevskyy O., Kurta S.</i> The investigation of properties of chlorine-organic waste from production 1, 2-dychlorinethane.....	47

Physical and colloidal chemistry

<i>Sirenko H., Kedyk M.</i> The influence of anisotropy roughness of surface, which are modeled by accidental field to contact facts.....	50
---	----

Radiochemistry

<i>Kuzjmenko B., Versta O.</i> The research of radioecological state of some regions of Precarpathia.....	54
---	----

Chemistry and technology of oils

<i>Kuzyshyn O., Sirenko H., Zavoiko O.</i> Polyvynylbutylene ether (PVBE) as the additive to the naphthene and mineral oils.....	57
<i>Savjak O.</i> The lubricants on the basic of rape-oil.....	63

Composite materials

<i>Karavanovych L., Sviderskyy V.</i> Thermophysical properties of polytetrafluorineethylene with twocomponents filler.....	67
<i>Midak L., Sirenko H., Sviderskyy V.</i> The creeping of composite materials based on polytetrafluoretylene in conditions of increased temperatures and constant loadings.....	72
<i>Fedorishin O.</i> Research high tensile fibers LU-2 obtained by ChMA-technology by mass-spectroscopy method.....	77

Chemical technology

<i>Pelehan N., Homa R., Yakovyna Ya.</i> The research of new bearers of catalysts of process of oxidizing chlorination of ethylene in production of vinyl chloride.....	82
---	----

Reviews and monographs

<i>Syrotynska I.</i> Especiality of mechanism of oxidation processes in degradation of polyolefins.....	88
<i>Lutsyshyn N.</i> Perfluoropolyethers – oils for hard conditions of friction.....	101

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський університет імені Василя Стефаника

ВІСНИК

Прикарпатського університету

ХІМІЯ

Випуск IV

Видається з 1995 р.

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

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

NEWSLETTER

Precarpathian University named after V. Stefanyk

CHEMISTRY

4th issue

Published since 2001

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

Літературний редактор Сіренко Г.О.
Комп'ютерний набір і верстка Лілія Мілак, Ольга Федоришин
Технічний редактор Ольга Кузишин

Здано до набору 01. 04. 2004 р. Підписано до друку 21. 08. 2004 р. Формат 60x84/16. Папір офсетн. Літ. гарн.
Умовн. друк. арк. 8,3. Видавничих арк. – 8,6. Наклад 300 прим.

