

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника

ВІСНИК

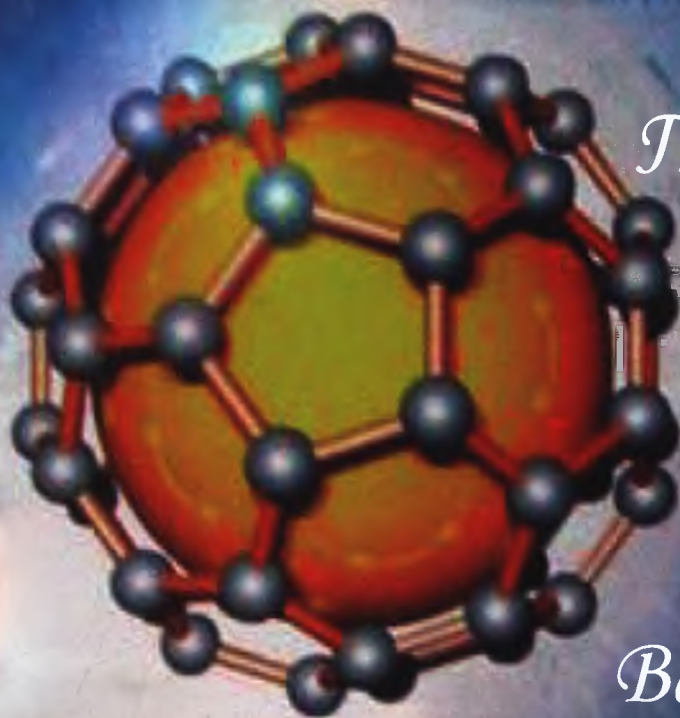
Прикарпатського

національного

університету

імені

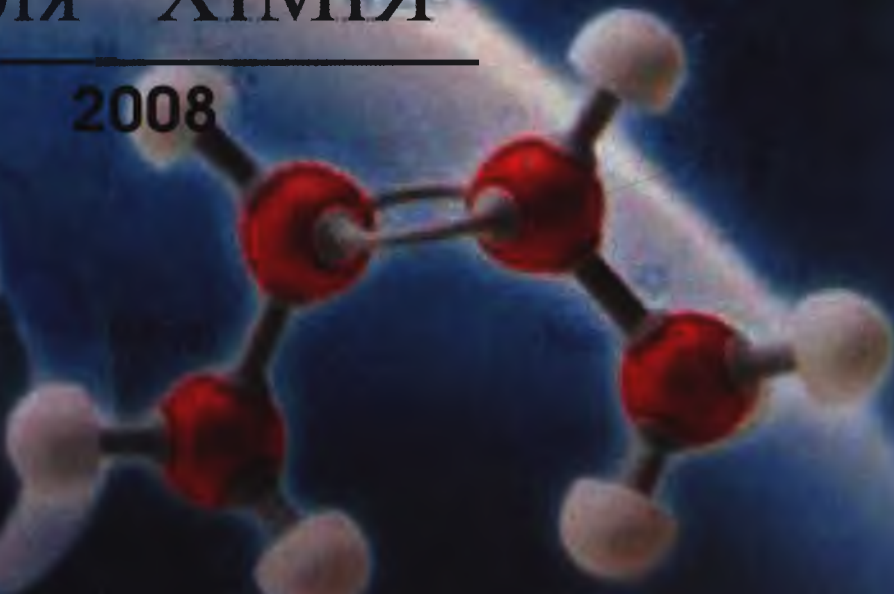
Василя Стефаника



ВИПУСК V

Серія ХІМІЯ

2008



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ
імені Василя Стефаника

СЕРІЯ ХІМІЯ

ВИПУСК V



Івано-Франківськ
Гостинець
2008



ББК 541
В53

Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. - Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. - Випуск V. - 105 с.

Тематична спрямованість Вісника: за результатами досліджень і наукові оглядові статті та рецензії за розділами: неорганічна хімія, органічна хімія, аналітична хімія, фізична і колоїдна хімія, хімія високомолекулярних сполук, пластичні маси, радіохімія, трибохімія, хімія і технологія мастильних матеріалів, композиційні матеріали, хімічна технологія, біоорганічна хімія (хімічні науки), фізика і хімія твердого тіла (хімічні науки), математичні методи в хімії та хімічній технології, українська хімічна термінологія та номенклатура.

Сфера розповсюдження – загальнодержавна. Вісник адресується викладачам, студентам, науковим співробітникам вищих навчальних закладів, науковим співробітникам науково-дослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академій галузевих Міністерств України.

Редакційна рада:

В.В.Грешук (голова ради), д.філ.н., професор
В.І. Кононенко, д.філ.н., професор
М.В. Кугутяк, д.іст.н., професор
Н.В. Лисенко, д.пед.н., професор

В.І. Матвіїшин, д.філ.н., професор
І.Ф. Миронюк, д.х.н.
Б.К. Остафійчук, д.ф.-м.н., професор
Д.М. Фреїк, д.х.н., професор

Редакційна колегія:

Б.М. Гуцуляк, д.х.н., професор
В.О. Лавренко, д.х.н., професор
П.І. Мельник, д.т.н., професор
І.Ф. Миронюк (головний редактор), д.х.н.
Б.К. Остафійчук, д.ф.-м.н., професор
З.Г. Пих, д.х.н., професор
Г.О. Сіренко (заступник головного редактора), д.т.н., професор
Д.М. Фреїк, д.х.н., професор
О.В. Шийчук, д.х.н., професор
В.П. Беженар, к.т.н., доцент
О.М. Верста, к.х.н., доцент

І.Ю. Костів, к.т.н., доцент
С.А. Курта, к.т.н., доцент
Б.Л. Литвин, к.х.н., доцент
А.В. Луцась, к.х.н.
Є.Р. Лучкевич, к.х.н., доцент
М.П. Матківський, к.т.н., доцент
Л.Я. Мідак, к.х.н.
Т.М. Тарас, к.х.н., доцент
Т.Р. Татарчук (відповідальний секретар), к.х.н.
М.І. Хома, к.т.н., доцент

Наукове видання

Зареєстроване Міністерством юстиції України

Свідоцтво про державну реєстрацію України

Серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007р.

Засновник:

Державний вищий навчальний заклад

«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Випуск V друкується за ухвалою Вченої ради Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Протокол №8 від 4.03.2008р.

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

© Автори статей

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Прикарпатський національний університет

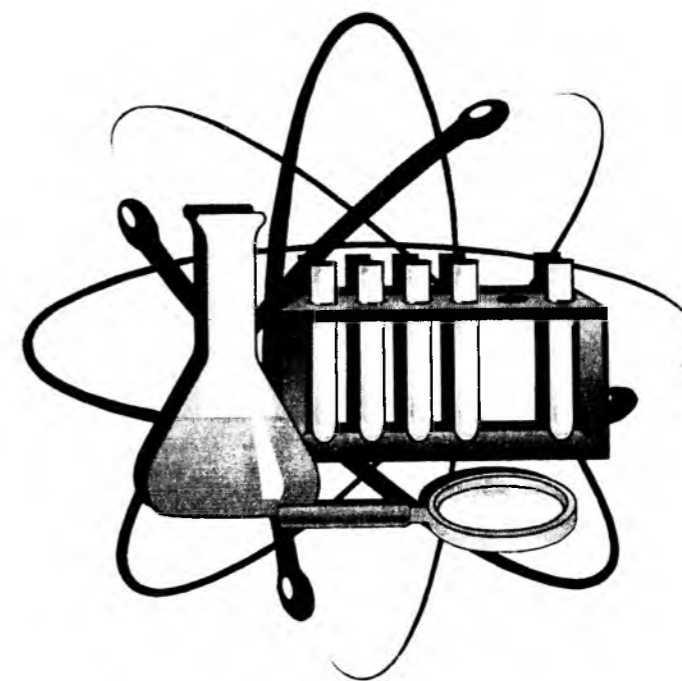
імені Василя Стефаника

ВІСНИК

**Прикарпатський національного університету
імені Василя Стефаника**

Серія ХІМІЯ

ВИПУСК V



НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ФІЗИЧНА І КОЛОЇДНА ХІМІЯ

ПЛАСТИЧНІ МАСИ

РАДІОХІМІЯ

ТРИБОХІМІЯ

ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

БІООРГАНІЧНА ХІМІЯ

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

А.В. Луцась, М.П. Матківський

Утворення феритів при термообробці сумісно осаджених магній, ферум та хром гідроксидів

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

Вивчено вплив умов синтезу на процес феритоутворення при термообробці системи магній, ферум та хром гідроксидів. Показано, що осадження системи магній, ферум та хром гідроксидів дає можливість одержати дрібнодисперсні, активні до спікання порошки магній ферит-хроміту.

Ключові слова: ферити, феритоутворення, сумісне осадження гідроксидів.

A. V. Lutsas, M. P. Matkivsky

Formation of ferrites at heat treatment compatible of besieged magnesium, ferrum and chrome hydroxides

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

Influence of terms of synthesis is studied on the process of formation ferrites at heat treatment of the system magnesium, ferrum and chrome hydroxides. It is shown that besieging of the system magnesium, ferrum and the chrome of hydroxides enables to get fine-dispersed, active to heat powders of magnesium ferrite-chromite.

Key words: ferrite, ferriteformation, compatible besieging of hydroxides.

Стаття поступила до редакції 10.09.2007; прийнята до друку 4.02.2008.

Вступ

Труднощі, що виникають у виробництві феритів із заданими властивостями, а особливо це стосується феритів НВЧ-діапазону з вузькою смугою феромагнітного резонансу, спонукають все частіше звертатись до хімічних методів гомогенізації феритоутворюючих компонентів [1–3]. Ці методи дають можливість одержати феритові матеріали з високою хімічною однорідністю та активністю до спікання. Найбільш простим, доступним та екологічно чистим є метод сумісного осадження гідроксидів.

Система магній, ферум та хром гідроксидів має великий практичний інтерес, оскільки на її основі виготовляються магній ферит-хроміти, що широко використовується в НВЧ пристроях завдяки великому електричному опору та малим втратам на високих частотах. Магній ферит-хроміти характеризуються високою активністю та низькими втратами енергії в напрямку

розповсюдження хвилі [4–6].

Відомо, що, поряд з такими перевагами як: відтворюваність хімічного складу та властивостей феритів внаслідок використання вихідних компонентів у вигляді титрованих розчинів солей; досягнення високої дисперсності та найбільш тісного контакту при змішуванні та осажденні складових у рідкій фазі; нижчої температури спікання зразків для завершення процесу феритоутворення; рівномірного розподілу компонентів-складових фериту, метод гідрооксидного співосадження має ряд недоліків, таких як співосадження шкідливих домішкових катіонів та захоплення молекул води [7], що значно погіршує експлуатаційні властивості феритів. Тому, для кожної конкретної системи необхідно мати дані про вплив умов синтезу на процес феритоутворення та властивості феритів.

Мета роботи полягала в тому, щоби на основі комплексу теоретичних та експериментальних даних дослідити умови сумісного осадження

магній, ферум та хром гідроксидів, з'ясувати характер взаємодії між компонентами у вказаній системі, вивчити процеси термічного розкладу сумісно осаджених гідроксидів.

I. Експериментальна частина

Об'єктом дослідження була трикомпонентна система магній, ферум та хром гідроксидів. Умови утворення індивідуальних гідроксидів вище вказаних металів добре описані в роботах [7 – 9], на основі яких нами були проведені попередні досліди з осадження та співосадження магній, ферум та хром гідроксидів. На основі аналізу літературних [6 – 8] та експериментальних даних в якості осаджувача був обраний концентрований водний розчин амоніаку, якому була надана перевага перед калій та натрій гідроксидами, через те, що катіони останніх добре адсорбуються осадом з маточного розчину та погано відмиваються, чим можуть викликати забруднення кінцевого продукту [9], що неприпустимо для феритів НВЧ-діапазону.

Одержання всіх сумісно осаджених гідроксидів здійснювалось шляхом швидкого зливання при безперервному перемішуванні відповідної суміші розчинів хлоридів з таким самим співвідношенням катіонів, як і у фериті та концентрованого розчину вище зазначеного осаджувача, що брався у двократному надлишку порівняно з розрахованим, щоб уникнути, наскільки це можливо, утворення основних солей. Всі осадки промивались до від'ємної реакції на аніон Cl^- . Вміст Mg^{2+} , Fe^{3+} та Cr^{3+} в одержаних зразках визначався комплексонометричним титруванням [10]. Попередні досліди зі співосадження системи гідроксидів дали можливість встановити, що процес осадження завершується при $\text{pH}=11,2-11,5$, а також те, що при промиванні осадки втрачають відчутну частину магнію, який не

осідає в повній мірі та легко вимивається водою, що ускладнює одержання гідрооксидних систем точно заданого складу. В табл. 1 наведений вміст осаджених компонентів, одержаних взаємодією водного розчину амоніаку з розчинами хлоридів солей при $\text{pH}=11,2-11,5$.

Нами встановлено [11, 12], що оптимальними умовами осадження є $\text{pH} 11-11,5$ та $T=343 \text{ K}$. Повноти осадження гідроксидів досягали при $\text{pH}=11,2-11,5$. При цьому значенні у промивних водах виявлені мінімальні кількості магнію та хрому, і збережений заданий стехіометричний склад отримуваних феритів.

Таким чином, осадження аморфного гелю суміші гідроксидів проводилось шляхом одночасного зливання нагрітих до $\sim 343\text{K}$ розчинів солей трьох металів, при інтенсивному перемішуванні, і швидкому додаванні надлишкової кількості розчину амоніаку. Величину pH розчину контролювали йонометром pH-150 . Контроль температури здійснювали за допомогою ртутного термометру ТЛ-4. Після осадження суспензію декілька разів почергово нагрівали до температури $\sim 343\text{K}$ і охолоджували до 283K при неперервному перемішуванні, після чого залишали на 48 год. в маточному розчині. Після витримки осад відокремлювали шляхом декантації. Промивання проводили до від'ємної реакції на йони хлору, що перевірялось реакцією з аргентум нітратом. В зв'язку з тим, що одержувались аморфні гелі гідроксидів, процес фільтрації прискорювали за допомогою вакуумного відсмоктувача ОХ-10.

Відмиті та відфільтровані осадки сушили за $373 - 383 \text{ K}$ в низькотемпературній лабораторній електропечі SNOL 67/350 та спікали за 1273 K на протязі 4 год. у муфельній печі із наступним загартовуванням на повітрі. Вміст магнію, феруму та хрому у водних розчинах після відокремлення осадів, одержаних при синтезі феритів, визначали комплексонометричним титруванням [10, 13 – 15]. За результатами аналізів розраховували масові

Таблиця 1

Вміст осаджених компонентів, одержаних при різних умовах осадження

Умови осадження	Склад компоненту, що осів в осад
Осадження починали за 313 K , кип'ятили 1 год., фільтр – червона стрічка	Магній – 0%, ферум – 99,99%, хром – 32,46%
Осадження починали за 313 K , кип'ятили 40 хв., відстоювали 24 год. у воді, фільтр – червона стрічка	Магній – 0%, ферум – 99,99%, хром – 59,41%
Осадження починали за 343 K , кип'ятили 40 хв., відстоювали 24 год. в маточному розчині.	Магній – 2,03%, ферум – 99,99%, хром – 78,93%
Осадження починали за 313 K , кип'ятили 20 хв., відстоювали 24 год. в маточному розчині, фільтр – червона стрічка	Магній – 39,93%, ферум – 99,99%, хром – 83,47%
Осадження починали за 343 K , осад почергово охолоджували до 283 K та нагрівали до 343 K , відстоювали 48 год. в маточному розчині.	Магній – 67,99%, ферум – 99,99%, хром – 92,58%

співвідношення оксидів металів у синтезованих препаратах.

Дослідження процесу синтезу твердих розчинів магній ферит-хромітів методом ДТА і ТГ проводили на приладі "Derivatograph-Q 1000" в динамічному режимі в інтервалі 373 – 1273 К при швидкості нагріву 283 – 293 К/хв. Фазовий склад спечених порошків визначався методом рентгенофазового аналізу (РФА) в RhKa - випромінюванні. Питому поверхню співосаджених гідроксидів та порошків феритів вимірювали методом адсорбції азоту.

II. Результати та обговорення

Максимально повне осадження всіх трьох компонентів відбувається, на нашу думку, завдяки структуроутворюючим властивостям ферум-вмісного компоненту. Тобто процес співосадження в даному випадку уявляє собою перехід компонентів у тверду фазу осаду ферум гідроксиду, що формується в першу чергу і є колектором. Перехід компонентів у тверду фазу відбувається завдяки: адсорбції, хімічному співосадженню, ізоморфному співосадженню [7] та оклюзії [16].

Продукт осадження уявляє собою високодисперсний осад, що повільно

відстоюється та важко фільтрується. При відстоюванні гелю сумісно свіжеосаджених аморфних гідроксидів в маточному розчині на протязі 48 год. він підлягає старінню. Це проявляється в зменшенні об'єму, зміні кольору та укрупненні частинок. Даний процес протікає самочинно, є дуже складним і його не можна пояснити тільки кристалізацією чи укрупненням частинок, оскільки він може бути пов'язаний з фазовими перетвореннями, що відбуваються в системі. Але питання про хімічний склад шпінельної фази, яка ймовірно утворюється внаслідок нетривалого старіння, не можна вважати остаточно вирішеним. З однієї сторони, можна вважати, що вона належить відповідним ферит-хромітам, з іншої – близькість параметрів ґратки ферит-хромітної шпінелі та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, який кристалізується за цим же механізмом, не виключає можливості, що в співосаджених гідроксидах утворюється остання речовина.

Для того, щоб можна було з'ясувати механізм утворення шпінелевої фази, необхідно мати відомості про структуру сумісно осаджених гідроксидів. На жаль, рентгеноаморфний характер будовою сумісно осаджених гідроксидів, що не можуть розглядатись як прості суміші двох або трьох речовин, надзвичайно ускладнює дослідження їх структури.

В загальному випадку на ДТА-кривих спостерігаються чотири особливості у вигляді чітких ендо- та екзотермічних піків, що чергуються, а також два перегини за 533 – 583 К і 690 – 753 К. Ендотермічний ефект за 403 - 428К корелює з помітною втратою маси зразків в інтервалі 313 – 573 К та відповідає частинній дегідратації. З ТГ-кривих можна зробити висновок, що дегідратація відбувається до 773 – 873 К. Екзоефект, що спостерігається за 613 – 618 К, ймовірно відображає процес формування ґратки шпінелі шляхом перебудови полімерних ланцюгів. Другий ендотермічний пік за 643 – 658 К відповідає практично повному зневодненню. Треба відмітити, що останні молекули води видаляються в широкому температурному діапазоні, що на дериватограмах проявляється у вигляді другого перегину та дуже розмитих ефектів.

Останній екзоефект (733 – 768 К) не знаходить відображення на кривих ТГ, тому, очевидно, відповідає переходу аморфних зразків в кристалічний стан.

Порушує описану закономірність феритоутворення тільки формування фериту магнію, початок ДТА-кривої якого характеризується накладанням двох ендоефектів, чим і пояснюється наявність сходинки в інтервалі 468-488 К. Крім того, температурному інтервалу першого екзотермічного та другого ендотермічного ефектів відповідає ледь помітний

перегин на ТГ-кривій, який пояснюється, ймовірно впливом «магнійгідроксидного» компоненту.

Структурні перетворення в сумісно осаджених магній та ферум (III) гідроксидах описані в роботі [17], автори якої вважають, що при співосадженні не утворюється рентгеноаморфний ферит MgFe_2O_4 з неупорядкованою шпінелевою структурою. Більш імовірно, що система $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Fe}(\text{OH})_3$ складається з шарів гідроксидів, що чергуються, тобто являє собою молекулярну сполуку вкорінення з несталим складом. На утворення шаруватої структури при співосадженні ферум (III) гідроксиду з гідроксидом двовалентного металу вказував і В.П. Чалий [7], який описував її як гексагональну ґратку побудовану з впорядкованих шарів $\text{Mg}(\text{OH})_2$, між якими розташовані неупорядковані шари ферум гідроксиду, причому кожний четвертий шар повторює перший.

Слід відмітити, що загальна кількість води, що виділяється з препаратів співосаджених гідроксидів в досліджуваному температурному інтервалі, приблизно однакова, але збільшується із збільшенням вмісту феруму в зразках, що добре видно з ТГ-кривих.

На основі аналізу даних, одержаних за допомогою дериватографічних та рентгенівських методів дослідження, встановлено, що формування магній ферит-хромітів із сумісно осаджених гідроксидів завершується за ~800 – 1000 К. При подальшому збільшенні температури спікання параметри одержаних ферит-хромітів практично не змінюються, за винятком питомої поверхні зразків, яка зменшується (рис. 2). Підвищення температури розкладу супроводжується різким зменшенням питомої поверхні, яка за 1273 К складає тільки декілька відсотків від величини поверхні, що відповідає мінімальній температурі формування шпінелі.

Таким чином, «гідроокисні» матеріали мають велику питому поверхню (та пов'язану з нею надлишковою вільною енергією) тільки при низьких температурах (573 – 873 К). При нагріванні поверхня цих матеріалів різко зменшується починаючи з 1073 К і вище [18].

РФА зразків-продуктів сумісного осадження магній, ферум та хром гідроксидів системи $\text{Mg}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$ показав, що дані зразки є повністю рентгеноаморфними, що пов'язано з їх значною високою дисперсністю. Аналітична обробка дифрактограм дала можливість встановити, що синтезовані ферит-хроміти магнію являють собою однофазну шпінель і не містять домішок MgO , Fe_2O_3 та Cr_2O_3 .

Таким чином, рентгеноаморфний характер та низька, порівняно з твердофазним синтезом, температура формування шпінельної фази

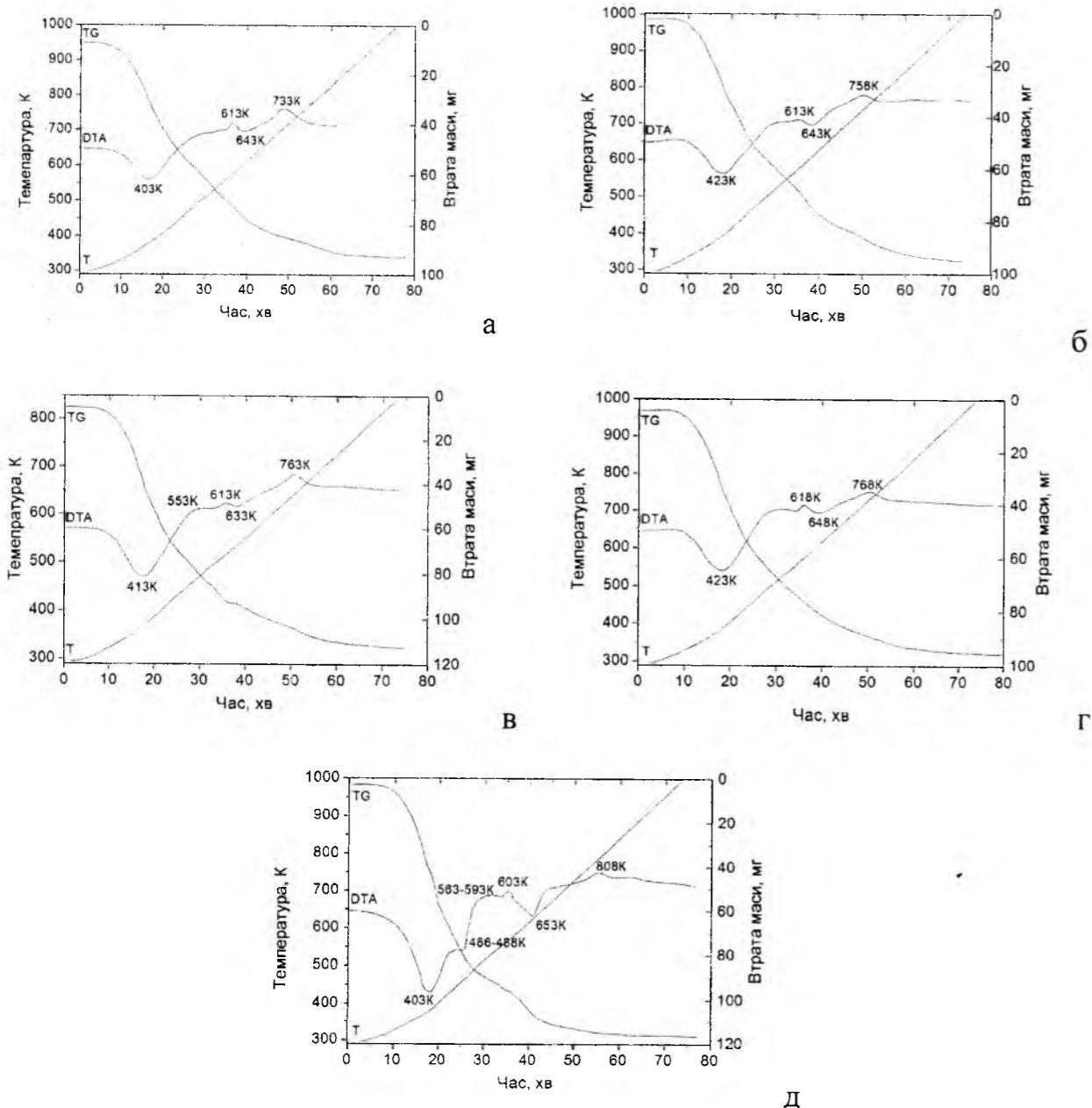


Рис. 1. Дериватографічні криві феритоутворення зразків співосаджених гідроксидів системи $\text{Mg}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$: а - $x=0$; б - $x=0,8$; в - $x=1,2$; г - $x=1,6$; д - $x=2$

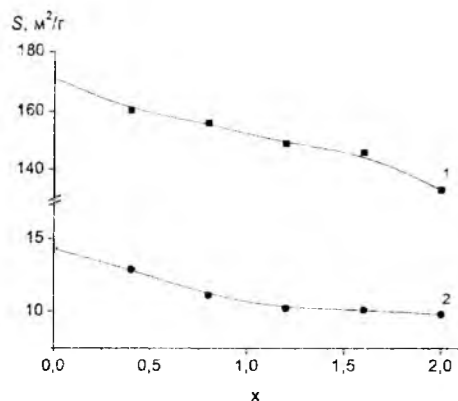


Рис. 2. Залежність питомої поверхні зразків співосаджених гідроксидів (1) та феритів (2) системи $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$, одержаних методом гідроокисного співосадження, від вмісту Fe (x)

сумісно осаджених гідроксидів можуть бути пояснені двома причинами: або захисною дією гелю ферум гідроксиду, що гальмує ріст кристалів інших гідроксидів, або специфічною полімерною будовою сумісно осаджених гідроксидів, які не можуть розглядатись як прості суміші речовин. У випадку, який ми вивчаємо, перевагу варто віддати останньому варіанту, оскільки тільки він може пояснити плавний характер термогравіметричних кривих сумісно осаджених гідроксидів.

Літературні [1, 19, 20] та одержані нами експериментальні дані, такі як формування кристалічних фаз із структурою близькою до шпінелі в процесі осадження, принципова різниця перебігу процесів термічного розкладу сумісно осаджених гідроксидів та механічних сумішей оксидів, підтверджують наявність хімічної взаємодії гідроксидів при сумісному осадженні. Можна припустити, що будова хімічної сполуки, що утворюється при сумісному осадженні гідроксиду магнію та хрому, відповідає схемі зображеній на рис.3. Що стосується утворення продуктів сумісного осадження магній, ферум та хром гідроксидів, то, швидше за все, в полімерній матриці йони хрому поступово замінюватимуться на ферум йони, за рахунок чого зв'язки полімерної матриці з підвищенням вмісту феруму ставатимуть слабші, і, як наслідок, знижуватиметься температура шпінелеутворення.

За допомогою наведеної моделі продукту сумісного осадження можна пояснити низькотемпературне утворення шпінелей при термічному розкладі сумісно осаджених гідроксидів. В такій сполуці магній, ферум та хром гідроксиди добре контактують між собою, що полегшує формування кристалічної ґратки фериту та унеможливує утворення часток оксидів MgO , Fe_2O_3 та Cr_2O_3 . Особливо сприятливими мають бути умови для утворення феритової фази безпосередньо при дегідратації

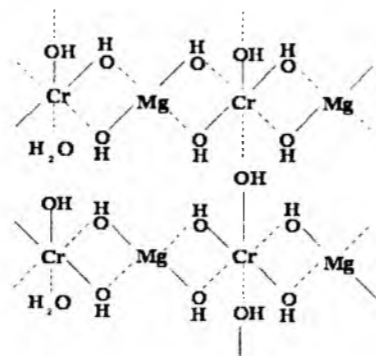


Рис. 3. Будова хімічної сполуки-продукту сумісного осадження гідроксидів магнію та хрому

співосаджених гідроксидів, якщо їх склад близький до складу фериту, оскільки за такої умови ґратка фериту може виникнути в результаті незначного зсуву йонів. Якщо ж система містить надлишкову кількість магній, ферум чи хром йонів порівняно із складом фериту, середня відстань, на яку дифундують йони металу та кисню в процесі утворення кристалів, збільшується.

Висновки

1. Таким чином, визначені умови сумісного осадження магній (67,99%), ферум (99,99%) та хром (92,58%) гідроксидів. Встановлено, що завершення процесу осадження відбувається при $pH=11,2-11,5$ протягом 48 год. в маточному розчині.

2. Досліджено термічний розклад сумісно осаджених гідроксидів вище зазначених металів, одержаних в температурному діапазоні 283 - 373K в атмосфері. Підтверджена наявність хімічної взаємодії гідроксидів при сумісному осадженні та утворення гідросокомплексів полімерного типу як праструктури шпінелі.

3. Запропонована модель полімерної будови продуктів сумісного осадження, згідно якої зв'язок між катіонами металів здійснюється за рахунок діолових містків, дозволяє пояснити особливості поведінки досліджуваних систем.

4. Показано, що утворення праструктури сприяє шпінелеутворенню в м'яких умовах – при нагріванні в маточному розчині та спіканні за температури 873 – 973 K. Термічний розклад сумісно осаджених у феритному співвідношенні магній, ферум та хром гідроксидів призводить до утворення відповідних феритів без попереднього виділення індивідуальних кристалічних оксидів MgO , Fe_2O_3 та Cr_2O_3 . При нагріванні послідовно відбуваються: розпад полімерного продукту сумісного осадження з дегідратацією адсорбованої та структурної води, що супроводжується формуванням шпінельного твердого розчину.

5. Встановлено, що поверхня співосаджених гідроксидів ($S=171-132,9 \text{ м}^2/\text{г}$) та спечених при

температурі 1273 K ферит-хромітів ($S=14,3-9,8 \text{ м}^2/\text{г}$) у системі $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ ($0 \leq x \leq 2$) збільшується з підвищенням вмісту хрому в системі.

Література

1. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Елшанский В.А. Ферритообразование при термообработке системы гидроксидов железа, никеля и цинка // Укр.хим.журнал. – 2001. – Т.67, № 1. – С.11 – 15.
2. Клещев Д.Г., Толчев А.В., Первушин В.Ю. Фазообразование в системах $\alpha(\delta) - FeOOH - M(OH)_2 - H_2O$ (M – Mn, Co, Zn) // Неорганические материалы. – 2004. – Т.40, №3. – С. 317 - 322.
3. Клещев Д.Г. Получение нанокристаллических оксидов Ti, Mn, Co, Fe и Zn в водных растворах при термообработке // Неорганические материалы. – 2005. – Т.41, №1. – С. 46 - 53.
4. Адаменко О.М., Лісняк С.С., Немий С.М. Кристаллоквазіхімічні дослідження природних хромшпінелідів та їх перетворення при нагріванні // Доповіді НАН України. – 1999. - №5. – С.150-153.
5. Ерастова А.П., Саксонов Ю.Г. Определение катионного распределения и кислородного параметра в системе $MgFe_{2-y}Cr_yO_4$ // Ферриты и бесконтактные элементы: Сб. науч. трудов. – Минск: Изд-во Академии Наук БССР, 1963. – С.163 – 175.
6. Рабкин Л.И., Соскин С.А, Эпштейн Б.Ш. Ферриты. Строение, свойства, технология производства. - Л.: Энергия, 1968. - 384 с.
7. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (закономерности образования, состав, структура и свойства). – К.: Наукова думка, 1972. – 168с.
8. Руководство по неорганическому синтезу. - М.: Химия, 1997. - 320с.
9. Бабко А.К., П'ятницький І.В. Кількісний аналіз. – К.: Вища школа, 1974. – 352с.
10. ГОСТ 10398-76. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 17с.
11. Матківський М.П., Бітнева А.В. Термогравіметричні дослідження ферит-хромітних шпінелей отриманих методом гідроокисного співосадження // Тез. доп. наук. конф. "Львівські хімічні читання". – Львів, 2003. – С. Ф58.
12. Бітнева А.В., Матківський М.П. Синтез ферит-хромітних порошків методом гідроокисного співосадження // Тез. доп. наук.-практ. конф. "Природничі науки на межі століть (до 70-річчя природничо-географічного факультету НДПУ)". - Ніжин, 23-25.03.04. - Ніжин: НДПУ ім. М.Гоголя. - 2004. - С.120-121.
13. ГОСТ 4209-77. Реактивы. Магний хлоритсый 6-водный. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 9с.
14. ГОСТ 4147-74. Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 17с.
15. ГОСТ 4473-78. Реактивы. Хром треххлористый 6-водный. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 11с.
16. Химические методы анализа: Учеб. пособие для хим.-технол. вузов / В.И. Посыпайко, Н.А. Козырева, Ю.П. Логачева и др. – М.: Высш. шк., 1989. – 448с.
17. Каратева Т.П., Свиридов В.В. Структурные превращения в совместно осажденных гидроксидных магния и трехвалентного железа // Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов: Сборник статей под ред. проф. М. Е. Позина. - М.: Ленинград, 1965. – С.265-272.
18. Логинова И.Я., Третьяков Ю.Д. Активное состояние продуктов разложения солей и его влияние на формирование керамической структуры и магнитные свойства ферритов // Магнитные и кристаллохимические исследования ферритов: Сб. статей под ред. К.П. Белова, Ю.Д. Третьякова. – М.: Изд-во МГУ, 1971. – С. 239-271.
19. Антропова О.А. Исследование процессов синтеза и термического разложения совместно осажденных гидроксидов кобальта (II), меди (II) и хрома (III): Автореф. дис...канд. хим. наук. - Свердловск, 1979. - 25с.
20. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ: Учеб. пособие для вузов. - М.: Высш. шк., 1978. - 256 с.

Луцась А.В. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Матківський М.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Т.Р. Татарчук, Н.Б. Гаманюк, Д.В. Процький

Механізм взаємодії MgO, ZnO та Fe₂O₃ при утворенні магній-цинкових феритів

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
Інститут природничих наук
вул.Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76008

В роботі вперше висвітлено механізм утворення феритів загального складу Mg_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (де x змінюється від 0 до 1 з кроком 0,1) з використанням методу кристалоквазіхімії. Показано виникнення дефектних фаз оксидів, взаємодія між якими призводить до утворення шпінельних структур магній-цинкових феритів.

Ключові слова: кристалоквазіхімічний метод, шпінель, ферит, вакансія, дефект, кристалохімія.

T.R. Tatarchuk, N.B. Gamanyuk, D.V. Protsky

The Mechanism of Interaction between MgO, ZnO and Fe₂O₃ at Formation of Magnesium-Zinc Ferrites

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University Institute of Natural Sciences
Galitska Str., 201, Ivano-Frankivsk, 76008, Ukraine

In work the formation mechanism of ferrite of general composition Mg_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (where x changes from 0 to 1 with step 0,1) with the use of method of crystalquasichemistry for the first time is reflected. Occurrence of defective phases of oxides is shown, interaction between which result in formation of spinel structures of magnesium-zinc ferrites.

Key words: ferrites, crystalquasichemistry, defective phases, spinel, magnesium-zinc ferrites.

Стаття поступила до редакції 07.09.2007; прийнята до друку 15.03.2008.

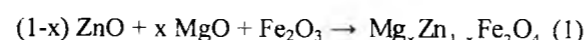
Вступ

Серед оксидних напівпровідників особливе місце займають ферити – високочастотні магнітні матеріали, які являють собою сполуки ферум (III) оксиду з оксидами інших металів [1]. Проте без достатньо глибокого розуміння дефектів кристалічної структури і знання процесів їх впливу на властивості напівпровідникових матеріалів неможливе використання таких кристалів і, тим більше, їх отримання з наперед заданими властивостями. Метою роботи є розгляд механізму взаємодії між магній, цинк та ферум (III) оксидами в синтезі магній-цинкового фериту з позицій кристалоквазіхімії [2].

I. Експериментальна частина

Зразки магній-цинкових феритів готували з таких вихідних речовин: Fe₂O₃ (ч.д.а.), MgO (х.ч.), ZnO (ч.д.а.). Реактивний феруму (III) оксид являв собою α-модифікацію. Були приготовлені суміші складу Mg_xZn_{1-x}Fe₂O₄, де x = 0 ÷ 1 (з кроком 0,1). Реагенти зважували на електронних аналітичних

вагах, ретельно гомогенізували в скляній ступці з використанням методу поступових розведень порошкових речовин. Утворення феритів відбувалося відповідно до реакції:



Ферити отримували твердофазним синтезом, в корундових тиглях, розташованих в ізотермічній зоні муфельної печі SNOL при температурі 1373 К в атмосфері сухого повітря на протязі 4 год. з наступним повільним охолодженням.

Рентгенівський фазовий аналіз синтезованих Mg-Zn феритів проводився на порошковому дифрактометрі HZG-4A: геометрія Брега-Брентано, FeK_α – випромінювання, 46 кВ, 18 мА, крокове сканування 0,05°, експозиція 18 с.

Параметри структури визначалися методом Рітвельда за повним профілем дифрактограми, знятої в режимі покрокової реєстрації. В основі методики лежить нелінійний зважений метод найменших квадратів для лінійної комбінації функцій псевдо-Фойгта, які описують дифракційний профіль рентгенівських рефлексів (2) та кусочно-лінійної апроксимації

дифракційного фону:

$$\Phi = P \times \frac{C_1}{H} \times \frac{1}{(1 + C_2 \times H^2 \times \Delta^2 2\theta)} + (1 - P) \times \frac{C_3}{H} \times \exp(C_4 \times H^2 \times \Delta^2 2\theta) \quad (2)$$

де P – параметр співвідношення стандартних функцій Гауса та Лоренца в профілі дифракційного піка; C₁ – C₄ – константи нормалізації інтегралів цих функцій; H – інтегральна напівширина профільних функцій; θ – кут дифракції.

II. Результати та обговорення

1. Реакції утворення феритів

Твердофазні реакції синтезу феритів у більшості випадків супроводжуються зміною маси зразків. Співставлення експериментальних та розрахункових значень, отриманих з уявлень про характер хімічних реакцій та зміну дефектності кристалічної решітки, дає можливість встановити істинну природу протікаючих процесів і реальну структуру твердих розчинів, що беруть участь у них.

Таблиця 1
Втрата маси магній, цинк та ферум (III) оксидів

Оксид	MgO	ZnO	Fe ₂ O ₃
Δm, %	6,9	1,1	1,0

Таблиця 2
Хімічний склад та параметр комірки феритів складу Mg_xZn_{1-x}Fe₂O₄

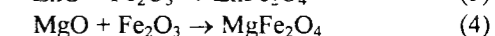
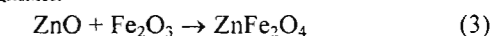
Значення x	Формула	a, нм
1,0	MgFe ₂ O ₄	8,3811
0,9	Zn _{0,1} Mg _{0,9} Fe ₂ O ₄	8,3831
0,8	Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄	8,3905
0,7	Zn _{0,3} Mg _{0,7} Fe ₂ O ₄	8,3937
0,6	Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄	8,4014
0,5	Zn _{0,5} Mg _{0,5} Fe ₂ O ₄	8,4089
0,4	Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄	8,4151
0,3	Zn _{0,7} Mg _{0,3} Fe ₂ O ₄	8,4219
0,2	Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄	8,4304
0,1	Zn _{0,9} Mg _{0,1} Fe ₂ O ₄	8,4331
0	ZnFe ₂ O ₄	8,4392

Гравіметричний метод є досить простим і надійним та дозволяє проводити вимірювання з достатньо високою точністю. Відносна похибка визначення маси зразків не перевищувала ± 0,01%. Вихідні оксиди попередньо були прожарені (при тих же умовах), втрата маси яких (табл.1) враховувалась при приготуванні стехіометричних зразків феритів.

У результаті синтезу було отримано одинадцять зразків шпінельних твердих розчинів Mg-Zn феритів (табл. 2), рентгенівський фазовий аналіз яких підтвердив їх однофазність.

Подальше дослідження синтезованих зразків (магнітних, напівпровідникових, хімічних, каталітичних та інших властивостей) неможливе без знання механізму, за яким відбувається їх утворення.

У відповідності з рівняннями реакцій утворення шпінельних цинкового та магнієвого феритів на поверхні стикання фаз ZnO, MgO та Fe₂O₃ утворюється шпінельна фаза, тобто створюється послідовність шарів: ZnO | ZnFe₂O₄ | Fe₂O₃ та MgO | MgFe₂O₄ | Fe₂O₃ [3] за реакціями:



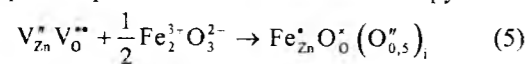
Коли розглядати процеси на поверхнях MgO чи ZnO (матриці), тоді Fe₂O₃ можна вважати домішкою і в результаті утворюватиметься дефектна фаза магній або цинк оксиду. Коли ж розглядати процеси на поверхні Fe₂O₃ (матриця), тоді MgO, ZnO – домішки, внаслідок чого утворюється дефектна фаза гематиту. Взаємодія дефектних фаз і призводить до утворення магнієвого та цинкового феритів.

Механізм поверхневих взаємодій між MgO, ZnO та Fe₂O₃ може відбуватися двома шляхами: коли дотримується стехіометрія катіонних підрешіток (механізм А) та коли дотримується стехіометрія в аніонних підрешітках (механізм Б). В даній роботі детально розглядається механізм А, тобто враховується стехіометрія за катіоном. Використання кристалоквазіхімічного підходу дозволяє простежити шляхи утворення MgFe₂O₄ та ZnFe₂O₄, оскільки механізм утворення магнієвого та цинкового фериту через дефектні фази є практично не вивченим.

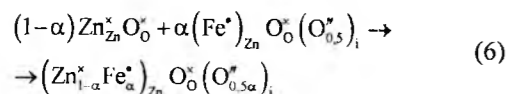
Найглибше пояснення цього механізму дає метод кристалоквазіхімії, який на відміну від кристалохімії враховує природу поверхневих активних центрів феритів [2].

2. Реакції, які відбуваються на поверхні ZnO

Якщо матрицею виступатиме ZnO, то суперпозиція її антиструктури з кристалохімічною формулою Fe₂O₃ призводить до утворення кристалоквазіхімічного кластеру:



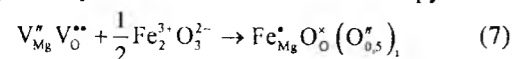
Оскільки матриця з кластером повинні разом складати 1 моль, то беремо для отримання цинк оксиду α молей кластеру (5) і (1-α) молей матриці (6):



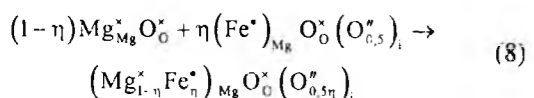
За (6) утворюється цинк оксид із дефектами вкорінений кисень O_i^{''} та електронними дефектами в підрешітці цинку.

3. Реакції, які відбуваються на поверхні MgO

Якщо матрицею виступатиме MgO, то суперпозиція її антиструктури з кристалохімічною формулою Fe₂O₃ призводить до утворення кристалоквазіхімічного кластеру:



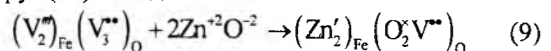
Оскільки матриця з кластером повинні разом складати 1 моль, то беремо для отримання магній оксиду η молей кластеру (7) і (1-η) молей матриці (8):



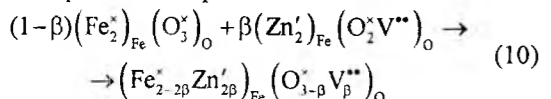
Утворюється магній оксид із дефектами вкорінений кисень O_i^{''} та електронними дефектами в підрешітці магнію.

4. Реакції, які відбуваються на поверхні Fe₂O₃ при взаємодії з ZnO

У даному випадку матрицею виступатиме ферум(III) оксид:

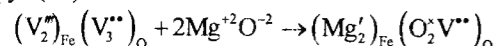


Отриманий кластер буде мати природу дефекту – аніонні вакансії. При сполученні β молей кластеру (9) з (1-β) молей матриці, отримаємо 1 моль оксиду з аніонними вакансіями та електронними дефектами:

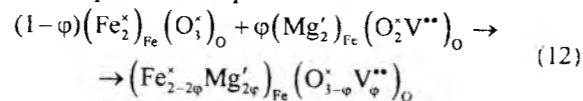


5. Реакції, які відбуваються на поверхні Fe₂O₃ при взаємодії з MgO

В даному випадку матрицею виступатиме ферум(III) оксид:



Отриманий кластер (11) буде мати природу дефекту – аніонні вакансії. При сполученні φ молей кластеру (11) з (1-φ) молей матриці, отримаємо 1 моль оксиду з аніонними вакансіями та електронними дефектами:



В результаті утворюється гематит із дефектами катіонні вакансії та електронними дефектами в підрешітці феруму.

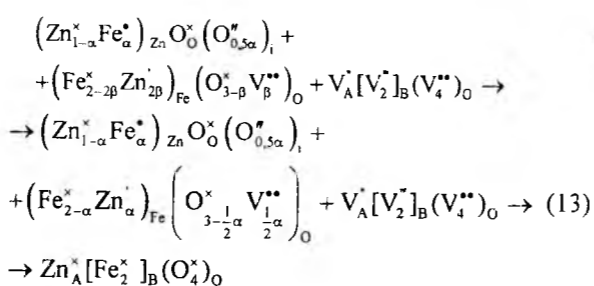
Таким чином, на основі розглянутих моделей процесів показано утворення дефектних фаз цинк оксиду (6), магній оксиду (8) та гематиту (10) і (12) з електронними дефектами в кристалічних підрешітках. Наступна взаємодія дефектних фаз (6)-(10), (8)-(12) і призводить до утворення цинкового та магнієвого феритів. При написанні квазіструктурного механізму утворення магнієвого та цинкового фериту слід враховувати, що метод кристалоквазіхімії передбачає резонанс кристалохімічної структури із антиструктурою шпінелі, а також те, що йони Zn²⁺ володіють високою спорідненістю до тетраедричних позицій, йони Mg²⁺ – спорідненістю до октаедричних позицій, а йони Fe³⁺ можуть розміщуватись в октаедричних та тетраедричних позиціях (табл. 3).

Таблиця 3

Йон	Енергії спорідненості катіонів до октаедричних позицій [4]		
	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺
E, кДж/моль	-25,1 ± 3,1	-22,2 ± 2,9	24,5 ± 3,6

Отже, квазіструктурний механізм процесів утворення шпінельних цинкового та магнієвого феритів запишеться наступним чином:

а) взаємодія між (6) і (10):

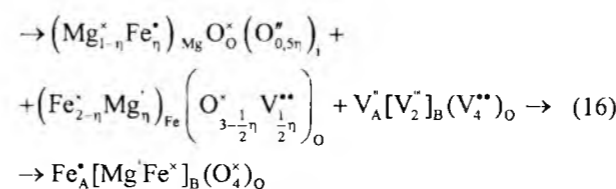
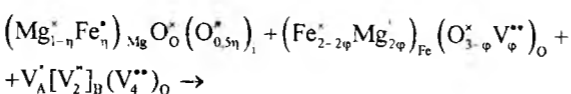


Тут β замінемо на α, виходячи з умови, що на 1 йон Zn²⁺ припадає 2 йони Fe³⁺, тоді:

$$1 - \alpha + 2\beta = 1/2\alpha + 1 - \beta; \quad (14)$$

$$\beta = 1/2\alpha \quad (15)$$

б) взаємодія між (4) і (8):



Тут φ замінюємо на η виходячи з умови, що на 1 йон Mg²⁺ припадає 2 йони Fe³⁺, тоді:

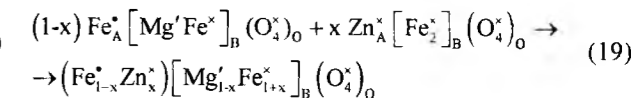
$$1 - \eta + 2\phi = 1/2\eta + 1 - \phi; \quad (17)$$

$$\phi = 1/2\eta \quad (18)$$

Тверді розчини магній-цинкових феритів утворюються на основі магнієвого Fe_A^{*}[Mg^{*}Fe^{*}]_B(O₄^{*})_O та цинкового Zn_A^{*}[Fe_B^{*}]_B(O₄^{*})_O

феритів з гетеровалентними заміщеннями в катіонній підґратці. Механізм цього процесу в

загальному випадку запишеться наступним чином:



Висновки

Отже, застосування квазіструктурної методики дає можливість набагато глибше пояснити механізм одержання магнієвого та цинкового феритів, а також дозволяє виробити рекомендації для керування властивостями напівпровідникових матеріалів.

Література

1. Башкиров Л.А., Паньков В.В.. Механизм и кинетика образования ферритов. - Минск: Наука и техника, 1988. - 262 с.
2. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела // Неорганические материалы. - 1992. - Т.28, № 9. - С. 1913-1917.
3. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. - М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1963. - 275 с.
4. Резницкий Л.А. Энергии предпочтения катионов и образование твердых растворов шпинелей // Неорганические материалы. - 1984. - Т.20, № 11. - С. 1867-1869.

Татарчук Т.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Гаманюк Н.Б. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Процький Д.В. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Н.С. Леочко¹, І.Д. Сиротинська¹, М.З. Павуш²
В.Л.Старчевський³, М.К. Старчевський⁴

Кінетичні закономірності окиснення аліфатичних альдегідів, каталізованих гігантськими кластерами паладію

¹ Івано-Франківський державний медичний університет, вул. Галицька 2, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

² Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

³ Національний університет «Львівська політехніка», пл. Святого Юра, 3/4, 79646 Львів, Україна

⁴ Бориславський НДІ «Синтез», вул. Трускавецька, 125, 82300 Борислав, Україна

Приведені результати кінетичних досліджень реакції окиснення аліфатичних альдегідів C₂ – C₃ у присутності кластерів паладію. Встановлено, що реакція окиснення аліфатичних альдегідів в оцтовокислих розчинах кластерів Pd₅₆₁Phen₆₀(OAc)₁₈₀ та Pd₅₆₁Phen₆₀O₆₀(PF₆)₆₀ протікає за гетеролітичним механізмом. Швидкість реакції окиснення аліфатичних альдегідів описується рівнянням першого порядку за концентрацією кластера. Залежність швидкості реакції окиснення від концентрацій реагентів описується рівнянням Міхаеліса-Ментен.

Ключові слова: кластери паладію Pd-561, окиснення, аліфатичні альдегіди, оцтовий ангідрид

N.S. Leochko¹, I.D. Syrotynska¹, M.Z. Pavush²,
V.L. Starchevsky³, M.K. Starchevsky⁴

Kinetic Regularities of Oxidation of Aliphatic Aldehydes in the Presence of Catalysts of Giant Palladium Clusters

¹ Ivano-Frankivsk state medical university, Galytka str., 2, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

² Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

³ Lvivska Polytekhnika National University, Sviatoho Yura sq. 3/4, 79646 Lviv, Ukraine

⁴ Syntez Boryslav Research Institute, Truskavetska 125, 82300 Boryslav, Ukraine

The thesis involves the results of kinetic research of oxidation reaction of aliphatic aldehydes in the presence of palladium clusters. It is established that oxidation reaction of aliphatic aldehydes in the acetic acid solution of the cluster Pd₅₆₁Phen₆₀(OAc)₁₈₀ and Pd₅₆₁Phen₆₀O₆₀(PF₆)₆₀ flows for non-radical mechanism; the speed of oxidation reaction of aliphatic aldehydes is described by the balancing of the first order for the cluster concentration; the dependence of speed of oxidation from the concentration of reagents is described by Mikhaelis-Menten's equation.

Key words: palladium clusters Pd-561, oxidation, aliphatic aldehydes, acetic acid aldehydes.

Стаття постуила до редакції 07.07.2007; прийнята до друку 4.02.2008

Вступ

Для підвищення техніко-економічних показників процесів окиснення перспективними є каталітичні системи на основі кластерів металів, зокрема гігантських кластерів паладію, які здатні не тільки з високою селективністю і в м'яких

умовах каталізувати окиснювальні перетворення спиртів, олефінів, ароматичних сполук, але й є інгібіторами радикально-ланцюгових реакцій [1-6]. Такі властивості дозволяють створити на їх основі унікальні каталітичні системи, а отже, і конкурентноздатні технології. Окиснення альдегідів C₂-C₆ може, наприклад, служити

основою для отримання цінних продуктів органічного синтезу, зокрема відповідних карбонових кислот та їх ангідридів, серед яких важливе значення має оцтовий ангідрид [7].

Оскільки в процесах окиснення оцтового альдегіду до оцтової кислоти та ангідриду ключову роль відіграє температура проведення процесу, то заміна традиційних каталітичних систем на кластерні каталізатори, які здатні працювати вже за 300К є перспективною та доцільною.

Метою роботи було вивчити реакції окиснення аліфатичних альдегідів у розчинах гігантських кластерів паладію Pd₅₆₁Phen₆₀(OAc)₁₈₀ та Pd₅₆₁Phen₆₀(O)₆₀(PF₆)₆₀.

II. Експериментальна частина

Об'єктом досліджень були аліфатичні альдегіди C₂-C₆. Найбільша увага була приділена оцтовому альдегіду.

Вивчення реакції окиснення альдегідів киснем в присутності гігантського кластера паладію проводили в термостагованому скляному реакторі об'ємом 15 см³, з'єднаним з газовою бюреткою для вимірювання об'єму кисню, що поглинається. Слід відзначити, що швидкість поглинання кисню при окисненні альдегідів достатньо висока. Перемішування реакційної маси в реакторі здійснювали за допомогою пристрою зворотньо-поступальної дії. При інтенсивності перемішування, що забезпечувалася частотою коливальних більше 80 хв⁻¹, швидкість реакції не залежала від інтенсивності перемішування та від ступеня заповнення реактора. При проведенні дослідів частоту коливальних підтримували в інтервалі 100-130 хв⁻¹, що дозволяло усунути можливість дифузійного протікання реакції.

Значення кінетичних ізотопних ефектів, середні за результатами паралельних дослідів, визначали за початковими швидкостями нагромадження ангідриду в інтервалі температур 303-323К при різних концентраціях каталізатора в реакційній суміші.

Перекисні сполуки в продуктах окиснення визначали йодометрично згідно методики [9].

В типовому досліді з окиснення альдегідів у реактор вносили 0,02 г каталізатора і 5 см³ оцтової кислоти (як розчинник) і розраховували кількість альдегіду. Газову систему над розчином заповнювали киснем, попередньо перевіривши на герметичність і продувши киснем для усунення слідів атмосферного кисню. Як напірну рідину в бюретці з киснем використовували бензиловий спирт.

Вмикали пристрій зворотньо-поступальної дії. Момент вмикання пристрою для перемішування реакційної суміші вважали початком реакції.

Спостерігали за ходом реакції заданий час, відбираючи проби об'ємом 1мл через 5, 10, 15 хв.

Продукти реакції ідентифікували та кількісно визначали методом газової хроматографії: хроматограф ЛХМ-80, катарометр, скляні колонки 200×0,3 см, 7% ПЕГ 35000 на поліхромі фр. 0,25-0,5 мм, температура колонок 413 К, скляна колонка 200×0,3 см, полісорб-1, температура колонок 413 К, газ-носій – гелій. Після закінчення досліду газовий об'єм аналізували з використанням молекулярних сит NaA та полісорбу-1 при кімнатній температурі.

Розчинність кисню в оцтовій кислоті при 298 К та загальному тиску 101 кПа становив N=5·10⁻⁴ моль/моль [10].

III. Результати та обговорення

Аналіз кінетичних кривих нагромадження продуктів окиснення оцтового альдегіду (рис. 1) показує, що нагромадження оцтового ангідриду в розчинах гігантського кластера паладію відбувається без індукційного періоду, що не характерно для радикально-ланцюгового механізму. Індукційний період спостерігається на кривих нагромадження оцтової кислоти, швидкість утворення якої в часі зростає.

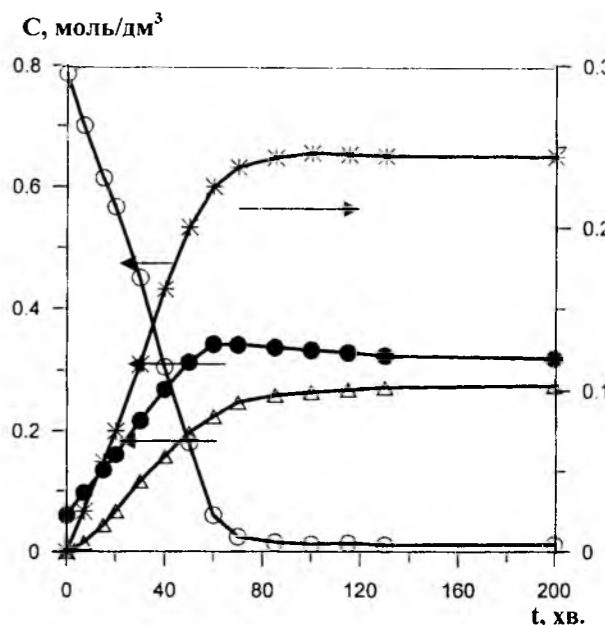


Рис. 1. Кінетичні криві витрати оцтового альдегіду (○), утворення оцтового ангідриду (*), оцтової кислоти (Δ) та води (●) (T=313K, [Pd₅₆₁Phen₆₀(OAc)₁₈₀]=6,6·10⁻⁵ M)

Відсутність індукційного періоду на кривих нагромадження оцтового ангідриду вказує на те, що вихідні речовини (альдегід, кластер, кисень) і продукти їх подальших перетворень знаходяться в

реакційному середовищі в достатніх кількостях, щоби не лімітувати яку-небудь із стадій процесу. Наявність індукційного періоду на кривих нагромадження оцтової кислоти не може бути пояснена ростом швидкості її утворення внаслідок гідролізу ангідриду, оскільки гідроліз ангідриду реакційною водою в умовах реакції протікає повільно.

Більш ймовірною причиною індукційного періоду на кривих нагромадження оцтової кислоти може служити наявність в механізмі реакції окиснення оцтового альдегіду стадії взаємодії води з проміжною активованою частинкою – продуктом перетворення альдегіду на поверхні кластера. Для більш детального вивчення механізму реакції окиснення альдегіду нами були вивчені залежності швидкості реакції утворення ангідриду від концентрації кластера, кисню та оцтового альдегіду.

Спроби виявити йодометрично пероцтову кислоту чи інші перекисні сполуки в реакційних розчинах показали на відсутність подібних сполук в межах чутливості методу аналізу (в концентраціях вищих за 10^{-5} моль/дм³), тоді як при окисненні альдегідів за радикальним механізмом концентрація надкислоти, звичайно, досягає значень 0,1–0,2 моль/дм³ [11].

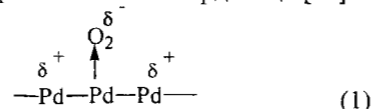
Реакції, що проходять за участю радикальних інтермедіатів, дуже чутливі до присутності інгібіторів окиснення [11]. Наші дослідження показали, що введення $1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ гідрокінону в реакційне середовище (в розчин оцтового альдегіду в АсОН), що містить кластер, не призводить ні до помітної зміни швидкості поглинання кисню, ні до зміни швидкості, характеру нагромадження та співвідношення продуктів реакції, тоді як у присутності гомогенних каталізаторів такі кількості гідрокінону інгібують окиснення повністю.

Додаткове підтвердження механізму, каталізованого $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ окиснення ацетальдегіду нами було отримано завдяки визначенню значень кінетичного ізотопного ефекту (КІЕ), $\text{КІЕ} = W_0(\text{CH}_3\text{CHO})/W_0(\text{CD}_3\text{CDO}) = 7,8 \pm 0,1$. Значення КІЕ, яке суттєво більше за одиницю, дозволяє зробити висновок, що лімітуюча стадія реакцій повинна включати розрив зв'язку С-Н α -карбонного атома альдегіду.

Наведені результати дозволяють припустити, що в присутності кластера $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ ацетальдегід окиснюється киснем в оцтову кислоту та оцтовий ангідрид без участі вільнорадикальних інтермедіатів.

Наші дослідження показали, що кисень активно поглинається розчинами етанолу і пропанолу у відповідних кислотах, що містять розчинені кластери $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ та $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}\text{O}_{60}(\text{PF}_6)_{60}$. Молекулярний кисень добре сорбується металами платинової групи.

Очевидно, молекула кисню координується з поверхню кластера за типом π -координації [12]:



Кінетика даного процесу може бути описана рівнянням Міхаеліса – Ментен [13-15], яке виражає залежність початкової швидкості реакції від початкової концентрації субстрату.

“Міхаелісовський” характер кінетичних кривих дозволяє припустити, що окиснювальним перетворенням альдегіду передують стадія зворотної координації кисню (рис. 2).

Отже, при псевдонульовому порядку за альдегідом початкова швидкість реакції окиснення альдегідів описується рівнянням

$$W_0 = W_{\max} \frac{[\text{O}_2]}{K_1 + [\text{O}_2]} \quad (2)$$

де K_1 – константа Міхаеліса.

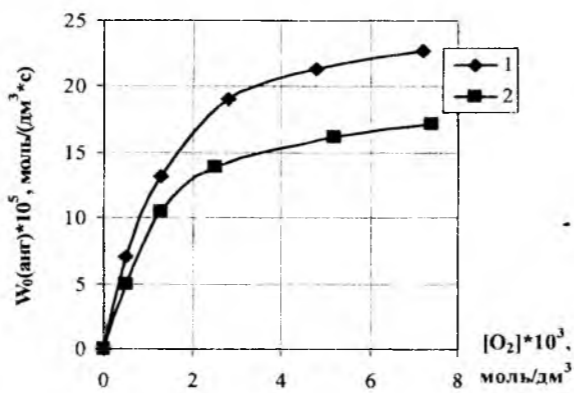


Рис. 2. Залежність початкової швидкості утворення оцтового (1) та пропіонового (2) ангідридів від концентрації кисню в системі ($T=313$ К, $[\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}] = 6,6 \cdot 10^{-5}$ М, $[\text{RCHO}]_0 = 0,8$ моль/дм³)

Оцтовий альдегід має високу координаційну спорідненість до поверхні кластера. Координований з кластером фрагмент CH_3CHO^* здатний рівновагово сорбуватися з поверхні кластерного ядра, утворюючи молекулу ацетальдегіду. Припущення про зворотну сорбцію альдегіду може також пояснити той факт, що залежність швидкості реакції від концентрації альдегіду описується кривою з „насиченням” (рис. 3).

Тобто, при концентрації оцтового альдегіду у вихідному оцтовокислому розчині вище 2 моль/дм³ початкова швидкість поглинання кисню практично вже не збільшується. Збільшення концентрації ацетальдегіду в зовнішньому реакційному середовищі супроводжується рівноважним збільшенням концентрації фрагмента координованого з кластером CH_3CHO^* . Але, разом з тим, вказаний фрагмент

блокує активні центри на поверхні кластера, що зменшує доступ до них молекул оцтової кислоти та води.

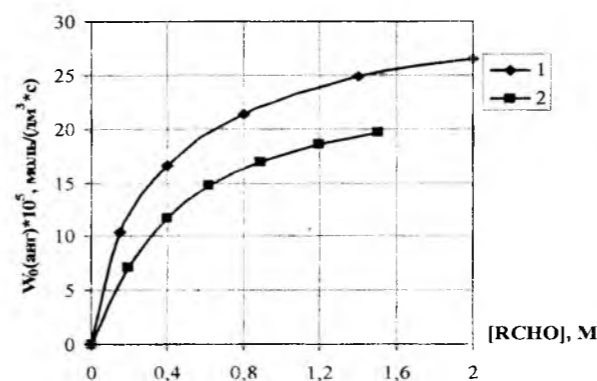


Рис. 3. Залежність початкової швидкості утворення оцтового (1) та пропіонового (2) ангідридів від концентрації альдегідів ($T=313$ К, $[\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}] = 6,6 \cdot 10^{-5}$ М, $P_{\text{O}_2} = 0,1$ МПа)

Із зростанням концентрації ацетальдегіду в розчині його кількість на поверхні кластера збільшується до досягнення рівноваги комплексоутворення і при певній “зайнятості” активних центрів, кількість ацетальдегіду на поверхні кластера більше не зростає.

Молекули пропіонового альдегіду завдяки своїй вишій нуклеофільності порівняно з оцтовим альдегідом повинні при інших рівних умовах краще координуватися поверхню кластера. В той же час молекула пропанолу має більший об'єм молекули порівняно з етанолом. У кінцевому результаті вирішальну роль відіграють стеричні фактори: рівновагова концентрація координованого з поверхню металоядра кластера пропанолу нижча, ніж рівновагової концентрації етанолу.

На відміну від моноядерних комплексів у випадку кластерів можливе проходження реакції на кількох ділянках (активних центрах) каталізатора. Мало ймовірно, що при окиснювально-відновних перетвореннях реагентів на стерично екранованій поверхні кластерного металоядра молекули оцтового альдегіду і кисню координуються на сусідніх атомах паладію однієї ділянки кластера. Більше підстав вважати, що окиснювально-відновні перетворення відбуваються так, що молекула кисню координується на одній ділянці кластера, а молекула альдегіду – на іншій, не сусідній з нею. Рушійною силою цих перетворень є висока електронегативність молекул кисню.

Залежності початкової швидкості утворення оцтового та пропіонового ангідридів від концентрації відповідних альдегідів та кисню

описуються кривими з насиченням (рис.2-3), тобто мають “міхаелісовський характер” і спрямлюються в координатах Міхаеліса – Ментен (рис. 4, 5).

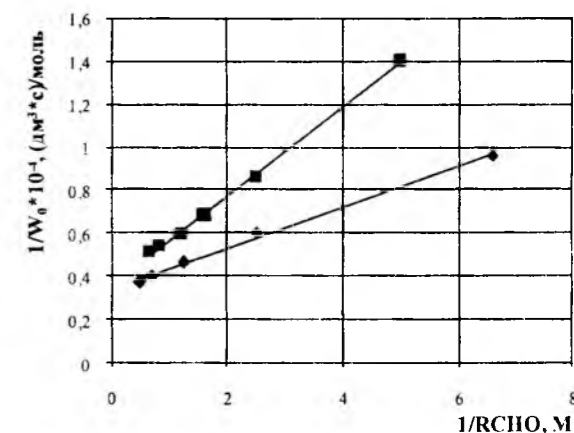


Рис. 4. Залежність $1/W_0$ від $1/[\text{RCHO}]$ для окиснення альдегідів ($P_{\text{O}_2} = 0,1$ МПа, $T=313$ К, $[\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}] = 6,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³)

Початкова швидкість утворення ангідридів описується рівнянням Міхаеліса-Ментен:

$$W_0 = \frac{W_{\max} [\text{RCHO}]}{K_2 + [\text{RCHO}]} \quad (3)$$

де W_{\max} – максимальна або гранична швидкість реакції, яка досягається, якщо кластер зв'язаний в комплекс у вигляді $[\text{cluster} \cdot \text{RCHO}]$, тобто коли концентрація $[\text{cluster} \cdot \text{RCHO}] = [\text{cluster}]_0$, тоді $W_{\max} = k_{\text{ef}} \cdot [\text{cluster}]$.

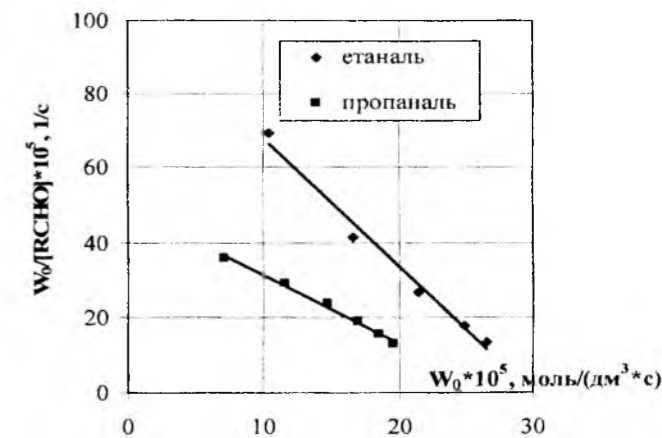


Рис. 5. Залежність $W_0/[\text{RCHO}]$ від W_0 для окиснення альдегідів ($P_{\text{O}_2} = 0,1$ МПа, $T=313$ К, $[\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}] = 6,6$ моль/дм³)

Лайнуівер і Берк показали, що рівняння Міхаеліса-Ментен можна привести до лінійної форми для визначення W_{\max} і K :

$$\frac{1}{W_0} = \frac{K}{W_{\max} [\text{RCHO}]} + \frac{1}{W_{\text{п.мак}}} \quad (4)$$

Залежність $1/W_0$ від $1/[\text{RCHO}]$ є лінійною з тангенсом кута нахилу, рівним $K/W_{\text{п.мак}}$. Відрізок, що відтинає на осі ординат, рівний $1/W_{\text{п.мак}}$ (рис. 4).

Отже, максимальна швидкість утворення оцтового ангідриду (метод Лайнуївера і Берка) становить $W_{\text{п.мак}}=2,86 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с); константа Міхаеліса $K_2=0,27$ моль/дм³. У випадку пропіонового альдегіду $W_{\text{п.мак}}=2,70 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с); $K_2=0,51$ моль/дм³.

Іді запропонував інше рівняння:

$$\frac{W_0}{[\text{RCHO}]} = \frac{W_{\text{п.мак}}}{K} - \frac{V_0}{K} \quad (5)$$

Залежність $W_0/[\text{RCHO}]$ від W_0 – пряма з тангенсом кута нахилу – $1/K$. Відрізок, що відтинає на осі ординат, дорівнює $W_{\text{п.мак}}/K$ (рис. 5).

Таким чином, в координатах Іді $W_{\text{п.мак}} = 3,05 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с); $K_2 = 0,29$ моль/дм³ (етаналь); $W_{\text{п.мак}} = 2,35 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с); $K_2 = 0,47$ моль/дм³ (пропаналь). Є літературні дані, що рівняння Іді (рис. 7) в меншій мірі приховує відхилення від лінійності, ніж рівняння Лайнуївера і Берка (рис. 6).

Константа Міхаеліса для етаналю, розрахована за методом Лайнуївера-Берка становить $K_1=14,76 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $W_{\text{п.мак}}=2,86 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с); за методом Іді $K_1=14,59 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $W_{\text{п.мак}}=2,78 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с); для пропаналю $K_1=19,07 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $W_{\text{п.мак}}=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) (метод Лайнуївера-Берка); $K_1=15,8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $W_{\text{п.мак}}=2,21 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) (метод Іді).

Отже, результати, одержані двома методами, добре узгоджуються. З порівняння двох графіків (рис. 6 та 7) бачимо, що метод Іді передбачає більш рівномірний розподіл точок на графіку, і, як наслідок, необхідно надавати перевагу саме методу Іді, ніж Лайнуївера-Берка.

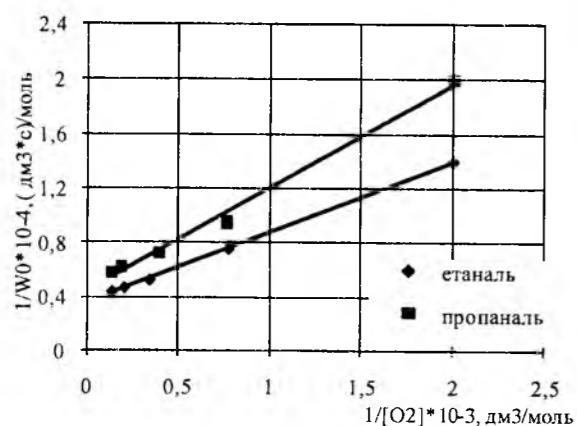


Рис. 6. Залежність $1/W_0$ від $1/[\text{O}_2]$: $[\text{RCHO}]_0=0,8$ М, $P_{\text{O}_2}=0,1$ МПа, $T=313$ К, $[\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}] = 6,6 \cdot 10^{-5}$ М

Порядок реакції за кластером визначали в умовах псевдонульового порядку за альдегідом і киснем (рис. 2). Константа швидкості в рівнянні

$$W_0 = k_{\text{еф}} [\text{Кат}] \quad (6)$$

становить $k_{\text{еф}} = 3,24 \text{ с}^{-1}$ (окиснення етаналю), $k_{\text{еф}}=2,5 \text{ с}^{-1}$ (окиснення пропаналю).

Для обох каталізаторів початкова швидкість утворення ангідридів прямопропорційна концентрації кластера (рис. 8).

Отримані дані вказують на високу реакційну здатність аліфатичних альдегідів, зокрема, оцтового та пропіонового в розчинах гігантських кластерів паладію в присутності кисню. Каталітична система на основі кластерів паладію дозволяє забезпечити високу продуктивність і селективність реакційної суміші за ангідридом.

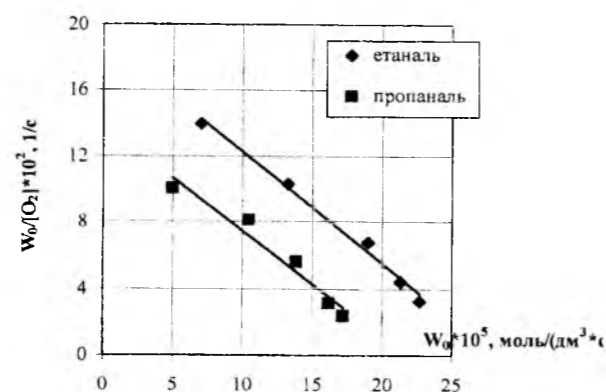


Рис. 7. Залежність $W_0/[\text{O}_2]$ від W_0 : $[\text{RCHO}]_0=0,8$ М

$$P_{\text{O}_2}=0,1 \text{ МПа}, T=313 \text{ К}, \\ [\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}] = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

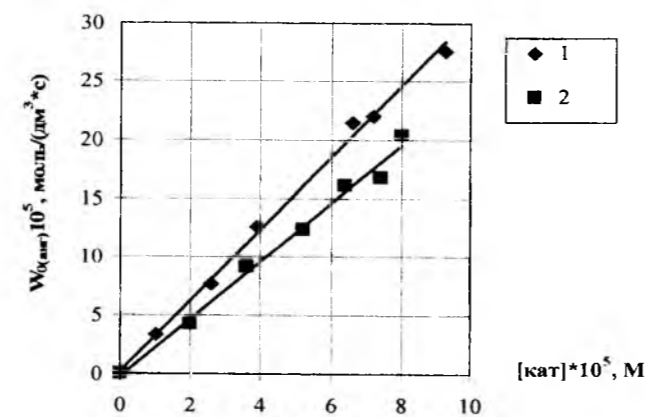


Рис. 8. Залежність початкової швидкості утворення оцтового (1) та пропіонового (2) ангідридів від концентрації каталізатора $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$: $P_{\text{O}_2}=0,1$ МПа, $T=313$ К, $[\text{RCHO}]_0=0,8$ моль/дм³

Висновки

Встановлено, що при окисненні оцтового та пропіонового альдегідів основними продуктами є відповідні ангідриди та кислоти. Поряд з ангідридами та карбоновими кислотами утворюється Карбон (IV) оксид та вуглеводні, які містять на один атом Карбону менше, ніж вихідний альдегід [8]. Гігантський кластер $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ є більш активний в процесі окиснення етаналю, пропаналю, ніж кластер $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}\text{O}_{60}(\text{PF}_6)_{60}$.

Високого співвідношення (ангідрид/кислота) при окисненні аліфатичних альдегідів $\text{C}_2\text{--C}_3$ можна досягти за температури реакції 303-313 К та вмісту води у вихідній реакційній суміші до 0,5% мас. Добавки в реакційний розчин кластеру $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ 1,10-фенантроліну підвищують селективність утворення ангідриду на 10-20%, а NaOAc та KOAc сприяють зменшенню виходу продуктів окиснювальної деструкції альдегідів.

Література

- Moiseev I.I., Vargaftik M.N. Catalysis with Giant Palladium Clusters in: "Perspectives in Catalysis" Ed. Thomas J.A. and Zamaraev K.I. – Blackwell: Oxford, 1992. – P. 91–123.
- Старчевський М.К. Кластери металів у каталізі перетворень органічних речовин. – Львів: Вид-во Нац. унів. Львів. політ., 2001. – 178с.
- О механизме окисления низших алифатических спиртов при катализе гигантскими кластерами Pd-561 / М.К.Старчевский, С.Л.Гладий, Ю.А.Паздерский и др. // Теор. и эксперим. химия. - 2000. – Т. 36, №6. – С. 342–348.
- Катализ обрыва цепей окисления органических соединений гигантским кластером палладия $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ / Г.А.Ковтун, Т.М.Каменева, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев // Катализ и нефтехимия. – 2001. – №7. – С. 16–17.
- Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Плотникова Н.И. Катализ обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов // Катализ и нефтехимия. – 2001. – №7. – С. 18–20.
- Гигантский кластер палладия $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ в катализе обрыва цепей окисления / Г.А.Ковтун, Т.М.Каменева, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев // Доп. НАН України. – 2001. – №8. – С. 133–137.
- Окисление уксусного альдегида в уксуснокислом растворе кластера $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ / Н.С.Караман, С.Л.Гладий, М.К.Старчевский, В.Л.Старчевский // Органическая химия – упадок или возрождение?: Материалы Четвертого Всерос. симпозиума по орг. химии (5-7 июля 2003 г.). – М: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова; Фирма „ChemBridge Corporation”(США – Россия), 2003. – С.71
- Нерадикальное окиснение оцтового альдегида в оцтовокислому розчині кластеру $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ / Н.Караман, С.Гладий, М.Старчевський, В.Старчевський // Львівські хімічні читання – 2003: Матеріали Дев'ятої наукової конференції (21-23 травня 2003 р.). – Львів: Львівський нац. ун-т ім. Івана Франка, 2003. – Ф20.
- Антоновский В.Л., Бузланова М.И. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. – М.: Наука, 1965. – 376 с.
- Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. – Т. 1. – кн.1, 2. – М.–Л.: Химия, 1962.
- Маслов С.А., Блюмберг Э.А. Жидкофазное окисление альдегидов // Успехи химии. – 1976. – Т. 45, № 2. – С. 303–328.
- Столярков И.П., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Кинетика и механизм окисления пропилена в аллилацетат в растворах кластеров палладия // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28, № 6. – С. 1359–1364.
- Giant palladium clusters in soft oxidation of ethanol / S.L.Hladiy, M.K.Starchevsky, Yu.A.Pazdersky, M.N.Vargaftik, I.I.Moiseev // Proceeding of the Russian – Korean Seminar on catalysis. – Novosibirsk. – 1995. – P. 9.

14. Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики: Учебное пособие для студентов химических специальностей университетов. – М.: Изд. Московского университета, 1976. – 320 с.

Леочко Н.С. – кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії фармацевтичного факультету Івано-Франківського державного медичного університету.

Сиротинська І.Д. – кандидат хімічних наук, асистент кафедри біологічної та медичної хімії з курсом біонеорганічної, фізіологічної та біоорганічної хімії Івано-Франківського державного медичного університету.

Павуш М.З. – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, асистент кафедри хімії Івано-Франківського державного медичного університету;

Старчевський В.Л. - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри загальної хімії Національного університету "Львівська політехніка".

Старчевський М.К. - доктор хімічних наук, старший науковий співробітник Бориславського НДІ «Синтез», директор ТзОВ „Інтер-Синтез”.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

УДК 543.544

Н. Широка, О.М. Верста

Пошук ізомерів в синтезованих похідних четвертинних солей хінолінію: хроматографічний аналіз

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

У статті наведено інформацію про теоретичні та експериментальні дослідження в області хроматографічного аналізу. В результаті досліджень отримано похідне четвертинних солей хінолінію Х5 і очищено продукт, який володіє максимумом поглинання в видимій ділянці спектру ($D=0,022$).

Ключові слова: хроматографічний аналіз, четвертинні солі хінолінію, адсорбційно-рідинна хроматографія, ізомер.

N.Shyroka, O.M.Versta

Search of isomers in the synthesise derivatives of fourth salts of the hinolinium: the chromatographic analysis

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

This article contains information with theoretical and experimental investigation of method chromatographic analysis. As a result of the investigation was made the purification of the hinolinium derivatives – H5, and the clean product with maximums absorbing in the visible area of spectrum ($D=0,022$) was got.

Key words: chromatographic analysis, hinolinium derivatives, absorbing chromatography, isomer.

Стаття поступила до редакції 18.09.2007; прийнята до друку 16.01.2008.

Вступ

За допомогою хроматографічного методу аналізу можливе розділення складних сумішей органічних і неорганічних речовин на окремі компоненти, розділення і виділення рослинних і тваринних пігментів, ізотопів, ізомерів, рідкісноземельних елементів і інших речовин, розділення речовин, близьких за своїми фізико-хімічними властивостями; селективне видалення речовин із складних сумішей; очистка речовин від сторонніх домішок, концентрування речовин молекулярної структури деяких сполук шляхом встановлення зв'язку між сорбованістю і будовою даної речовини; якісний і кількісний аналіз досліджуваної речовини, а також для препаративних і промислових цілей і забезпечення необхідних заходів з очистки навколишнього середовища від забруднення.

Актуальність теми пов'язана з необхідністю створення нових українських лікарських засобів

на основі четвертинних солей хінолінію, які є потенціалом лікарських препаратів.

Об'єкт дослідження – хінолінові похідні; лікарські засоби. *Предмет дослідження* – похідні четвертинних солей хінолінію. *Мета дослідження* – знайти доступні і швидкі способи розділення ізомерів у синтезованих похідних четвертинних солей хінолінію. *Практична цінність* – розділення ізомерів у новосинтезованих лікарських препаратах на основі четвертинних солей хінолінію і димедону. *Теоретична цінність* – встановлення структури новосинтезованого препарату та пошук способів його виділення.

I. Експериментальна частина

Серед хроматографічних методів аналізу з метою одержання ізомерів у синтезованих похідних четвертинних солей хінолінію був

використаний адсорбційно-рідинний метод хроматографії, а саме колонковий спосіб розділення.

В адсорбційно-рідинній хроматографії розділення речовин зумовлюється відмінністю адсорбційних властивостей окремих компонентів аналізованої суміші, розчинних у рідкій фазі. Між поверхнею адсорбенту і середовищем, встановлюється рухома рівновага, яка визначається рівністю швидкостей адсорбції і десорбції. Зазвичай в лабораторній практиці при аналізі багатокомпонентних сумішей застосовують елюентний спосіб хроматографічного розділення [1].

Для успішного проведення хроматографічного аналізу суттєве значення має вибір і підготовка необхідних адсорбентів. В адсорбційно-рідинній хроматографії органічних сполук найбільш широко розповсюджені і використовуються силікагель і алюміній оксид. Крім цих адсорбентів застосовують природні і синтетичні полімери органічного і неорганічного походження.

Загальні вимоги до адсорбентів зводяться до наступного. Нерухома фаза (адсорбент) повинна бути стійкою у відношенні до середовища, в якій вона буде використовуватись, володіти максимальною здатністю до сорбції даної речовини і достатньою механічною міцністю, бути доступною і відносно дешевою. У даний час загальна кількість адсорбентів, які використовуються в хроматографії, достатньо велика [2].

Важливу роль відіграє вміст води в адсорбенті. Введення у систему води збільшує лінійну ємність і ефективність розділення, забезпечує більш щільну упаковку, пригнічує реакції, які каталізуються адсорбентом, і незворотну адсорбцію зразка. Вміст води в адсорбенті становить 6-12 г на 100 г сухого адсорбенту.

Рухома фаза – розчинник (елюент) - повинен бути селективний у відношенні до компонентів аналізованої суміші, володіти малою в'язкістю, не змінювати характеристики колонки і відповідати детектору, який використовується. В якості рухомої фази застосовують велике число органічних і неорганічних розчинників суміші (бензол, метилетилкетон, пентан, ацетонітрил, водні розчини солей та ін.)

Адсорбційно-рідинну хроматографію (АРХ) застосовують для аналізу жирів, амінокислот, нуклеїнових кислот, лікарських препаратів, пестицидів і гербіцидів та ін. [1]. Таким чином, в АРХ експериментатор може, підбираючи адсорбент і склад рухомої фази, добитися високого ступеня розділення сумішей речовин, досить близьких за властивостями. При складанні сумішей речовин, які використовуються в якості рухомої фази, слід мати на увазі, що активність

одержаного розчину із збільшенням концентрації доданого витискувача зростає нелінійно.

Сказане вище свідчить про те, що в АРХ правильний вибір рухомої фази має першочергове значення для успішного вирішення завдання розділення багатокомпонентних сумішей.

II. Результати та обговорення

В АРХ елюентуючу властивість (роздільну здатність) розчинників, якщо адсорбентами служать неорганічні речовини (силікагель, алюміній оксид, магній оксид) часто оцінюють за шкалою Гільдебранда, в основу якої покладена полярність розчинника, що характеризується відношенням енергії поляризації розчинника, який використовується до енергії поляризації n-пентану, прийнятої за нуль. Якщо розчинники, які застосовуються в АРХ, розкласти згідно шкали Гільдебранда за зростанням енергії поляризації E^0 , то одержується так званий елюотропний ряд розчинників в порядку зростання їх елюентуючої здатності (табл. 1).

Таблиця 1

Енергія поляризації E^0 розчинників, які використовуються в АРХ на неорганічних адсорбентах

Розчинник	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
н-пентан	0,00	0,00	0,00
циклопентан	0,05	-	0,03
тетрахлоретан	0,18	0,11	0,10
бензол	0,32	0,25	0,22
хлороформ	0,40	0,26	0,26
хлористий метилен	0,42	0,32	0,26
діетиловий етер	0,38-0,46	0,38	0,21
ацетон	0,56	0,47	-
1,4-діоксан	0,56	0,49	-
етилацетат	0,58	0,38	-
метилацетат	0,60	-	0,28
ацетонітрил	0,65	0,50	-
етанол	0,88	-	-
метанол	0,95	-	-

Ряд Гільдебранда дозволяє орієнтуватись у виборі розчинника, однак порядок їх розміщення за зростанням елюентуючої здатності на різних адсорбентах не завжди однаковий. Крім того, енергія поляризації на силікагелі складає в середньому $\approx 77\%$ від E^0 на алюміній оксиді, і лише 58% на магній оксиді.

Слід мати на увазі, що для неполярних адсорбентів (поліаміди, активоване вугілля та ін.)

розчинники в елюотропному ряді розміщуються у зворотному порядку у відношенні до полярних адсорбентів [3, 4]. У табл.2 представлені у вигляді елюотропних рядів рекомендовані суміші розчинників.

Таблиця 2

Елюотропні ряди сумішей розчинників для адсорбційної хроматографії на алюміній оксиді

E^0 Al ₂ O ₃	Склад сумішей в об'ємних даних, %		
	I	II	III
0,00	П 100	П 100	П 100
0,05	П+Хі 8	П+Д 1,5	П+Е 4
0,10	П+Хі 19	П+Д 4	П+Е 9
0,15	П+Хі 34	П+Д 8	П+Е 15
0,20	П+Хі 52	П+Д 13	П+Е 25
0,25	П+МА 5	П+Д 22	П+Е 38
0,30	П+МА 8	П+Д 34	П+Е 55
0,35	П+МА 13	П+Д 54	П+Е 81
0,40	П+МА 19	П+Д 84	П+Пі 4
0,45	П+МА 29	Е+А 1	П+Пі 8

Умовні позначення: А – ацетонітрил, Д – дихлоретан, МА- метилацетат, П – пентан, Пі – піридин, Хі – хлористий ізопропіл, Е – діетиловий етер, ЕА – етилацетат.

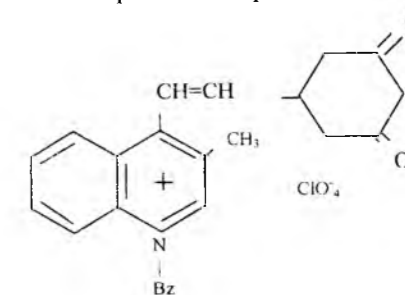
Розділення речовин методом АРХ проводять на хроматографічній колонці, яка представляє собою скляну трубку діаметром 5-20 мм і висотою 10-100 см. Колонку заповнюють адсорбентом, який може бути в будь-якій речовині [4].

Для дослідження вибрано новосинтезоване похідне четвертинних солей хінолінію – Х5 (1). З цією метою для експерименту був використаний один із найбільш перспективних методів хроматографічного аналізу – адсорбційно-рідинний (колонковий процес розділення).

Для проведення дослідження очистки сполук хінолінію нерухомою фазою (адсорбентом) був вибраний алюміній оксид, а рухомою фазою – розчинником (елюентом) – метилетилкетон.

Хроматографування проводили в складній колонці розміром 20x1 см. У нижній частині колонки розмішали адсорбент з корпії і вносили

невеликими порціями адсорбент Al₂O₃.



1-Bz-3-метил-4-монометилфенон-3,5 (1)

Ущільнення адсорбенту проводили постукуванням трубки по твердій поверхні (в даному випадку був лабораторний стіл).

У підготовлену колонку вносили порціями (5 мм) елюента (метилетилкетону з Х5). Елюювання метилетилкетонем не дало бажаних результатів, бо одержано лише зону червоного забарвлення. При використанні спирто-водної суміші (4:6) одержано такий результат: у верхній частині колонки утворилася червоно-фіолетова зона, потім сіривато-червона, і небагато нижче розташовувалася зона рожевого забарвлення. При подальшому промиванні розчинником у фільтрат поступово переводили спочатку зону рожевого забарвлення, потім сіривато-червоного і червоно-фіолетового забарвлення. Отриману фракцію зібрали у приймач.

Висновки

1. Проведено очищення хінолінового похідного Х5, одержаного з четвертинної солі хінолінію та лимедону, і одержали чистий продукт у формі яскраво-малинового розчину з максимумами поглинання у видимій області спектра: при λ (600 нм) $D=0,022$.

2. Встановлено спектральним аналізом, що одержана сполука містила домішки четвертинної солі хінолінію та іншого барвника, структура якого з певною достовірністю не встановлена.

3. Виявлено, що для проведення колонкової хроматографії як елюент варто застосовувати спирто-водні суміші.

Література

- Крешков А.П. Основы аналитической химии. Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа, кн. 3.- М.: Химия, 1977.- С.323-324.
- Кибардин С.А., Макаров К.А. Тонкослойная хроматография в органической химии.- М.: Химия, 1978.- С.97.
- Практикум по хроматографическому анализу/ К.М. Ольшанова и др.- С.81.
- Новые физические и физико-химические методы исследования органических соединений: Учеб. пособие/ Под общ. ред. Б.В. Иоффе.- Л.: Изд-во ЛГУ, 1984.- С.103-104.

Широка Н. – студентка V курсу спеціальності «хімія» Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Верста О.М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

О.С. Курта¹, В.С.Луців², С.А. Курта², І.І. Керестій²

Визначення концентрації гідроксильних груп на поверхні високодисперсних кремнеземів

¹Національний університет «Львівська політехніка», пл. Святого Юра, 3/4, Львів, 79646²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Інститут природничих наук, вул.Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76008

Проведено дослідження з кількісного визначення гідроксильних ОН-груп у залежності від величини питомої поверхні різних марок промислових зразків високодисперсних кремнеземів кількісним методом ІЧ-спектроскопії та зроблене уточнення способу розрахунку кількості ОН-груп графічним методом.

Ключові слова: кремнезем, ІЧ-спектроскопія, аеросил, гідратована поверхня.

O.S.Kurta¹, V.S.Lutsiv², S.A.Kurta², I.I.Keresty²

The determination of concentration hydroxyl group on the pyrogenic silica surface

¹Lvivska Polytechnika National University, Sviatoho Yura sq. №, 79646 Lviv, Ukraine²Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The quantitative determination of OH-groups by IR-spectroscopy method for different industrial prototypes of pyrogenic silica has been carried out. In the freim of experiment the influences of specific surface of pyrogenic silica on result of experiment was determined.

Key words: silica, IR-spectroscopy method, pyrogenic silica.

Стаття поступила до редакції 10.12.2007; прийнята до друку 1.03.2008.

Вступ

Активними адсорбційними центрами дегідратованої поверхні високодисперсних кремнеземів (SiO₂) є атоми Силіцію з гідроксильною групою (нуклеофільний центр) і атоми Оксигену (електрофільний центр), а також ОН-групи, в яких атоми Гідрогену сприяють утворенню та руйнуванню перехідних комплексів, і силосанова група, яка також може бути реакційним центром при взаємодії з сильними електроноакцепторними і електронодонорними молекулами [1]. Частково дегідратована поверхня кремнезему, крім вказаних активних центрів, містить координаційно зв'язану воду, властивості і роль якої в поверхневих процесах до кінця не вивчена [2].

Повністю гідратована поверхня SiO₂ містить фізично адсорбовану воду, зв'язану міцними водневими зв'язками з координаційною водою і є більш сильним нуклеофільним центром ніж структурні ОН-групи. Повністю дегідратована поверхня аеросилу містить тільки ізольовані гідроксильні групи [3].

При виробництві і використанні високодисперсних кремнеземів для визначення

якості продукту необхідно точно і швидко визначати концентрацію гідроксильних груп [4], які знаходяться у поверхневому шарі високодисперсних кремнеземів-асилів, яку автори статті [5] пропонують визначати виходячи з середнього діаметру частинок кремнезему, але для цього теж необхідно визначати питому поверхню або розмір частинок зразків кремнезему.

Тому, велике значення має удосконалення та спрощення методики кількісного визначення структурних гідроксилів (ОН-груп) на поверхні високодисперсних кремнеземів ІЧ-спектральним експрес-способом, який переважно використовується на заводах з виробництва високодисперсних кремнеземів (технічних марок «Орісил» та «Асил»), розмішених на Україні в м.Калуші.

І. Експериментальна частина

Розрахунок концентрації гідроксильних груп проводиться за формулою, запропонованою Соболевым В.А. [6]:

$$C = \frac{2,303 \cdot D_{\max} \cdot \Delta U_{1/2} \cdot 10^6}{A_{\Delta 0} \cdot S_0 \cdot P_{\text{пит}}} [\text{ммоль/г SiO}_2] \quad (1)$$

де S₀ – загальна площа питомої поверхні таблетки, яка знаходиться за ІЧ-спектральним аналізом, см²:

$$S_0 = m \cdot A_0 \cdot S_{\text{пит}} / A_m \cdot 1000, \quad (2)$$

де m – маса всієї пігулки, мг; A₀ – площа пігулки під ІЧ - випромінюванням, см²; A_m – площа всієї пігулки, см²; S_{пит.} – величина питомої поверхні досліджуваного зразку, см²/г; P_{пит.} – питома товщина поглинаючого шару пігулки, г/см² (P_{пит.}=m/A_m). A_{Δ0} – інтегральний коефіцієнт поглинання; ΔU_{1/2} – півширина ІЧ-смуги поглинання;

$$A_{\Delta 0} = 0,1665 \cdot n \cdot (553 - S_{\text{пит}}), [\text{ммоль}^{-1}] \quad (3)$$

де n – емпіричний коефіцієнт: n=f(P_{пит.}), який знаходимо за допомогою рис.1. ΔU_{1/2} – півширина смуги поглинання, яку знаходимо графічно, класичним способом вимірювання на ІЧ-спектрах відповідних марок аеросилів А-175, А-300 і А-380, зображених на рис.2-4.

Оптична густина D поглинаючого шару залежить від концентрації поверхневих груп аеросилу і описується рівнянням:

$$D = \lg I/I_0, \quad (4)$$

де I₀ – інтенсивність падаючого на зразок ІЧ – випромінювання, %; I – інтенсивність ІЧ – випромінювання, яке пройшло через зразок, %.

Зазвичай цією функцією і користуються для визначення концентрації гідроксильних груп, прирівнюючи її до оптичної густини, що не достатньо точно, так як оптична густина D тільки один з багатьох інгредієнтів, що входять у формулу (1).

Окрім цього, у формулі (1) багато коефіцієнтів виведено емпіричним шляхом, що дуже ускладнює її використання як універсальної формули для визначення концентрації поверхневих груп. Тому, необхідним стало градування ІЧ-спектрофотометра UR-20 та перевірка коефіцієнту перерахунку tga для формули C = tga·D - переходу від оптичної густини до концентрації вільних поверхневих гідроксилів аеросилів.

За методикою Соболева [6] цей коефіцієнт для всіх марок кремнеземів складає tga = 0,7, а згідно проведеного нами розрахунку за графіками, зображеними на рис. 5 (кр.1.2.3), для кожної марки аеросилу він має значення: для А-175 tga = 0,715, для А-300 tga = 0,55, для А-380 tga = 0,575, а середнє значення коефіцієнта для всіх марок аеросилів складає tga = 0,61 (рис.6).

Було проведено дослідження методом ІЧ-спектроскопії високодисперсних кремнеземів, які були вибрані із зразків вихідних аеросилів А-175, А-300, А-380. Питома поверхня вимірювалась методом низькотемпературної адсорбції азоту за методом БЕТ або хроматографічним методом. Порошки аеросилів пресувалися в пігулки розміром 2,7x0,8 см під тиском 3,0 МПа, маса 30 ± 2 мг.

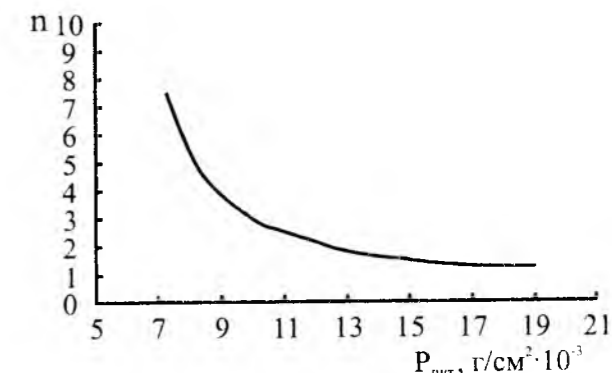


Рис.1 Залежність емпіричного коефіцієнта поглинання (n) від питомої густини поглинаючого шару пігулки кремнезему

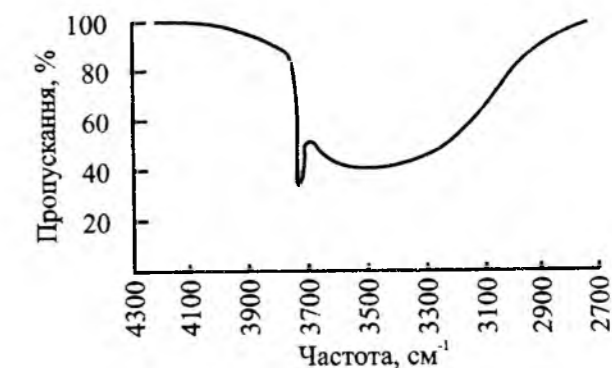


Рис.2 ІЧ-спектр аеросилу марки А-175

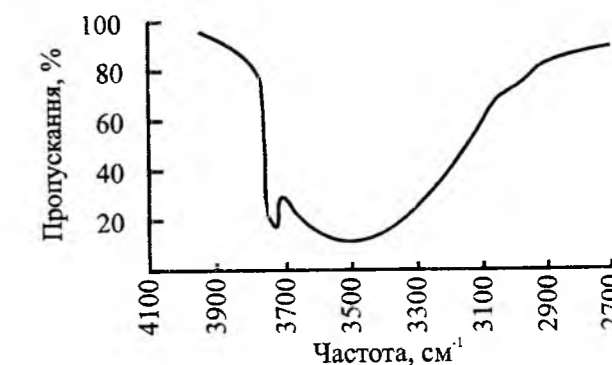


Рис.3 ІЧ-спектр аеросилу марки А-300

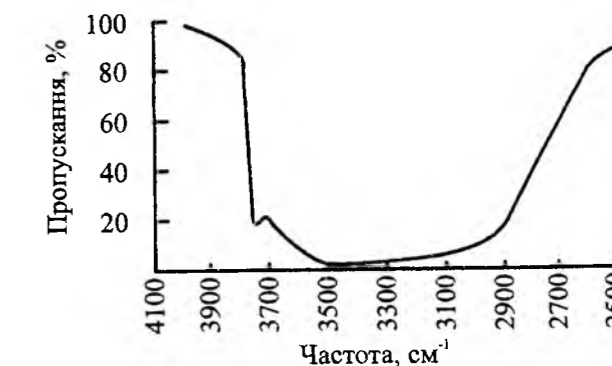


Рис.4 ІЧ-спектр аеросилу марки А-380



Рис.5. Залежність концентрації ОН-груп від оптичної густини для кремнеземів А-175(1), А-300(2), А-380(3)

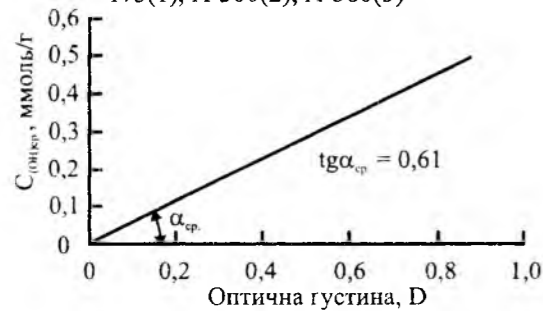


Рис.6. Залежність середньої концентрації ОН-груп від середньої оптичної густини для кремнеземів А-175(1), А-300(2), А-380(3)

ІЧ-спектри знімалися на спектрометрі UR-20 в проміжках хвилових частот смуг поглинання для областей 2500 - 4000 см^{-1} . Умови запису на

приладі UR-20: ширина щілини 4,75; зусилля 8/8; швидкість реєстрації 64 см/хв. ; швидкість подачі діаграми – 4 с. (0-100%); швидкість проходження діаграми 10 мм/100см. ; бленд 5%; розжарення глобара 2; охолодження 1 л/хв.

Кількісне визначення привитих груп на поверхні кремнезему проводилося за методикою Соболева [6]. Визначення концентрації проводили за формулою (1).

II. Результати та обговорення

Після зняття ІЧ-спектру поверхневої сполуки аеросилу для ОН-груп в діапазоні 3750 см^{-1} , криві, які відповідають поглинанням коливань вище вказаних груп, були поділені по контуру на 10-12 частин. Для кожної точки визначалась інтенсивність I та порівнювалася з вихідною інтенсивністю I_0 . За формулою (4) була визначена оптична густина в максимумі інтенсивності. Дотична проводилася по сусіднім основам дослідженої кривої (рис. 2 - 4). Далі графічним шляхом побудови кривої $D = f(U_{1/2})$ було знайдено напівширину кривої $\Delta U_{1/2}$ і, згідно формул (2), (3) вираховували S_0 – величину поверхні, яка знаходиться під дією ІЧ-променів і $A\nu$ – інтегральний коефіцієнт поглинання

(n – емпіричний коефіцієнт, який залежить від питомої товщини поглинаючого шару. $P_{\text{літ.}}$ для вихідних кремнеземів знаходили за рис.1. Результати досліджень для вихідних кремнеземів А-175, А-300, А-380 представлені в табл. 1.

З табл.1 для вихідних аеросилів (було досліджено 21 зразок) видно, що між оптичною густиною $D_{\text{ср}}$ та концентрацією $C_{\text{ср}}[\text{ОН}]$ -груп існує значна різниця в значеннях, яка була виведена у вигляді коефіцієнта перерахунку $K = \text{tg} \alpha$, який дорівнює тангенсу кута нахилу кривої $C=f(D)$ до осі x : $K_{\text{А-175}} = 0,7$; $K_{\text{А-300}} = 0,55$; $K_{\text{А-380}} = 0,575$ (рис.5).

Порівнюючи одержані експериментальні значення $C_{\text{ср}}[\text{ОН}]$ -груп з літературними даними [6] $C[\text{ОН}]_{\text{літ}}$ значення концентрацій гідроксильних груп на поверхні різних марок аеросилів, бачимо що літературні $C[\text{ОН}]_{\text{А-175}} = 0,4$; $C[\text{ОН}]_{\text{А-300}} = 0,5$; $C[\text{ОН}]_{\text{А-380}} = 0,6$ дуже мало відрізняється від експериментальних даних, крім аеросилу марки А-175. Тому, ми пропонуємо користуватися більш точним і універсальним коефіцієнтом $K = K_{\text{ср}} / \Delta U_{1/2}$, який для всіх марок аеросилів однаковий 0,03 (табл.4), бо враховує півширину $U_{1/2}$.

Окрім цього, були виведені залежності концентрації, півширини від питомої поверхні вихідних аеросилів (рис.7,8). З рис.7,8 видно, що при збільшенні питомої поверхні ($S_{\text{пит.}}$) оптична густина і концентрація гідроксилів на поверхні майже не збільшується для аеросилів, що мають питому поверхню від 150 $\text{м}^2/\text{г}$ до 300 $\text{м}^2/\text{г}$, що узгоджується з літературними даними авторів [1,3,4]. Концентрація (рис.7) починає зростати для аеросилів з високою питомою поверхнею, а півширина майже не залежить від питомої поверхні і від концентрації ОН - груп (рис.8).

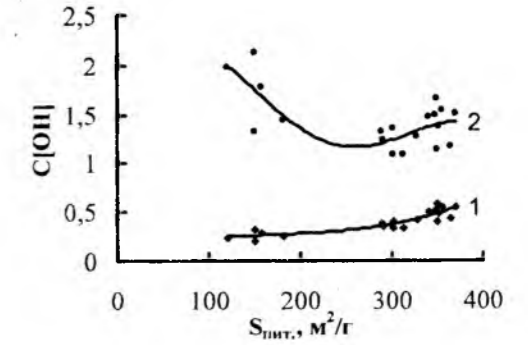


Рис.7. Залежність концентрації ОН-груп від питомої поверхні кремнеземів (1- $C[\text{ммоль/г}] = f(S_{\text{пит.}})$, 2- $C[\text{ммоль} \cdot 10^{-3}/\text{м}^2] = f(S_{\text{пит.}})$)

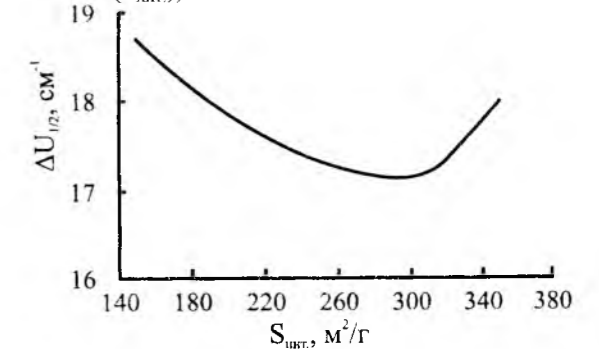


Рис.8. Залежність півширини випромінювання від питомої поверхні кремнеземів

Таблиця 1
Експериментальні дані визначення концентрації ОН-груп в аеросилах марок А-175, А-300, А-380

Марка SiO_2	$S_{\text{пит.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{пит.ср.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	D	$D_{\text{ср}}$	$\Delta U_{1/2}$, см^{-1}	$\Delta U_{1/2 \text{ср.}}$, см^{-1}	C(OH), ммоль/г	$C_{\text{ср}}(\text{OH})$, ммоль/г	C [ОН] літ.	$\text{tg} \alpha = K_{\text{ср}}$	$K' = K_{\text{ср}} / \Delta U_{1/2}$
А-175	150	161,8	0,381	0,422	20	18,6	0,2	0,26	0,4	0,7	0,037
	150		0,447		19		0,32				
	157		0,398		19		0,28				
	121		0,455		16		0,24				
	181		0,430		19		0,26				
А-300	288	303,1	0,715	0,733	18	17	0,38	0,37	0,5	0,55	0,032
	290		0,677		17		0,36				
	301		0,625		18		0,33				
	301		0,689		19		0,41				
	313		0,712		16		0,34				
	328		0,858		16		0,42				
А-380	340	352,9	0,9	0,868	19	18	0,50	0,48	0,6	0,57	0,032
	348		0,89		18		0,52				
	348		0,83		12		0,31				
	350		0,9		24		0,58				
	350		0,69		18		0,40				
	351		0,84		18		0,48				
	355		0,75		23		0,55				
	364		0,79		17		0,43				
370	1,19	15	0,56								

1. Айлер Р. Химия кремнезема: в 2-х ч. - М:Мир,1982.-Ч.1,2.-1127с.
2. Соболев В.А., Иванов В.С., Фурман В.И. Свойства поверхности пирогенного кремнезема в зависимости от степени дисперсности SiO_2 // Укр.хим.журн. – 1977. – Т.49, № 2. - С.147-152.
3. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. - М.:Наука,1972. – 459 с.
4. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема.Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. - К.: Наукова думка, 1992. – 20 с.
5. Миронюк І.Ф., В.М.Огенко. Концентрація гідроксильних груп поверхні пірогенного кремнезему як функція його дисперсності // Доповіді НАН України. - 2000. - № 10. - С. 155-158.
6. Соболев В.А. Количественное исследование поверхности высокодисперсных кремнеземов-аеросиллов методом ИК-спектроскопии: Автореф.дис....канд.хим.наук. - К., 1971. – 20 с.

Курта О.С. – аспірант кафедри неорганічної хімії Національного університету «Львівська політехніка».
Луців В.С. – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Курта С.А. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Керестій І.І. – магістрант кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

А.О. Шийчук

Спектральні зміни під час адсорбції барвника Basic Blue 41 на поверхні частинок каоліну і бентоніту

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
Інститут природничих наук,
вул.Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76008

Стаття присвячена спектральному дослідженню взаємодії барвника катіонний синій 41 з глинами двох різних класів – каолін і бентоніт. Встановлено, що при сорбції барвника на бентоніті його спектр поглинання в видимій області змінюється, в при сорбції на каоліні подібні зміни значно слабші.

Ключові слова: катіонний синій 41, катіонні барвники, адсорбція, спектральні зміни, глини, каолін, бентоніт.

A.O.Shyichuk

Alternations in Spectra of Cationic dye Basic Blue 41 Adsorbed on Surface of Kaoline and Bentonite Particles

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University
Institute of Natural Sciences
Galitska Str., 201, Ivano-Frankivsk, 76008, Ukraine

The article is dedicated to spectral discovering of Interactions of dye Basic Blue 41 and two different sorts of clays – kaoline and bentonite. Noticeable spectral changes of the dye adsorbed on bentonite and much more insignificant spectral changes of the dye adsorbed on kaoline are discovered.

Key words: C.I.Basic Blue, absorption, spectrum, porcelain-clay (kaolin), wilkinsonite (bentinite, colloidal clay).

Стаття постуила до редакції 13.12.2007; прийнята до друку 22.02.2007.

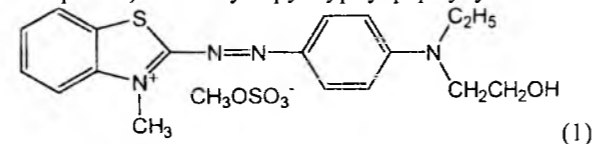
Вступ

В науковій літературі є різноманітна інформація про барвники, які здатні змінювати свої спектральні властивості при адсорбції на алюмосилікатах. Багато досліджень присвячено взаємодії барвника метиленовий синій (Methylene Blue) з глинами класу смектитів [1], в тому числі – з різними монтморилонітами [2, 3]. В статтях [3, 4] досліджено властивості тіоніну (гомологічного попередника метиленового синього), сорбованого на поверхні смектитів. Існує можливість застосування явища зміни забарвлення метиленового синього для оцінки густини поверхневого заряду наночастинок глини з класу смектитів [5]. Досліджено також адсорбцію і взаємодію барвника псевдоізоціаніну з синтетичними натрієвими смектитами [6]. Дані про спектральні зміни барвників класу родаміни на монтморилоніті і сепіоліті представлено в роботах [7, 8]. Менш дослідженими є зміни в

спектрі поглинання барвника катіонового синього 41 (Basic Blue 41), адсорбованого на алюмосилікатних сорбентах, таких як монтморилоніт, бентоніт і перліт [9]. Мета роботи полягала в тому, щоби провести порівняльне дослідження спектральних змін барвника катіонового синього 41 (далі ВВ41) при його адсорбції на технічних мінералах – каоліні і бентоніті. Останній належить до групи смектитів і його основною складовою частиною є монтморилоніт.

I. Експериментальна частина

Катіонний барвник С.І. Basic Blue 41 (далі – барвник) має таку структурну формулу:



Технічний барвник (Boruta Kolor, Польща) використано без додаткового очищення. В якості сорбентів використано технічні глинопорошки: бентоніт (ВАТ «Завод утяжелителей», Константи́нівка, Україна [10]) і каолін (марка КОМ, Surmin-Kaolin, Польща [11]). Сорбент масою 10 мг додався до 50 мл $3 \cdot 10^{-5}$ М розчину барвника. Приготовлена суспензія перемішувалась протягом 1 год. і відстоювалась протягом двох діб для повноти адсорбції. Цифровий запис спектрів здійснено в кюветі товщиною 1,00 см на спектрофотометрі Hitachi в діапазоні 350-700 нм з кроком 1 нм.

На аналіз відбирались дві проби: з поверхні розчину і з повної (збовтаної) суспензії. Після зняття спектра першої проби переливалась назад в колбу, після чого суміш збовтували і брали другу пробу. Під час запису спектрів збовтаних суспензій кювету збовтували ще раз безпосередньо перед вимірюванням – час між запуском і результатом складав приблизно 1 с. Час осідання частинок зависі в кюветі був значно довший.

II. Результати та обговорення

Досліджені суспензії візуально відрізнялись за забарвленням осаду і розчину над осадом – порівняно з базовим розчином барвника, який мав інтенсивне синє забарвлення. Найбільші відмінності зареєстровано у випадку бентоніту – уворилася стійка мутна суспензія фіолетового кольору. Частилки каоліну з сорбованим барвником (фіолетового кольору) випали в осад, а розчин зберіг синє забарвлення. Відповідні зміни спостерігаються також у спектрах досліджених розчинів і суспензій (рис. 1,2).

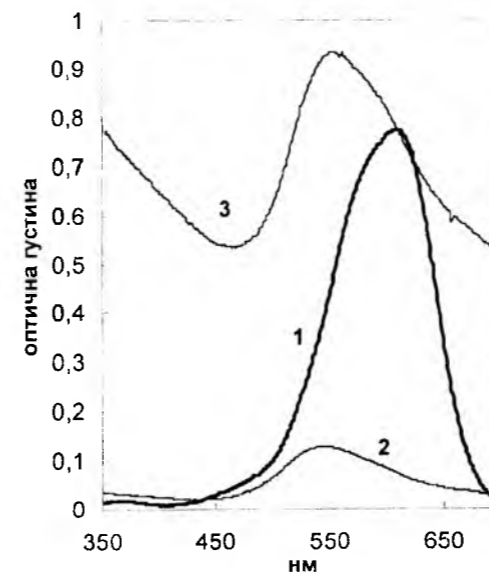


Рис. 1. Спектри поглинання $3 \cdot 10^{-5}$ М розчину барвника (1), відстояної (2) і збовтаної (3) суспензій бентоніту.

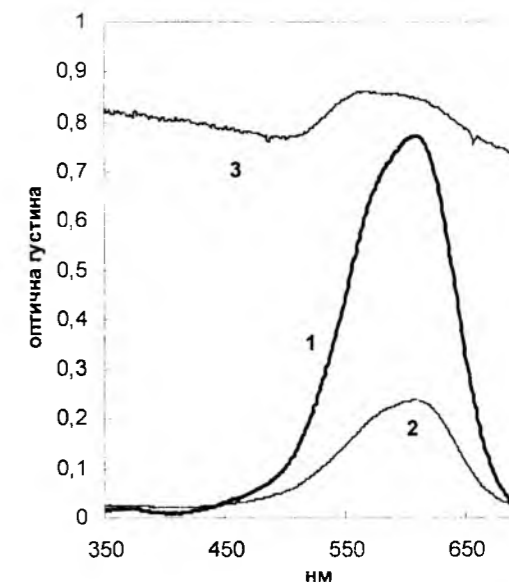


Рис. 2. Спектр поглинання $1 \cdot 10^{-5}$ М розчину барвника (1), суспензії каоліну відстояної (2) і збовтаної (3).

Найбільші відмінності від базового розчину барвника зареєстровано у спектрах розчину над відстоєм осадом бентоніту і збовтаної суспензії бентоніту (рис.1). Порівняно з базовим розчином, який містить інтенсивний пік при 610 нм (лінія 1 на рис.1), спектри обох суспензій бентоніту зсуваються у більш короткохвильову ділянку спектру і містять піки при 542 нм (лінії 2 і 3 на рис.1). Власне, саме таке зміщення візуально виражається у зміні кольору з синього на фіолетове. Вказані спектри також містять широкі смуги в ділянці 350 – 450 нм, які виникають внаслідок розсіювання на дрібних частинках колоїдних розчинів. Цілком закономірно, ця смуга є більш інтенсивною у спектрі збовтаної проби (рис.1). У спектрі відстояної проби ця смуга має значно меншу інтенсивність поглинання, тобто зависі у ній присутня, але залишаються лише дуже дрібні частинки. Зареєстровані спектральні зміни свідчать про те, що: а) бентоніт утворює стійку зависі у воді; б) барвник змінює колір, сорбуючись на поверхні частинок бентоніту. Піки проб чіткі і одинарні (рис.1), що може свідчити про практично повну сорбцію барвника. Таким чином, підтверджено описане в літературі явище зміни забарвлення барвника Basic Blue 41 внаслідок сорбції на поверхні бентоніту.

У випадку каоліну візуально спостерігались явні відмінності між фіолетовим забарвленням осаду і синім забарвленням розчину відстояної суспензії. Важливо відмітити, що спектри відстояної і збовтаної суспензій каоліну відрізняються доволі суттєво (рис. 2) на відміну від суспензій бентоніту (рис.1). Так, спектр відстояної суспензії каоліну (лінія 2 на рис.2 – пік

при 607 нм) виявився дуже схожим на спектр барвника в концентрації, втричі меншій від концентрації базового розчину (лінія 1 на рис. 2 – пік при 610 нм). Це однозначно свідчить про наявність в розчині неадсорбованого барвника. Натомість, спектр збовтаної суспензії каоліну (лінія 3 на рис.2) містить розширений (роздвоєний) пік у ділянці 560-630 нм, а також широку смугу колоїдних частинок (350-450 нм). Такий спектр свідчить про присутність у збовтаній суспензії частинок каоліну з сорбованим барвником, який змінив колір (552 нм), а також несорбованого барвника (610 нм). Інакше кажучи, кількість каоліну в суспензії була

недостатньою для повної сорбції барвника.

Висновки

Перевірено дані про зміну кольору катіонного барвника C.I. Basic Blue 41 при його сорбції глинами. Встановлено можливість використання ВВ41 для розрізнення каоліну і бентоніту. Можна зробити висновок про те, що барвник змінює колір, сорбуючись на поверхні частинок бентоніту, які утворюють завязь так як бентоніт не є розчинним у воді.

Література

1. Jacobs K.Y., Schoonheydt R. A. Time Dependence of the Spectra of Methylene Blue-Clay Mineral Suspensions // *Langmuir*. – 2001. № 17. – P. 5150-5155.
2. Czimerová A., Jankovič L., Bujdák J. Effect of the exchangeable cations of the spectral properties of methylene blue in clay dispersions // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. - № 274. – P. 126-132.
3. Czimerová A., Bujdák J., Gáplovsky A.. The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion // *Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2004. - № 243. – P. 89-96.
4. Neumann M. G., Schmitt C. C., Gessner F. Time-Dependent Spectrophotometric Study of the Interaction of Basic Dyes II: Thionine on Natural and Synthetic Montmorillonites and Hectorites // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1996. - № 177. – P. 495-501.
5. Czimerová A., Bujdák J., Dohrmann R. Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites // *Applied Clay Science*. – 2006. - № 34. – P. 2-13.
6. Adsorption and aggregation of cationic cyanine dye on layered clay minerals / N. Miyamoto, R. Kawai, K. Kuroda, M. Ogawa // *Applied Clay Science*. – 2000. - № 16. – P. 161-170.
7. Aggregation of Rhodamine 3B Adsorbed in Wyoming Montmorillonite Aqueous Suspension / F. López Arbeloa, R. Chaudhuri, T. Arbeloa López, I. López Arbeloa // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. - № 246. – P. 281-287.
8. Arbeloa F. López, Arbeloa T. López, Arbeloa I. López. Spectroscopy of Rhodamine 6G Adsorbed on Sepiolite Aqueous Suspension // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1997. - № 187. – P. 105-112.
9. Roulia M., Vassiliadis A. A. Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. - № 291. - P. 37 – 44.
10. <http://2330.ukrindustrial.com/>
11. <http://www.surmin-kaolin.com.pl/>

Шийчук А.О. – студент 3 курсу кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 543. 51; 544. 173

Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак

Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Досліджено вплив температури кінцевої термообробки та випробувань на газовиділення із карбонових волокон на основі гідратцелюлози за допомогою мас-спектрального аналізу. Проаналізовано зміну співвідношення CO/CO₂ від температури випробувань. Приведено результати рН-метричного та термографічного аналізу карбонових волокон.

Ключові слова: карбонові волокна, температура термообробки, температура випробувань, мас-спектри, термограми.

Н.А. Sirenko, O.I. Fedoryshyn, L.Ya. Midak

The Influence of the Temperature Treat on the Gas Distinguished from the Carbon Fibers in the High Vacuum

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

The research by mass-spectrum analysis of the influence of the last temperature treat and temperature of the investigation on the gas distinguished from the carbon fibers by the hydrocellulose. The analysis change balance of CO/CO₂ from the temperature of the investigation. It is shown the results of the pH-analysis and thermo graphical analysis of the carbon fibers.

Key words: carbon fiber, thermal treatment, temperature of test, mass spectrum.

Стаття поступила до редакції 18.12.2007; прийнята до друку 15.02.2008.

Вступ

Призначення твердих мастил – зниження зносу і тертя спряженої пари твердих тіл. Тверді мастила використовують як самостійний сухий порошковий матеріал, так і як наповнювачі в блочних або плівкових полімерних, металевих або керамічних матричних матеріалах. Низька твердість НВ, низький опір міжшаровому зсуву та ламелярність структури не забезпечують антифрикційні властивості твердих мастил. На ці властивості впливає температура, тиск, фізичні або хімічні активні середовища і вакуум. Роль пари і газів у забезпеченні мастильної дії графіту вперше досліджено в роботі [1]. Але виявилось, що пара і газ у високому вакуумі мало впливають на тертя MoS₂ [2], але для графіту цей вплив значний [1].

Дослідження залежності газовиділення з твердих мастил від температури у вакуумі 1·10⁻⁶ мм. рт. ст. показали, що за сумарним об'ємом газовиділення тверді мастила розташовані у ряд: ПТФЕ > графіт > MoS₂ > WS₂ > WSe₂ ≈ NbSe₂, при цьому в інтервалі температур 523 – 1123 К об'єм газовиділення з графіту зростає на 105 %

[3].

Оцінка газовиділення з твердих мастил, його складу і кінетики зміни з температурою у вакуумі 1·10⁻⁶ мм рт. ст. вперше проведена в роботі [4]. Були досліджені порошки графіту, MoS₂, MoSe₂, WSe₂, PbCrO₄, PbS, Sb₂S₃, AgI, GaTe і виявлено, що газовиділення складається з мас 2(H₂⁻), 18(H₂O⁺), 28(CO⁺), 44(CO₂⁺), 64(SO₂⁻). Знайдено, що сумарне газовиділення найбільше з графіту, при цьому зі зростанням температури від 344 до 894 К газовиділення мас 2(H₂⁺), 28(CO⁺), 44(CO₂⁻) збільшується, 64(SO₂⁺) не змінюється та 18(H₂O⁺) зменшується, а відпалення графіту у вакуумі приводить до відсутності виділення маси 64(SO₂⁺), зростання виділення мас 2(H₂⁺), 28(CO⁺), 44(CO₂⁺) та зменшення виділення маси 18(H₂O⁺).

Разом з тим, автори [5] експериментально дослідили процеси тертя твердих мастил (MoS₂, WS₂, CdI₂, BiI₃, фталоціанін) по міді у надвисокому вакуумі 10⁻⁹–10⁻⁸ мм рт. ст., при цьому показано, що тверді мастила виділяють помітну кількість газових продуктів, але їх присутність не впливає на антифрикційні властивості цих речовин. Досліджений також процес розколювання піролітичного графіту у вакуумі 10⁻⁹–10⁻⁸ мм рт. ст. на спеціально

створеній установці [5]. Процес розколювання певним чином подібний процесам тертя та зношування кристалів при ковзанні по спряженій твердій поверхні, принаймні в обох випадках неперервно оголюються нові поверхні. Окрім того, в процесі отримання піролітичного графіту кристалізація здійснювалася на поверхні, що виключало можливість утворення чаді.

У мас-спектрах вихідного графіту виявлені маси $12(\text{C}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, $28(\text{CO}^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$ і маси скалок діолефінових та ацетиленових вуглеводнів $37(\text{C}_3\text{H}^+)$, $40(\text{C}_3\text{H}_4^+)$, $43(\text{C}_3\text{H}_7^+)$, $49(\text{C}_4\text{H}^+)$, а після відпалення при 3273 К в інертному газі ще й $18(\text{H}_2\text{O}^+)$. Але після прогріву у вакуумній камері маси $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ не виявлено. Розколювання графіту привело до різкого виділення маси $12(\text{C}^+)$, $14(\text{N}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, $28(\text{CO}^+)$. У разі розколювання графіту, відпаленого при 3273 К в інертному газі, в мас-спектрах виявлені маси $12(\text{C}^+)$, $14(\text{N}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, 17 , $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ (максимальна інтенсивність), $28(\text{CO}^+)$.

Дослідженню сумісної дії тертя та надвисокого вакууму на газовиділення з поверхні ПТФЕ, наповненого 25 % карбонового порошку – чаді, присвячена робота [6]. Проведений аналіз складу газів, виділених у надвисокому вакуумі $4 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст., виявив маси складових вуглецевого матеріалу: $12(\text{C}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, $18(\text{H}_2\text{O}^+)$, $28(\text{N}_2^+ + \text{CO}^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$, та скалки фторорганічного полімеру ПТФЕ. У процесі тертя у вакуумі зростає маса $28(\text{N}_2^+ + \text{CO}^+)$ та маси 31, 50, 69 та інші, що відносяться до полімеру.

Як показали дослідження [7], наповнення 50 % карбовим волокном поліацетала приводить до зростання зносостійкості на 2 порядки, а поліаміду на 5 порядків при терті у вакуумі. Автори [7] пояснюють цей ефект поглинанням карбовими волокнами водню, що виділяється при терті і створенням, таким чином, умов, що забезпечують пружне фрикційне контактування пари тертя.

Таким чином, з точки зору механізму мастильної дії твердих мастил (особливо вуглецевих матеріалів), правильного вибору або створення їх для пар тертя головною проблемою є виявлення взаємодії газового середовища з поверхнями твердих мастил.

Особливо складного процесу взаємодії газів і пари та газовиділення у вакуумі можна очікувати для карбових волокон. Ця взаємодія відбувається в процесі їх отримання, при контакті з оточуючим середовищем та в процесах термомеханічної дії, розмелу, в процесах тертя та зношування тощо.

Процес отримання вуглецевих матеріалів із гідратцелюлози (ГЦ) складається зі стадій: обробка антипіренами, окиснення, частинна карбонізація, карбонізація та графітизація в інертному середовищі [8, 9]. За температурою кінцевої термообробки (T_k) вуглецеві волокнисті

матеріали класифікують таким чином: частинно карбонізовані ($T_k = 473 - 823$ К), які містять до 65 % карбону; карбонізовані ($T_k = 1123 - 1873$ К), які містять до 98 % карбону; графітовані ($T_k = 2073 - 3473$ К), які містять до 99,9 % карбону [10 - 15]. Час проведення карбонізації та графітизації коливається від декількох секунд до 2,5 год. [8, 10]. Температура кінцевої термообробки впливає на утворення структури карбонового волокна. Температурною межею карбонізованих і графітованих матеріалів прийнято вважати 2073 – 2173 К, виходячи з того, що при цих температурах спостерігаються перші ознаки квазіграфітації: структура карбонового волокна наближається до тривимірного упорядкування – турбостратної структури високої міри упорядкування – та мікрофібрилярності. Відповідно T_k впливає на утворення оксигенвмісних та інших комплексів сполук як на поверхні, так і у міжшарових структурах [8, 16]. Ці процеси підсилюються при хемо-механічній дії на карбові волокна, а також при терті та зношуванні [17].

Мета роботи полягала в тому, щоб дослідити вплив температури кінцевої термообробки (1123 – 2673 К) на інтенсивність газовиділень із карбових волокон ТГН-Т у високому вакуумі та зміну співвідношення CO/CO_2 при температурах випробувань 373 – 1073 К і термомеханічній дії.

II. Експериментальна частина

Об'єкти досліджень. Досліджували частинно карбонізовані, карбонізовані та графітовані волокна, які були отримані з гідратцелюлозної тканини (ГЦ-тканини) із застосуванням суміші антипіренів $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (волокно ОГЦ-2) [17]. Оброблену антипіренами ГЦ-тканину термообробляли в азоті при 723 ± 20 К із протягуванням через руркову піч опору „Таммана” зі швидкістю 150 м за годину (тканина ТГН-Т-450) із наступною відмивкою - операцією видалення вільних поверхневих сполук [18] (вуглецева тканина ТГН-Т-450-В) і подальшим відпалюванням в азоті при температурах (1123, 1473, 1623, 1873, 2273, 2573, 2673) ± 50 К. Відповідно отримували вуглецеві тканини: ТГН-Т-850; ТГН-Т-1200; ТГН-Т-1350; ТГН-Т-1600; ТГН-Т-2000; ТГН-Т-2300; ТГН-Т-2400. Досліджувані низькоміцні, низькомодульні волокна тканин ТГН-Т мали близькі фізико-механічні характеристики [17]: діаметр $d_B = 9 - 12$ мкм, відносне подовження при розриві $\epsilon = 2 - 5$ %, міцність при розтягуванні $\sigma_B = 0,3 \pm 0,05$ ГПа, модуль пружності $E_B = 30 \pm 10$ ГПа.

Тканини різали на шматки $\sim 4 \times 4$ см і подрібнювали 3 хв. у дробарці МРП-1 при 7000 обертів руху ножів за хвилину. Таким чином отримували дисперсії карбових волокон, розподілених за законом Вейбулла за довжинами

в межах 20 – 1500 мкм з основною фракцією 300 – 600 мкм [19].

Полярграфічний аналіз. Зйомка полярограм витяжок із вихідних карбових волокон проведена на приладі hv-1 у максимально можливому (для даного фону) діапазоні потенціалів на фоні: NH_4OH (1М) + NH_4Cl (1М); LiClO_4 (1М); 50 % водний розчин $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiClO}_4$ (0,5М).

УФ-спектроскопія. УФ-спектри водних і спиртоводних витяжок карбових волокон вивчали на приладі СФ-16 в інтервалі довжин хвиль 195 – 650 нм.

pH-метричний аналіз проводили з метою вивчення зміни кислих і лужних продуктів, які можна виділити з карбових волокон, при термомеханічній дії на них. pH водних витяжок із волокон знімали на pH-мілівольтметрі марки pH-121 після 15 хв. екстракції у бідистильованій воді при 293 К (модуль ванни 33).

Потенціометричні криві водних витяжок карбових волокон знімали титруванням 0,02 н NaOH та 0,02 н HCl.

Мас-спектральний аналіз проводили для виявлення інтенсивності газовиділення, розподілу інтенсивностей молекулярних іонів у спектрі та зміни співвідношення інтенсивностей піків, що відповідають CO/CO_2 , від температури випробувань та температури кінцевої термообробки карбових волокон. Зйомку мас-спектрів здійснювали на модифікованому спектрометрі MX-7301, зі спеціально розробленою вакуум-комутаційною системою напуску газів та пастками [20]. Діапазон вимірювань за масовими числами складав 1 – 400, накладання показань при запису мас-спектрів не більше ± 2,5 %; похибка індикації масового числа в діапазоні масових чисел від 1 до 200 не більше ± 5 а.о.м. Спектри знімали в діапазоні температур $T = 373 - 1073$ К.

Для дослідів використовували наважки 5 мг, що дозволяли отримати порівнювані і надійні результати. Ресстрація й обробка мас-спектрів проводилася з використанням системи обробки даних Д-50 на базі ЕОМ „Нова 2110”.

Результати представляли в системах координат $J \sim m/e$, $J/J_{\text{max}} \sim m/e$, $\lg J \sim T$, $\xi \sim T$, де J – 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; $\lg J$ – десятковий логарифм інтенсивності піку молекулярних іонів; ξ – співвідношення інтенсивностей газовиділення CO/CO_2 ; T – температура випробувань, К.

За допомогою системи помп, пасток, вентилів

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. при 373 - 1073 К відповідно, при натіканні – $2,2 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. при зміні температури випробувань від 373 до 1073 К. Для кожної температури знімали залишковий спектр камери, інтенсивність піків якого складала 0,5 – 10 % від спектру зразка за відповідними масовими числами [20].

Термографічний аналіз проводили з метою виявлення теплових ефектів, що супроводжують термічні перетворення кисневих та інших комплексів, що утворюються на поверхні карбових волокон, при термообробці та наступній термомеханічній дії. Динамічний термографічний аналіз вихідних волокон і волокон після 200 год. подрібнення в кульовому млинку (КМ) [19] проводили на термографі ФПК-59 від 293 до 953 К зі швидкістю 0,05 – 0,07 К/с. Після первинної зйомки термограми (що було рівнозначним динамічному відпалюванню волокон від 293 до 953 К зі швидкістю 0,05 – 0,07 К/с на протязі $\sim 3,15$ год.), проводили повторну зйомку термограми. Тиглі були виконані із порцеляни. Наважка становила $0,20 \pm 0,0002$ г.

III. Результати та обговорення

Полярграфічний аналіз. Полярограми витяжок із карбових волокон були повністю ідентичні полярограмам фонового електроліту для волокон із $T_k = 1473$ та 2573 К, що вказує на відсутність у розчинах достатньої кількості полярграфічно-активних речовин органічного (спиртоводяні розчини) та неорганічного (водяні розчини) походження.

УФ-спектроскопія. В УФ-спектрах водних і спиртоводних витяжок карбових волокон ТГН-Т із $T_k = 1123, 1473$ та 2573 К не виявлено ніяких смуг поглинання, що вказує на відсутність у розчинах органічних сполук, які виявляють себе в ділянці довжин хвиль 195 – 650 нм (наприклад сполуки з групами $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ тощо).

Таблиця 1
pH водних витяжок із карбових волокон ТГН-Т

Карбонове волокно	T_k , К	pH
ТГН-Т – 850	1123	$6,50 \pm 0,04$
ТГН-Т – 1600	1873	$7,77 \pm 0,03$
ТГН-Т – 2400	2673	$8,20 \pm 0,02$

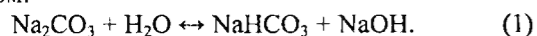
Таблиця 2

Зміна рН водних, кислих та лужних витяжок із волокон ($T_k = 1123$ К) при зміні часу обробки

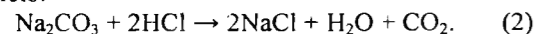
Реагент	Тк, К	Вихідне значення рН	ΔрН після обробки та екстракції	
			15 хв.	60 хв.
H ₂ O	1123	6,50 ± 0,04	+ 0,90	+ 0,97
HCl	1123	5,30 ± 0,02	+ 2,10	+ 2,33
KOH	1123	8,83 ± 0,03	- 0,98	- 1,01

рН-метричний аналіз. Результати рН-метричних досліджень (експозиція 15 хв. при 293 К, модуль ванни 33) водних витяжок вихідних карбонових волокон ТГН-Т із $T_k = 1123, 1873$ та 2673 К приведені в табл.1. Як видно з табл.1, рН водних витяжок зростає при збільшенні кінцевої температури термообробки волокон і тільки для $T_k = 1123$ К вони мають кислий характер, а для $T_k = 1473 - 2673$ К - основний. Із метою вивчення природи водних витяжок, зразки ТГН-Т були оброблені розведеними розчинами HCl і KOH. Оскільки у даному випадку порівняння абсолютних значень рН не має фізичного смислу, то давали оцінку змінам за величиною зміни рН.

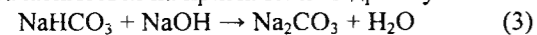
Результати, що наведені в табл.2, дозволяють стверджувати, що продукти, які вимиваються з вихідних карбонових волокон, мають амфотерний характер, вірніше буферний, із перевагою основних властивостей. Їх можна віднести до розчинів солей слабких кислот типу Na₂CO₃, Na₂B₄O₇ і т. і., які гідролізуються за основним типом:



При додаванні до такого розчину кислоти гідроліз посилюється і кислота витрачається за схемою:



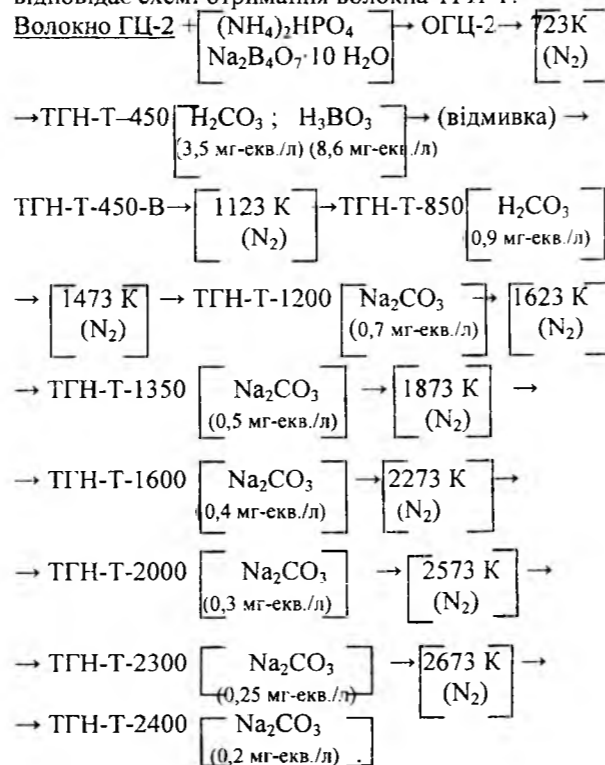
Якщо до розчину додати лугу, то він витратиться на пригнічення гідролізу:



Таким чином, результати експерименту доводять, що у водних витяжках карбонових волокон є солі слабких кислот, найбільш імовірно борної та карбонатної, які присутні у розчинах у дуже малих кількостях (CO₃²⁻ аніон якісно не виявлений). Тому для аналізу речовин, які мають наявні кислотно-основні властивості, використовуємо чутливий метод кількісного аналізу – потенціометричне титрування.

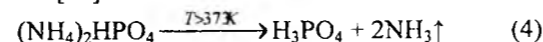
Потенціометричний аналіз. Характер зміни рН при титруванні 0,02 н HCl водних витяжок для більшості карбонових волокон однаковий: криві виявляють явний стрибок рН при рН = 4,75 – 5,25 і близькі за формою. Для карбонових волокон із $T_k \geq 1473$ К потенціометричні криві (для 0,02 н NaOH) близькі за формою, не виявляють стрибків рН, мають рівний характер. Це підтверджує висновок про основні властивості сполук, які містяться у водних витяжках карбонових волокон.

Зразки водних витяжок із ТГН-Т ($T_k = 1123$ К) не титруються HCl, але за кривою титрування NaOH можна зробити припущення про наявність у розчині карбонатної кислоти ($pK = pH \frac{1}{2} = 7,2$) у кількості 0,9 мг-екв./л. Титрування витяжок із волокон ТГН-Т із $T_k > 1123$ К дозволило визначити вміст солей карбонатної кислоти 0,7; 0,5; 0,4; 0,3; 0,25; 0,2 мг-екв./л для $T_k = 1473, 1623, 1873, 2273, 2573$ та 2673 К відповідно, що відповідає схемі отримання волокна ТГН-Т:

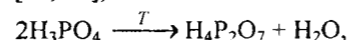


Ці результати дозволяють стверджувати, що взаємодія антипіренів із карбоном С₅ поверхні волокон починається вже на стадії отримання частинно карбонізованих волокон при $T_k = 723$ К.

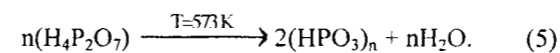
Перетворення та взаємодія антипіренів з карбоном поверхні волокон. Використовуючи [21-26], розглянемо послідовність перетворення антипіренів (NH₄)₂HPO₄ і Na₂B₄O₇·10H₂O, що нанесені на вихідне волокно, в процесах термообробки ГЦ-волокна та карбонового волокна від 723 до 2673 К. Зі збільшенням температури вище 373 К (NH₄)₂HPO₄ розкладається на ортофосфатну монокислоту та амоніак [23]:



При 486 К ортофосфатна кислота (температура топлення $T_f = 316$ К [23]) вже втрачає ½ H₂O [23] і при 473 К [24], 533К [23] утворюється димер пірофосфатної кислоти [24] (із $T_f = 334$ К [21, 23]):

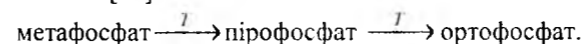


з якої при 573 К [23, 24] утворюються полімери циклічної метафосфатної кислоти із загальною формулою H_nP_nO_{3n} [21], де n = 3 – 8 [22]:

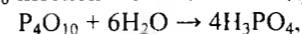


Полімери (HPO₃)_n мають $T_f \sim 313$ К і $T_{\text{кип}} \sim 1073$ К [23]. При подальшому підвищенні температури конденсація приводить до зростання молекулярної маси, зшивки ланцюгів метафосфатної кислоти. Високомолекулярна (HPO₃)_n містить лінійні макромолекули зі зв'язаних у ланцюги фосфатних тетраедрів (n ≤ 90) та циклічні полімери з n ≥ 3 [24]. І при подальшому підвищенні температури полімер (HPO₃)_n втрачає H₂O до утворення фосфатного ангідриду P₄O₁₀ [24]. При сильному нагріві полімер (HPO₃)_n послідовно (частками) втрачає P₄O₁₀, утворюючи полімери (H₄P₂O₇)_n і далі m[H₃PO₄], яка уявляє собою агрегати молекул із m = 2...10⁵ атомів фосфору і $T_f = 315,5$ К [21-23].

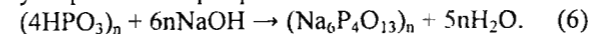
У разі утворення поліфосфатів на поверхні карбонових волокон при нагріванні відбувається поступовий перехід із відщепленням P₄O₁₀ за схемою [22]:



Солі метафосфатних кислот теж існують у полімерній формі, в т. ч. і фосфат бору (BPO₄)_n ($T_f = 1723$ К) у вигляді тривимірної сітки [24]. Поліфосфатні і поліметафосфатні кислоти та їх солі утворюють на карбоновому волокні фазу скла [22]. При гідратації циклічної (HPO₃)_n утворюються, в першу чергу, полімери лінійної структури. У водних розчинах або при контакті з вологою P₄O₁₀ інтенсивно поглинає воду [24]:



а поліфосфатні та поліметафосфатні кислоти при кімнатній температурі ступенями, повільно (місяцями) приєднують воду, перетворюючись у H₃PO₄ [22]. Підтвердженням цього явища є утворення на поверхні виробів із композиту на основі ПТФЕ +20 % карбонового волокна УТМ-8, отриманого в присутності Na₂B₄O₇·10H₂O + (NH₄)₂HPO₄ при $T_k = 1123$ К у середовищі CH₄, крапель в'язкої, добре розчинної у воді, прозорої рідини при зберіганні їх ~ 0,5 років у вологому приміщенні. Якісні реакції цієї рідини з AgNO₃; MgCl₂ + NH₄OH + NH₄Cl; (NH₄)₂MoO₄ + HNO₃ та яєчним білком показали на іон (PO₄)³⁻. Фосфати теж повільно гідролізуються у воді. Враховуючи це, можна стверджувати, що у розчинах витяжок із карбонових волокон буде відсутня вільна фосфатна кислота і при титруванні фосфати не виявляються, при цьому врахуємо і процес утворення поліфосфатів за схемою:



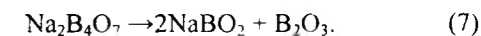
Ці процеси добре відбиваються на кривих титрування.

Відомо [27], що бор при високотемпературному піролізі волокон активно взаємодіє з найбільш реакційно здатним неупорядкованим вуглецем. За даними ІЧ-спектроскопії [28], при піролізі фенол-формальдегідних смол при $T > 873$ К водневі

з'язки руйнуються і починається інтенсивне відщеплення водню, який безпосередньо зв'язаний із карбоном бензольного кільця.

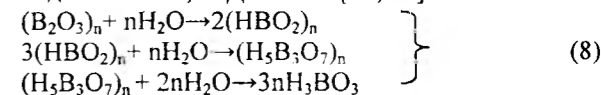
Аналогічно проходять процеси при термообробці карбонових волокон, отриманих із ГЦ і ПАН-волокон. Ці процеси приводять до того, що при $T_k = 873 - 1073$ К утворюється активний карбон. Чим більше легких сполук відокремлюється від волокна, тим більше утворюється активного карбону й, як наслідок, зростає взаємодія карбону з бором і сполуками фосфору.

Ці перетворення тетраборату натрію, який вводиться як антипірен та каталізатор карбонізації, можна узагальнити за наступною схемою [21-25]. Антипірен Na₂B₄O₇·10H₂O втрачає 10 молекул води вже при $T_k < 673$ К [23]. Тоді перетворення антипірену при $T_k > 673$ К слід розглядати для Na₂B₄O₇, який має $T_f = 1014$ К [23] і температуру розкладу $T_{\text{кип}} > T_{\text{розкл}} = 1848$ К [23]. При низьких температурах (до 923 – 973 К) відбувається розклад тетраборату та зміна кристалічної структури зі звільненням оксиду бору:

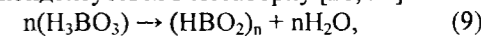


Оскільки температура м'якшення скла B₂O₃ $T_m \sim 873$ К, температура топлення кристалів $T_f \sim 567$ К [23], 573 К [21] та 723 К [22], 738 К [23, 24] і температура кипіння $T_{\text{кип}} = 2133$ К [23], 2523 К [22], тому при термообробці при $T_k \geq 723$ К ГЦ-волокна з просоченням тетраборатом натрію, B₂O₃ буде знаходитися у столпеному вигляді і при охолодженні буде утворювати фазу скла [22].

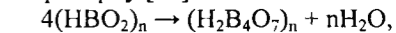
B₂O₃ при взаємодії з H₂O утворює різні поліметаборні кислоти і при подальшому приєднанні води утворюється ортоборна кислота з виділенням 76,5 кДж тепла [21, 22]:



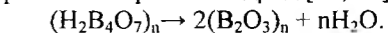
Оскільки реакції (8) проходять із великою ймовірністю, то карбонові волокна ТГН-Т ($T_k = 723$ К) дають у водній витяжці рН < 7. При нагріванні H₃BO₃ починає розкладатися при $T > 343$ К і втрачає вже при 573 К 1,5 молекули H₂O [23], при подальшому нагріванні ортоборна кислота конденсується в метаборну [21, 24]:



і далі – в тетраборну [24]:



і решті-решт – в борний ангідрид [21, 24]:

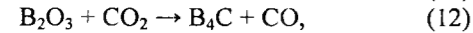


Автори [27, 29] довели, що кристалічні фази B₄C у карбонізованих матеріалах починають утворюватися при 1473 – 1573 К (так, за 10 год. витримки при 1500 К утворюється 40 – 50 % карбідів) за схемою [22]:

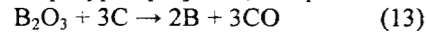


Окрім того, для кристалічного B₂O₃ $G_f^0 = -1194$ кДж/моль [22] (де ΔG_f^0 – зміна потенціалу

Гіббса в процесі утворення сполуки з простих речовин), то бор відновлює при високих температурах дуже стійкі оксиди P_4O_{10} та CO_2 (після розкладу кисневих комплексів) [22]:



і саме тому B_2O_3 не відновлюється карбоном при надвисоких температурах [22]. Так, для реакції



зміна потенціалу Гіббса залежить від температури і підпорядкована рівнянню [22]:

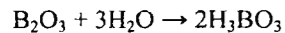
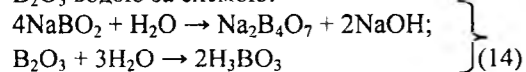
$$\Delta G_T^0 = 950 - 0,494 T \text{ [кДж]}.$$

Тоді, при температурі м'якшення скла B_2O_3 зміна потенціалу Гіббса дорівнює $\Delta G_{873}^0 = + 519$ кДж, при температурах топлення кристалів B_2O_3 $\Delta G_{567}^0 = + 670$ кДж та $\Delta G_{738}^0 = + 585$ кДж, а при температурах кінцевої термообробки карбонового волокна $T_k = 723 - 1873$ К ΔG_T^0 змінюється від $\Delta G_{723}^0 = + 593$ до $\Delta G_{1873}^0 = + 25$ кДж. І лише при $T_k = 2273 - 2673$ К виконуються термодинамічні умови принципового здійснення довідиного (без витрат роботи) протікання хімічної реакції (13) у прямому напрямку:

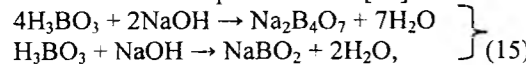
$$\Delta G_T^0 < 0,$$

тобто ΔG_T^0 змінюється від $\Delta G_{2273}^0 = - 173$ до $\Delta G_{2673}^0 = - 370$ кДж. Ці температури вище температури кипіння B_2O_3 при $p^0 = 0,101325$ МПа, для якої $\Delta G_{2133}^0 = -104$ кДж (викликає сумнів, що при таких температурах придатне рівняння $\Delta G_T^0 = f(T)$, наведене в [22]).

При $T = 2573 - 2773$ К реакція (12) проходить майже з повним виходом. Оскільки температури кипіння $T_{\text{кип}}(B_2O_3) = 2133$ К, $T_{\text{кип}}(NaBO_2) = 1707$ К, то $NaBO_2$ частково випаровується при високих температурах (1500 – 1700 К) і не накопичується з підвищенням температури (аналогічно і B_2O_3 при $T > 2140 - 2200$ К). Тому показник рН водних витяжок ТГН-Т ($T_k \geq 1473$ К) має рН > 7 , який зростає з підвищенням кінцевої температури термообробки T_k карбонових волокон, отриманих за однією технологією. У цьому випадку рН водних витяжок зумовлений гідролізом $NaBO_2$ та B_2O_3 водою за схемою:



При нейтралізації H_3BO_3 не утворюються тетраборати, які містять іон $(BO_3)^{3-}$, а кінцевим продуктом реакції є тетраборати, метаборати і солі інших поліборних кислот [22]:



$H_3BO_3 + NaOH \rightarrow NaBO_2 + 2H_2O,$

врахуємо при цьому, що водні розчини $Na_2B_4O_7$ внаслідок гідролізу дають лужну реакцію [21].
Тому вільного луку у витяжках із карбонових волокон не виявлено. Так як ТГН-Т піддали відмивці гарячою водою - операції видалення вільних поверхневих сполук після термообробки при $T_k = 723$ К, тому в аналітичних розчинах борати містяться в дуже малій кількості. Крім того, у присутності карбонатів та карбонатної

Таблиця 3
Тепло (ΔH_{298}^0), константи рівноваги (K_p^0) і відносна швидкість (W) простих реакцій газо-графітових систем [32, 33]

№ реакції	Реакція	ΔH_{298}^0 , кДж	$\lg K_p^0$		W
			1073 К	1573 К	
(16)	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-406,4	17,26	13,18	$1 \cdot 10^5$
(17)	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-246,4	18,15	16,65	
(18)	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	-567,3	14,38	9,70	
(19)	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	-160,9	0,88	3,48	1,0
(20)	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+118,9	0,90	1,0	3,0
(21)	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-42,4	0,02	-0,48	
(22)	$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	+16,3	0,92	2,52	
(23)	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-83,8	-1,35	-2,74	$3 \cdot 10^{-3}$
(24)	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-715	40	30	
(25)	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206,7	-2,23	-5,74	
(26)	$2CO_2 + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-248,4	-2,21	-6,22	
(27)	$\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$	-482,2	-15,66	-15,35	

кислоти борати погано виявляються.

Таким чином, антипірени (захисники інтенсивного окиснення, каталізатори карбонізації органічних волокон і графітації карбонових волокон) $(NH_4)_2HPO_4$ і $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ складним чином взаємодіють із поверхнею карбонового волокна з утворенням термостійких сполук. Як частинне видалення сполук взаємодії карбону з антипіренами на низькотемпературній стадії (після $T_k = 723$ К), так і термообробка в інертному середовищі азоту, дозволяє отримати відносно чисті поверхні карбонових волокон ТГН-Т, імовірно покритих тугоплавкими сполуками: $(B_4C)_n$, $(B_2O_3)_n$, полі фосфатними і поліборатними кислотами та полі-фосфатами і поліборатами у стані скла.

Взаємодія кисню з карбоном.
Ненасиченість крайових атомів карбону приводить до взаємодії з іншими атомами (переважно О; Н) з утворенням груп [16, 30 - 33] за моделлю [9].

Взаємодія кисню з карбоном волокон імовірно відбувається з утворенням простих і складних оксидів карбону (II) і (IV). Утворення простих оксидів карбону веде до газових продуктів. Тепло ΔH^0 при стандартних умовах ($T = 298$ К та тиску $p = 0,101325$ МПа), константи рівноваги K_p^0 (при $p = 0,101325$ МПа) при 1073 та 1573 К і відносна швидкість хімічних реакцій W при 1073 К та тиску $p = 0,10132$ МПа простих реакцій газо-графітових систем приведені в [32, 33]. Узагальнення цих результатів приводить до таких реакцій (табл. 3).

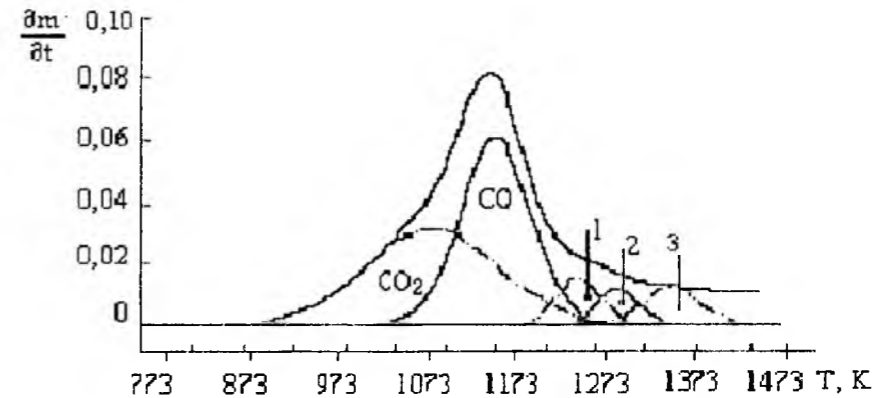
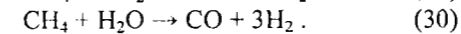
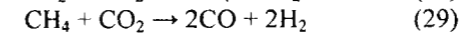
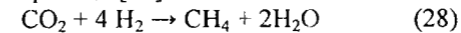


Рис. 1. Розподіл Гаусса для залежностей першої похідної втрати маси від температури (за кривою термогравіметричного аналізу) [35]:
1, 2, 3 – високотемпературні ділянки виділення CO_2 і CO .

Можливі реакції [33]:



Більшість реакцій (16) – (19), (21), (23) – (27) екзотермічні. Реакція (16) на 5 – 8 порядків перевищує інші реакції. Згідно [33], розпад H_2 , O_2 , H_2O на атоми (а води на H^+ і OH^-) при $T < 1500$ К практично не відбувається, тоді реакції (16) – (30) до цих температур можна розглядати як молекулярні. Структура рівноваги продуктів реакцій буде визначатися процесами вторинних реакцій. У механізмі перетворень простих сумішей $C - CO - CO_2 - H_2O - CH_4$ необхідно зважити на те, що кисень витрачається лише на утворення CO та (або) CO_2 . Звідси можливі такі прості вторинні реакції C із H_2O , H_2 , CO_2 та інші: (19), (20), (21), (23), (25), (28), (29), при цьому лише реакції (19), (20), (23) є незалежними [33]:

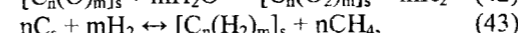
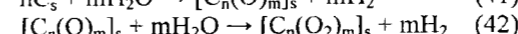
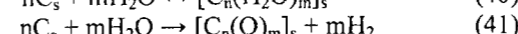
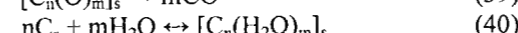
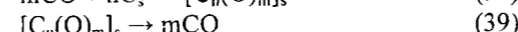
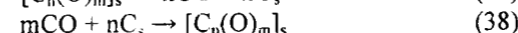
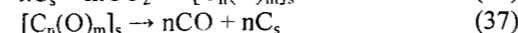
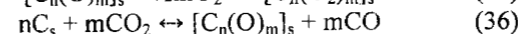
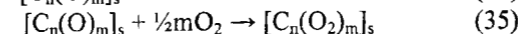
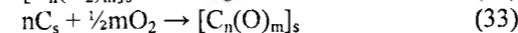
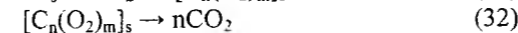
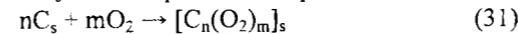
$$(25) = - (20) + (23)$$

$$(28) = - 2(20) + (19) + (23)$$

$$(21) = (20) - (19)$$

$$(29) = (19) - (23).$$

Враховуючи дані [30 - 33] та табл. 3, утворення та розклад поверхневих складних комплексів на активних центрах карбонових волокон C_s можна представити рівняннями:



де $n > m$.

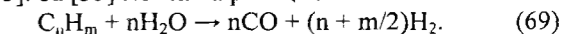
За [32] вода каталізує реакції (16) і (31). Якщо поверхня графіту сильно дефектна (а поверхня карбонових волокон є такою за технологією

отримання та інтенсивним дробленням у високооборотному пристрої МРП-1), то можливе утворення комплексів $[C_3(O)_2]_s$ [32, 34].

Поверхневі оксиди карбону є стійкими твердими комплексами, які руйнуються при нагріві в певній ділянці температур із утворенням H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 та визначеної суміші CO/CO_2 . Молярне співвідношення CO/CO_2 не є сталим при різних температурах і тисках, що пояснюється протіканням вторинних реакцій при руйнуванні комплексів [35]. Так, за даними термогравіметричного аналізу в інертному середовищі для чотирьох карбонових волокон VYB , які містили більше 90 % карбону, знайдено, що процес втрати маси починається при 825 – 845 К і максимальна втрата маси спостерігається при 1140 – 1150 К [29]. Особливість цих досліджень полягає в тому, що зразки були нормалізовані при 823 К (виключено вплив вологості зразків) і було забезпечено неперервне видалення газів із реакційної зони волокон, що значно обмежило вторинні реакції.

Втрати маси автор [35] пояснив розкладом поверхневих оксидів карбону [36]. За кривою розподілу Гаусса для залежності першої похідної втрати маси від температури разом із даними газового аналізу (рис. 1 [35]) видно, що спостерігається незалежний вихід для оксидів карбону CO і CO_2 у різних температурних ділянках (молярне співвідношення CO/CO_2 тут становило 1,64). При відсутності видалення газів процес розкладу кисневих комплексів та взаємодії C , O_2 , CO_2 , H_2O у поверхневих шарах карбонових волокон є складним.

У приповерхневому шарі карбонових волокон під час розкладу кисневих та інших комплексів можливі вторинні реакції взаємодії кінцевих продуктів розкладу: CO_2 , H_2 , H_2O між собою та з C_s із утворенням CH_4 , CH_3OH , $HCOOH$, CO і H_2O (табл. 4); CO і H_2 з утворенням $C_nH_{2n+1}OH$ та CO , H_2 і C_nH_{2n} із утворенням $C_nH_{2n+1}CHO$ (табл. 5) [33]. За [33] можлива реакція:



Органічні продукти взаємодії при термічній,

термомеханічної дії хімічно-активного середовища утворюють гідроперекиси і карбоперекиси, які рекомбінують із виділенням тепла й перетворюються у більш стійкі гетероцикли.

Первинний акт окиснення C_s (до 873 K) зводиться до адсорбції молекул на поверхні, закріплення їх на дефектах або краях кристалітів та хімічної взаємодії з карбоном із утворенням кисневих комплексів. Активні центри карбону вибірково хемосорбують H_2 , H_2O , CO_2 , CO . За даними [16, 30, 31, 35] активні центри, які сорбують H_2O , займають ~ 2 % поверхні графіту, а $(CO_2 + CO) \sim 0,5$ %.

При термомеханічній дії на графітовій поверхні постійно утворюються активні центри і кожний атом карбону потенційно придатний до реакції окиснення до комплексів. При подрібненні карбонових волокон або терті та зношуванні в окисному середовищі число приєднаних молекул значно зростає в порівнянні з їх числом у статичних умовах.

Механізм взаємодії C_s із O_2 і CO_2 можна представити за механізмом утворення пар Френкеля [37]. Активовані (внаслідок термічної або термомеханічної дії) атоми карбону C_i^* , які є рухливі вже при 293 K, витискують із вузлів кристалічної ґратки неактивовані атоми карбону C_s у міжвузловій позиції C_i . Атоми C_i захоплюються пастками, утворюючи комплекси типу $C_i^*C_s$, $C_i^*O_i$, $C_i^*O_iV_2$ та інші [38], де O_i – атом кисню у міжвузлових місцях кристалічної ґратки, а V_2 – дивакансія.

У [39] показано вплив C_i на утворення кисневих донорів в інтервалах температур 573 – 773 K, 873 – 1173 K і преципітації оксигену при

973 – 1373 K. Імовірно, що зі збільшенням C_i прискорюється преципітація оксигену. При цьому виникають значні пружні напруження на межі розділу преципітат-матриця, що приводить навіть до локальної пластичної деформації матриці навколо преципітату [40].

Можна допустити, що поруч із преципітацією оксигену проходить процес утворення комплексів типу $[C_mO_n]$, з яких самими простими будуть комплекси типу $[C(O)]$, $[C(O)_2]$. Комплекси C_sO_i перетворюються у C_iO_i і далі $[C(O)_m]$, $[C_n(O)_m]$.

Підтвердженням цьому є оцінка енергії зв'язку комплексів $[C(O)]$ та $[C(O)_2]$ і $[C(O)_2]_2$: $E[C_s(O)] = 1,1$ eВ [39]; $E[C_s(O)_2] = 0,8$ eВ [41]; $E[C_s(O)_2]_2 = 1,0$ eВ [41]. Енергія зв'язку цих комплексів збігається з ентальпією утворення молекул CO [37].

Мас-спектральний аналіз. На мас-спектрах виявлено такий набір масових чисел: 1, 2, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 22, 26, 27, 28, 29, 32, 39, 40, 41, 42, 43, 44, найбільш інтенсивні серед яких: 2, 12, 14, 16, 17, 18, 28, 44. Ці результати є інтегральними для всіх випробувань. Віднесення масових чисел молекулярних іонів (табл. 6) здійснено за [5, 9, 16-18, 30, 31, 33, 41 - 43]. На рис. 2 показані мас-спектри та розподіли інтенсивностей піків газовиділення відносно максимального піку при температурах випробувань 573 та 1073 K для карбонових волокон із температурою кінцевої термообробки $T_k = 1123, 1873, 2273, 2573, 2673$ K. Як видно з рис. 2, зі зростанням температури випробувань інтенсивність газовиділень із поверхні волокон збільшується, але при зростанні T_k – зменшується.

На рис. 3. представлені графіки залежностей газовиділень характерних піків молекулярних

Таблиця 4

Тепло (ΔH^0) та константи рівноваги (K_p^0) вторинних реакцій CO_2 з утворенням органічних продуктів [33]

№ реакції	Реакція	300 K		1000 K	
		ΔH^0 , кДж	$Lg K_p^0$	ΔH^0 , кДж	$Lg K_p^0$
(44)	$CO_2 + H_2 \rightarrow HCOOH$	-14,73	-7,6	+8,58	-6,1
(45)	$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-49,6	0,07	-70,5	-7,7
(46)	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165,1	19,2	-190,6	0,4
(47)	$2CO_2 + 2H_2 \rightarrow HCOOH + CO + H_2O$	+39,3	-12,6	+42,9	-6,3
(48)	$2CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3OH + CO + 2H_2O$	-8,4	-5,6	-35,8	-7,8
(49)	$2CO_2 + 5H_2 \rightarrow CH_4 + CO + 3H_2O$	-123,8	14,2	-66,8	0,3
(50)	$CO_2 + C + 4H_2 \rightarrow 2CH_3OH$	-9,0	-12,0	-40,0	-14,8
(51)	$CO_2 + C + 6H_2 \rightarrow 2CH_4 + 2H_2O$	-240	27,4	-280	1,4
(52)	$CO_2 + C + 2H_2 \rightarrow CH_3OH + CO$	+81,6	-16,5	+65,3	-7,1
(53)	$CO_2 + C + 3H_2 \rightarrow CH_4 + CO + H_2O$	-33,8	3,3	-54,8	0,9
(54)	$CO_2 + H_2O \rightarrow HCOOH + \frac{1}{2}O_2$	+256	-	+256	-
(55)	$CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + \frac{3}{2}O_2$	+676	-	+700	-
(56)	$CO_2 + C + H_2O \rightarrow HCOOH + CO$	+146	-23	+144	-5,6
(57)	$CO_2 + 3C + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + 3CO$	+187	-35	+175	-13,0
(58)	$CO_2 + 4C + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 4CO$	+360	-44	+353	2,1

Таблиця 5

Тепло (ΔH^0) та константи рівноваги (K_p^0) вторинних реакцій CO з утворенням органічних продуктів [33]

№ реакції	Реакція	300 K		600 K	
		ΔH^0 , кДж	$Lg K_p^0$	ΔH^0 , кДж	$Lg K_p^0$
(59)	$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	-91,9	-	-	-
(60)	$2CO + 4H_2 \rightarrow C_2H_5OH + H_2O$	-255,6	21,2	-271,8	-1,74
(61)	$3CO + 6H_2 \rightarrow C_3H_7OH + 2H_2O$	-409,7	36,1	-432,2	-0,53
(62)	$4CO + 8H_2 \rightarrow C_4H_9OH + 3H_2O$	-553,5	49,8	-587,9	0,04
(63)	$5CO + 10H_2 \rightarrow C_5H_{11}OH + 4H_2O$	-717,1	65,3	-753,5	1,53
(64)	$CO + H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5CHO$	-134,1	10,6	-138,0	-1,2
(65)	$CO + H_2 + C_3H_6 \rightarrow C_3H_7CHO$	-115,1	7,8	-118,0	-3,2
(66)	$CO + H_2 + C_3H_6 \rightarrow (CH_3)_2CHCHO$	-127,0	8,1	-132	-2,8
(67)	$CO + H_2 + C_4H_8 \rightarrow C_4H_9CHO$	-117,0	7,3	-120	-3,1
(68)	$CO + H_2 + C_4H_8 \rightarrow C_2H_5CH(CH_3)CHO$	-129,5	7,8	-132	-2,9

іонів із масою 2 (H_2^+), 12 (C^+), 28 (CO^+), 44 (CO_2^+) від температури випробувань для карбонових волокон із різною $T_k = 1123 - 2673$ K. Інтенсивність газовиділень зі збільшенням температури випробувань зростає, а зі

збільшенням T_k – помітно зменшується.

Як видно з рис. 2 і 3, температура кінцевої термообробки суттєво впливає на інтенсивність газовиділень із поверхні карбонових волокон.

На рис. 4 показано графіки залежності

Таблиця 6

Віднесення масових чисел мас-спектральних досліджень карбонових волокон [5, 9, 16-18, 30, 31, 33, 41 - 43]

Масові числа	Віднесення	Масові числа	Віднесення
1	H^+	49	$(C_4H)^+$, $(CO_2)^+$
2	H_2^+	51	$(C_4H_3)^+$
12	C^+	52	$((CH)_4)^+$
13	C^+ , N^+	53	$(C_4H_3)^+$
14	C^+ , $(CH_2)^+$, N^+	54	$(C_4H_6)^+$
15	$(CH_3)^+$, N^+	55	$(C_4H_7)^+$
16	$(CH_4)^+$, O^+	56	$((CO)_2)^+$, $(C_4H_8)^+$, $(C_3H_4O)^+$
17	$(H_2O)^+$, $(OH)^+$, $(CH_4)^+$, O^+	57	$(C_4H_6)^+$
18	$(H_2O)^+$, O^+ , $(CH_4)^+$	58	$(C_4H_{10})^+$, $(COH)_2^+$, $(C_2H_5COH)^+$
19	$(H_2O)^+$	59	$(C_4H_{10})^+$, $(C_2O_2H_3)^+$, $(C(H_2O)_2)^+$, $(C_3H_7O)^+$
20	$(H_2O)^+$	60	$(C_3H_7OH)^+$, $(C(H_2O)_2)^+$, $((CO)_2H_3)^+$
25	$(C_2H)^+$	64	$(C_4O)^+$
26	$((CH)_2)^+$, $(CO)^+$	68	$(C_3(O_2))^+$
27	$(CO)^+$, $(N_2)^+$, $(C_2H_3)^+$	69	$(C_3O_2)^+$
28	$(CO)^+$, $(N_2)^+$, $((CH_2)_2)^+$	72	$(C_3H_7CHO)^+$, $(C_2(O)_3)^+$
29	$(CO)^+$, $(N_2)^+$, $((CH_2)_2)^+$, $(C(OH))^+$	74	$(C_4H_9OH)^+$
30	$(CO)^+$, $(N_2)^+$	76	$(C_6H_4)^+$
32	$(O_2)^+$, $(CH_3OH)^+$, $(CO)^+$	78	$(C_6H_6)^+$
36	$(C_3H)^+$	79	$((C_2O)_2)^+$
37	$(C_3H)^+$	80	$((C_2O)_2)^+$
38	$(C_3H_2)^+$	84	$((CO)_3)^+$
39	$(C_3H_3)^+$	86	$(C_4H_9CHO)^+$
40	$(C_3H_4)^+$, $(C_2O)^+$, Ar^+	87	$((CO)_2)^+$
42	$((CH_2)_3)^+$, $(C_2(H_2O))^+$, $(C_2(OH))^+$, $(C_3H_6)^+$	88	$((CO)_2)^+$, $(C_5H_{11}OH)^+$
43	$(C_3H_7)^+$	92	$(C_5O_2)^+$
44	$(CO_2)^+$, $(C_3H_8)^+$	94	$(C_6H_5OH)^+$
45	$(CO_2)^+$, $(CO_2H)^+$	99	$(C_5O_4)^+$
46	$(C_2H_5OH)^+$, $(HCOOH)^+$, $(CO_2)^+$	100	$(C_3O_4)^+$
47	$(CO_2)^+$	132	$((CO)_3)^+$
48	$(CO_2)^+$	136	$((C_3O_2)_2)^+$

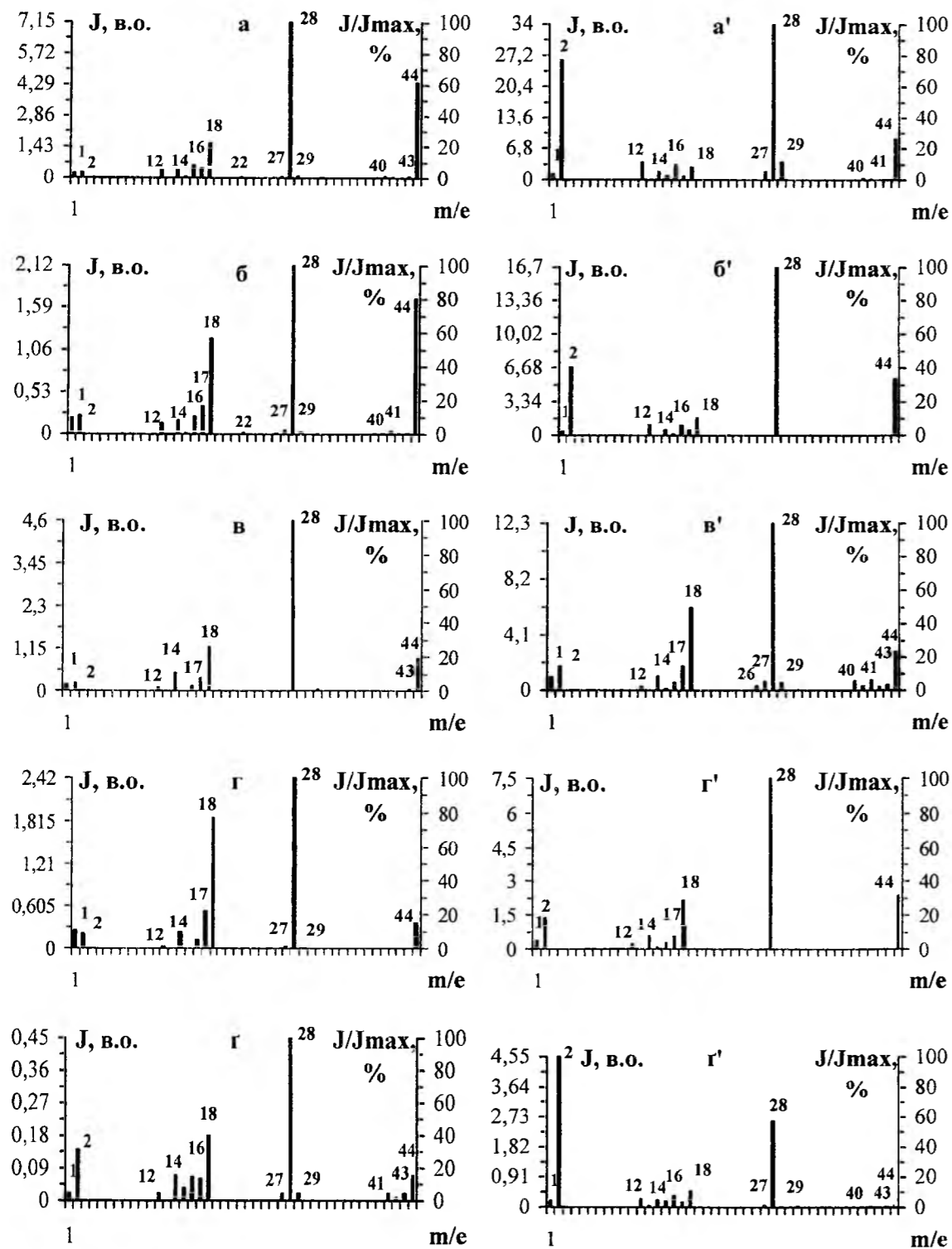


Рис. 2. Мас-спектри та розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку при температурах випробувань 573 К (а, б, в, г, д) та 1073 К (а', б', в', г', д') для карбованих волокон із температурою кінцевої термообробки 1123 К (а, а'); 1873 К (б, б'); 2273 К (в, в'); 2573 К (г, г'); 2673 К (д, д').

сумарного газовиділення з волокон від температур випробувань 393 – 1073 К для температур карбонізації $T_k = 1123 - 2673$ К. Залежність має лінійний характер для всіх температур випробувань. Результати, що

представлені на рис. 4, показують, що зі збільшенням температури випробувань сумарна інтенсивність газовиділення з поверхні волокон збільшується, а зі збільшенням температури карбонізації – зменшується. Це пов'язано з

упорядкуванням структури волокна, зменшенням дефектів (внаслідок чого зменшується кількість твердих кисневих комплексів, утворених на поверхні, сорбованих молекул), що приводить до зниження загальної інтенсивності газовиділення з волокон.

Із розподілу інтенсивностей піків у спектрі відносно максимального (рис. 2) видно, що для температури кінцевої термообробки 1123 К максимальним є пік маси 28 (100 %) при всіх температурах випробувань. Пік маси 2 при всіх температурах до 873 К не перевищує 20 %, але при 873 та 1073 К становить 60 та 80 % відповідно. Пік маси 18 навпаки при 393 К значний (64 %), а при збільшенні температури випробувань становить не більше 20 %. Внесок піку 44 коливається в межах 40 - 60 %. Для температури кінцевої термообробки 1873 К максимальним є пік маси 28 (100 %) при всіх температурах випробувань, крім 393 К, при якій максимальний пік - 18. Пік маси 2 при температурі 393 К становить 25 %, при 473 - 873 К – до 15 %, при 1073 К – 40 %. Внесок інтенсивностей піків мас 18 та 44 зі збільшенням температури випробувань складає близько: 100, 70, 60, 50, 30, 10 % та 45, 75, 80, 80, 65, 35 % для температур 373, 473, 573, 673, 873, 1073 К відповідно.

Для температури кінцевої термообробки 2273 К максимальним є пік маси 28 (100 %) при всіх температурах випробувань. Пік маси 2 при температурах 393 і 1073 К складає ~ 15 %, а при 473 - 873 К – від 5 до 10 %. Зі збільшенням температури випробувань внесок інтенсивностей піків мас 18 та 44 становить: 45, 40, 25, 28, 30, 50 % та 10, 8, 20, 20, 20, 22 % для температур 373, 473, 573, 673, 873, 1073 К відповідно.

Для температури кінцевої термообробки 2573 К зі збільшенням температури випробувань внесок інтенсивностей піків складає: для маси 2-20, 15, 10, 6, 6, 20 %; для маси 18-100, 100, 80, 60, 40, 30 %; для маси 44-7, 7, 15, 20, 25, 30 % для температур 373, 473, 573, 673, 873, 1073 К відповідно.

Для температури кінцевої термообробки 2673 К максимальним є пік маси 28 (100 %) при всіх температурах випробувань, крім 1073 К, при якій максимальний пік відповідає масі 2. Внесок інтенсивностей піків мас 2, 18 та 44 зі збільшенням температури випробувань складає 10, 22, 30, 85, 90, 100 %; 95, 60, 40, 30, 10, 10 % та 40, 30, 15, 18, 4, 2 % для температур 373, 473, 573, 673, 873, 1073 К відповідно.

На рис. 5 показано графік зміни співвідношення інтенсивностей піків мас 28 (CO^+) та 44 (CO_2^+) при зміні температури випробувань для температур кінцевої термообробки 1123 – 2673 К. Як видно з рис. 5, при $T_k = 2673$ К це співвідношення ξ різко зростає зі збільшенням температури випробувань до 873 – 1073 К. При

цих температурах значно зростає інтенсивність газовиділення молекулярного іону з масою 28, у той час як інтенсивність іону 44 залишається практично незмінною. Це вказує на те, що в результаті термообробки на поверхні утворюються комплекси з СО високої стійкості, які розкладаються при підвищенні температури випробувань.

Отже, відпал волокон при різних T_k сприяє утворенню комплексів різного складу та стійкості, наявність яких визначає активність поверхні волокон.

Термографічний аналіз. На рис. 6 приведені термограми вихідних волокон, що попередньо подрібнені при 7000 обертів ножа за хв. у дробарці до насипної густини 40 кг/м^3 (1); цих же волокон (1) після динамічного відпалу від 293 до 953 К зі швидкістю $0,05 - 0,07 \text{ К/с}$ (2); вихідних волокон (1), подрібнених 200 год. у кульовому млинку (3); цих же волокон (3) після динамічного відпалу від 293 до 953 К зі швидкістю $0,05 - 0,07 \text{ К/с}$ (4). За цією програмою були досліджені карбовані волокна з температурою кінцевої термообробки $T_k = 1123$ (а), 1473 (б), 1623 (в), 1873 (г), 2273 (д) та 2573 (е) К. Результати розшифровки термограм зведені в табл. 7, де позначено: T_{min} – температура піку ендоефекту; T_{max} – температура початку екзоэффекту; T_{max} – температура піку екзоэффекту.

Як видно з рис. 6 і табл. 7, маніпуляції з карбованим волокном за програмою досліджень виявили такі закономірності. Температура ендоефекту вихідного волокна лежить у межах 368 – 372 К (до $T_k \leq 1623$ К, після $T_k \geq 1873$ К ендоефект відсутній). Після відпалу температура піку ендоефекту лежить у межах 370 – 382 К і зсувається на 0 – 12 К у високотемпературну ділянку. Після 200 год. подрібнення вихідного волокна в кульовому млинку ендоефект поглиблюється і температура піку становить 376 – 388 К і зсувається у високотемпературну ділянку на 4 – 12 К. Відпал подрібненого волокна ще переміщає цей пік на 0 – 12 К у високотемпературну ділянку (табл.7), при цьому прояв ендоефекту спостерігається в межах $T_k \leq 1873$ К для двох останніх процедур. Цей ендоефект можна віднести до втрати вільної і слабозв'язаної з волокном H_2O .

Відносно екзоэффекту спостерігається загальна закономірність: відпал вихідного волокна зміщує температури початку T_{max} і піку T_{max} екзоэффекту у високотемпературну ділянку, а 200 год. подрібнення вихідного волокна у кульовому млинку зміщує ці показники у низькотемпературну ділянку, і тим більше, чим вище T_k ; відпал подрібненого волокна зміщує ці показники у високотемпературну ділянку, але при цьому не досягаються температури вихідного волокна до і після відпалу (рис. 6).

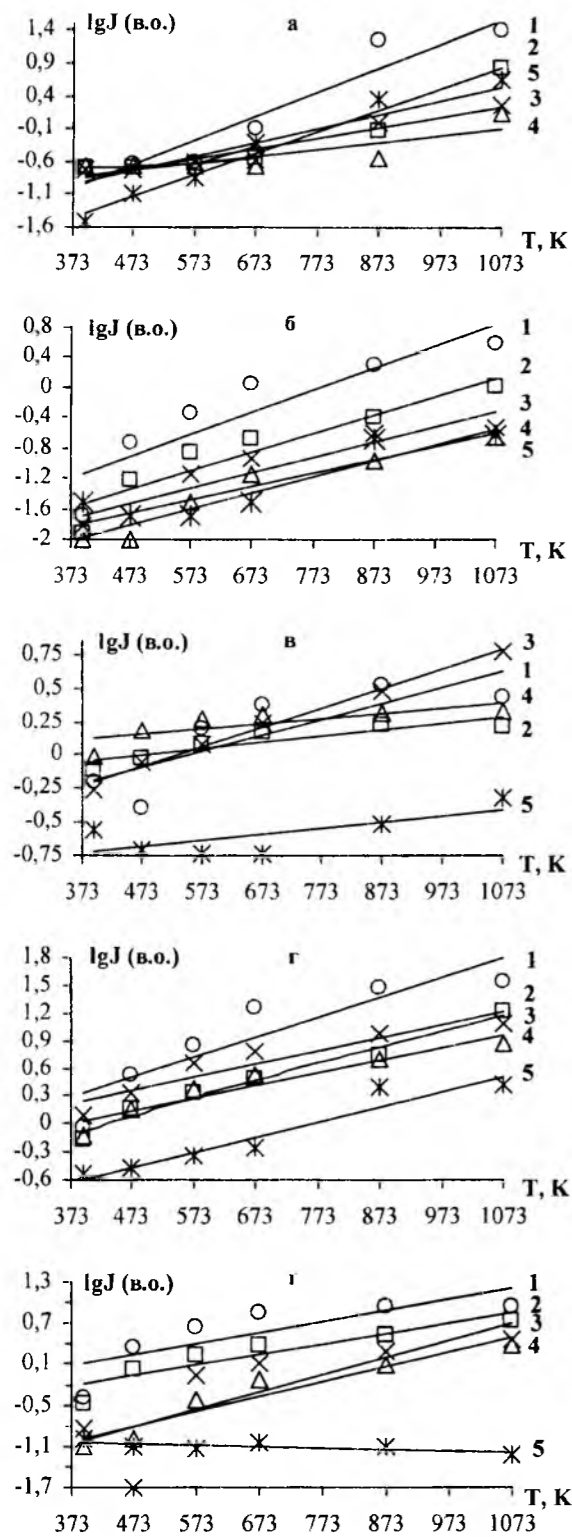


Рис. 3. Графіки залежностей газовиділень молекулярних іонів мас $2(\text{H}_2^+)$ (а); $12(\text{C}^+)$ (б); $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ (в); $28(\text{CO}^+)$ (г); $44(\text{CO}_2^+)$ (д) від температури випробувань для карбонових волокон із T_k : 1123 К (1), 1873 К (2), 2273 К (3), 2573 К (4), 2673 К (5).



Рис. 4. Графіки залежності сумарного газовиділення з карбонових волокон від температури випробувань для карбонових волокон із T_k : 1123 К (1), 1873 К (2), 2273 К (3), 2573 К (4), 2673 К (5).

Рис. 5. Графіки залежності співвідношення інтенсивностей піків 28 та 44 від температури випробувань для карбонових волокон із T_k : 1123 К (1), 1873 К (2), 2273 К (3), 2573 К (4), 2673 К (5).

Так, температури початку екзоэффекту $T_{0\text{max}}$ вихідного волокна зростають від 406 до 675 К, а після відпалу – від 520 до 729 К при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно. Зсув температур $\Delta T_{0\text{max}}$ у високотемпературну ділянку внаслідок відпалу зменшується від 114 до 54 К відповідно до зростання T_k від 1123 до 2573 К (табл. 7). Температури піку екзоэффекту T_{max} вихідного волокна зміщуються від 620 до 880 К, а після відпалу – від 757 до 903 К при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно. Але зсув температур ΔT_{max} у високотемпературну ділянку внаслідок відпалу становить 137 К відповідно для волокна з $T_k = 1123$ К і 13 К для волокна з $T_k = 2573$ К, для решти волокон цей зсув відбувається у низькотемпературну ділянку на 0 – 10 К (табл. 7).

Подрібнення волокна у кульовому млинку привело до таких результатів. Температури початку екзоэффекту $T_{0\text{max}}$ подрібненого вихідного волокна зміщуються від 386 до 410 К, а після відпалу – від 510 до 610 К при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно. Зсув температур $\Delta T_{0\text{max}}$ у високотемпературну ділянку зростає від 124 до 200 К внаслідок відпалу при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно (табл. 7). При цьому, зсув температур $\Delta T_{0\text{max}}$ у низькотемпературну ділянку

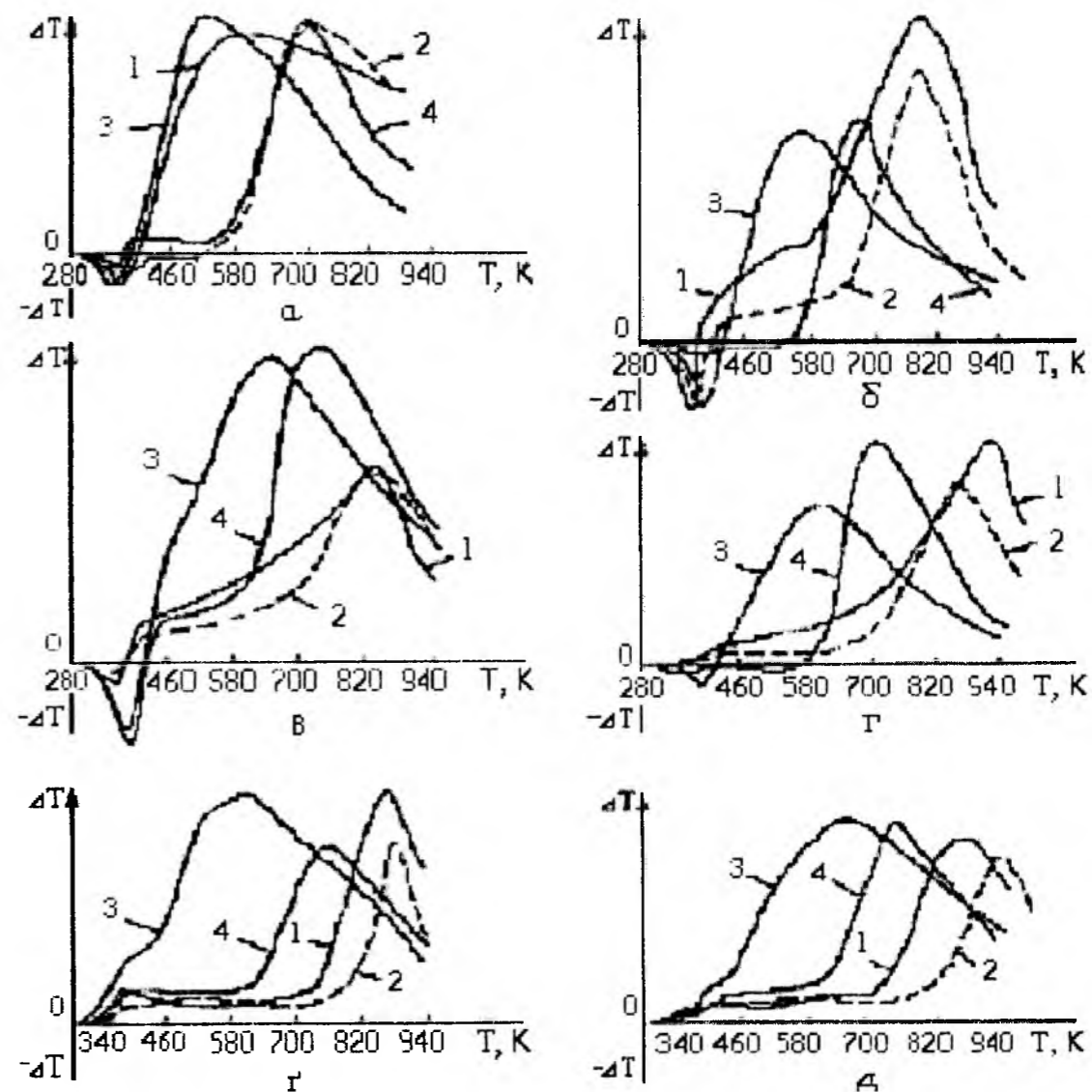


Рис. 6. Термограми карбонових волокон ПГН-Г з температурою кінцевої термообробки: а - 1123 К; б - 1473 К; в - 1623 К; г - 1873 К; д - 2273 К; е - 2573 К; 1 – вихідне волокно; 2 – теж саме після динамічного відпалу; 3 – вихідне волокно після 200 год. дроблення в кульовій дробарці; 4 – теж саме після динамічного відпалу.

внаслідок подрібнення вихідного волокна зростає і становить 20 К для волокна з $T_k = 1123$ К та 153 – 265 К при зміні T_k від 1473 до 2573 К відповідно (табл. 7). Після відпалу подрібнених волокон зсув температур $\Delta T_{0\text{max}}$ у низькотемпературну ділянку внаслідок подрібнення вихідного волокна становить 10 К для волокон з $T_k = 1123$ К та 100 – 130 К при зміні T_k від 1473 до 2573 К відповідно (табл. 7).

Температури піку екзоэффекту T_{max} подрібненого вихідного волокна зміщуються від 542 до 650 К, а після відпалу – від 713 до 770 К при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно. Зсув температур ΔT_{max} у високотемпературну ділянку

зменшується від 171 до 120 К внаслідок відпалу при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно (табл. 7). При цьому зсув температур ΔT_{max} у низькотемпературну ділянку внаслідок подрібнення вихідного волокна зростає від 78 до 230 К із максимумом $\Delta T_{\text{max}} = 255$ К при температурі $T_k = 1873$ К при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно (табл. 7). Після відпалу подрібнених волокон зсув температур ΔT_{max} у низькотемпературну ділянку внаслідок подрібнення вихідного волокна і наступного відпалу зростає від 44 до 133 К при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно (табл. 7).

Результати термографічного аналізу карбонових волокон ТГН-Т

Таблиця 7

Тк, К	Термомеханічна дія	Нагрівання					
		первинне			вторинне		
		T _{мін} , К	T _{0max} , К	T _{max} , К	T _{мін} , К	T _{0max} , К	T _{max} , К
1123	(1) вихідне волокно	372	406	620	372	520	757
	(1) + 200 год. подрібнення в КД	376	386	542	388	510	713
1473	(1) вихідне волокно	368	543	798	380	640	795
	(1) + 200 год. подрібнення в КД	388	390	584	388	540	728
1623	(1) вихідне волокно	370	582	825	370	662	825
	(1) + 200 год. подрібнення в КД	382	396	605	390	545	735
1873	(1) вихідне волокно	-	610	870	-	680	860
	(1) + 200 год. подрібнення в КД	388	400	615	386	550	742
2273	(1) вихідне волокно	-	645	876	-	700	878
	(1) + 200 год. подрібнення в КД	-	405	635	-	600	760
2573	(1) вихідне волокно	-	675	880	-	729	903
	(1) + 200 год. подрібнення в КД	-	410	650	-	610	770

Імовірно на поверхні вуглецевих волокон утворюються комплекси різного ступеня стійкості до теплового впливу. Збільшення тривалості механічної дії приводить до накопичення комплексів, відпалення яких проходить у низькотемпературній ділянці. Тепловий вплив на волокна приводить до того, що початок і максимуми екзофектів зсуваються у більш високотемпературну ділянку. Це можна пояснити високотемпературним відпалом комплексів до сполук, які перетворюються при більш високих температурах у газ. Реакційна здатність С₂ карбонових волокон до кисню при подрібненні значно зростає, про що свідчить зсув екзофектів у низькотемпературну ділянку.

Висновки

Фосфор- і борвмісні антипірени, що нанесені на поверхню вихідних гідратцелюлозних волокон, в процесі термообробки від 723 до 2673 К в інертному середовищі перетворюються в тугоплавкі полімерні сполуки у фазі скла.

Взаємодія кисню з карбоном волокон, термооброблених при 723-2673 К відбувається з утворенням в основному простих і складних оксидів карбону, при цьому утворення простих оксидів веде до газових продуктів реакції, а складних – до комплексів, які містять, в основному, кисень. Ці комплекси розкладаються

при відпалі та відновлюються при механічних процесах в середовищах, що містять кисень і воду.

Зі збільшенням температури випробувань від 373 до 1073 К інтенсивність газовиділення з поверхні всіх карбонових волокон, отриманих за однією технологією й які мають близькі фізико-механічні властивості у високому вакуумі, зростає, проте зі збільшенням температури карбонізації від 1123 до 2673 К – зменшується, це пов'язано з упорядкуванням структури волокна. Залежність сумарного газовиділення від температури кінцевої термообробки карбонових волокон є лінійною для всіх температур випробувань.

На співвідношення інтенсивностей газовиділення СО та СО₂ із карбонових волокон впливає температура випробувань та температура їх кінцевої термообробки.

pH-метричний та термографічний аналіз вказують на наявність кислих продуктів на поверхні волокон, які здатні переходити у розчин дистилляту. Механічний вплив на карбонові волокна знижує pH водневих витяжок, що свідчить про активізацію поверхні волокон під час термомеханічної дії, тобто про утворення на їх поверхні кислих, імовірно кисневих комплексів, які відпалюються при вторинному нагріванні, про що свідчить зміщення екзофектів термограм у високотемпературну ділянку.

Література

1. Savage R.H. Graphite Lubrication // J. Appl. Phys. – 1948. – Vol. 19, N 1.
2. Halter A.J. An Evaluation of the Role of Vapor Lubrication Mechanisms in MoS₂ // Wear. – 1964. – Vol. 102, N 7.
3. Magic P.M. A Review of the Properties and Potentials of the New Heavy Metal Derivative Solid Lubricants // Lubric. Eng. – 1966. – Vol. 22, N 7.

4. Bowen P.H., Hickam W.H. Machine Design, Friction and Wear Characteristics of Dry Lubricants // Machine Design. – 1963. – Vol. 35, N 16.
5. Флом Д.Г., Халтнер А.Д., Гаулин К.А. Трение и раскалывание ламеллярных тел в глубоком вакууме // Новое о смазочных материалах. - М.: Химия, 1967. - сс. 201-222.
6. Wilkens W., Kranz O. The formation of Gases Due to the Sliding Friction of Teflon on Steel in Ultrahigh Vacuum // Wear. – 1970. – Vol. 15, N 3.
7. Harris C.L., Wyn – Roberts D. Wear of Carbon Fibre reinforced Polymers in a High Vacuum Environment // Nature. – 1968. – Vol. 217, N 5132.
8. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. - М.: Химия, 1974. - 376 с.
9. Сиренко Г.А., Сви́дерский В.П., Герасимов В.Д. Антифрикционные термостойкие полимеры. - К.: Техника, 1978. - 246 с.
10. Графитированная ткань / В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сиренко // Сб. «Применение синтетических материалов». – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. - сс. 56-60.
11. Сви́дерский В., Федоришин О. Аналітичний огляд науково-технічних основ і властивостей антифрикційних карбопластиків. 1. Вуглецеві волокна // Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія «Хімія». – 2002. – I. - сс. 118-132.
12. Каверов А.Т., Морозов В.Г., Паталах И.И. Углеродные волокнистые материалы и углепластики // Конструкционные углеграфитовые материалы в цветной металлургии. Под общ. Ред. В.П. Соседова, Г.А. Соккера. - М.: Цветметинформация, 1970. - сс. 52-53.
13. Конструкционные материалы. В 8т. / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. Машиностроение, М. (1970) // Композиционные материалы с металлической матрицей / Под ред. К. Крейдера. 4. 503 с. (1978).
14. Конструкционные материалы и изделия на основе углерода: Каталог-справочник. / М.А. Авдесенко и др. - М.: Металлургия, 1970. - 64 с.
15. Shmidt D.L. Plastics reinforced by carbon fibers // Chemical Eng. Progress. – 1962. – N 10. - 42 p.
16. Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. - М.: Мир, 1963. - 368 с.
17. Сиренко Г.О., Федоришин О.И. Вплив інтенсивної хемо-механічної обробки на поверхневі властивості вуглецевих волокон і графітів // Вопросы химии и химической технологии. - 2004. - № 1. - С. 134-140.
18. Сиренко Г.О., Федоришин О.И. Вплив операції видалення поверхневих проміжних сполук та термомеханічної дії на активність поверхні частково-карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих із гідратцелюлози // Полімерний журнал. – 2004. – т. 26, № 2. - С. 93-101.
19. Сиренко Г.О., Шийчук О.В. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнення полімерів // Композиційні полімерні матеріали. - 2003. – т. 25, № 1. - С. 49-53.
20. Федоришин О. Мас-спектральний метод дослідження вуглецевих волокон і карбопластиків, отриманих за ХМА-технологією // Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника Серія «Хімія». – 2002. – т. 2. - С. 64-69.
21. Глінка М.Л. Загальна хімія. – К.: Вища школа, 1982. - 608 с.
22. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. - М.: Химия, 1981. - 632 с.
23. Краткий справочник химика. - М.: Госхимиздат, 1954. - 560 с.
24. Толстогузов В.Б. Неорганические полимеры. - М.: Наука, 1967. - 192 с.
25. Замятина В.А. Борсодержащие полимеры // Успехи в области синтеза элементарноорганических полимеров. - М.: Наука, 1966. - С. 95-117.
26. Круковский С.П.. Фосфорорганические полимеры // Успехи в области синтеза элементарноорганических полимеров. - М.: Наука, 1966. - С. 147-166.
27. Медведев Ю.Н. // Неорганические материалы. – 1974. – т. 10, № 2. - С. 2240-2241.
28. Северов А.А. // Пласт. массы. - 1967. - № 1. - С. 49-51.
29. Медведев Ю.Н., Егоров Б.Н., Козлова Е.А. Влияние степени карбидизации на свойства пеноматериалов типа пенокарбидов кремния и бора // Пласт. массы. – 1975. - № 2. - С. 44-46.
30. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. - М.: Металлургия, 1972. - 256 с.
31. Уббеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. - М.: Мир, 1965. - 256 с.
32. Chark T.J., Woodley R.E., De Halas D.R. Gas-Graphite Systems // Harford Laboratories General Electric Company. – 1972. - N 14. - P. 83-108.
33. Zhorov Yu.M. Thermo-dynamics of Chemical Processes. - М.:MIR, 1987. - 520 p.
34. Deitz V.R., Prosen E.J. Grafite // Nature. – 1958. - N 181. - P. 109.
35. Shapiro J. Oxidative characteristics of carbon fibers and graphites // 10-th Biennial Conf. Carbon Amer. Carbon Comm. and Lehigh Univ. - Bechlenem, 1971. - P. 83-84.
36. Shapiro J. Surface Oxides on Carbon Fibers by Differential Thermogravimetric Analysis // 73rd Annual Meeting of the American Ceramic Society. - Chicago, 1971.
37. Бабицкий Ю.М., Гринштейн П.М., Мильвидский М.Г. Взаимодействие атомов кислорода и углерода в кремнии // Изв.АН СССР Сер. неорганические материалы. - 1985. – т. 21, № 5. - С. 739-743.

38. Lee I.H., Corbett I.W., Brower K.L. EPR of carbon-oxygen-divacancy complex in irradiated silicon // Phys. status Solid (a). - 1977. – Vol.41, N 2. - P. 637-640.
39. Lerouelle O. Influence of carbon and oxygen behaviour in silicon // Phys. status Solid (a). – 1981. - Vol. 67, N 1. - P. 177-180.
40. Tan T.V., Tice W.K. Oxygen precipitation and the generation of dislocation in silicon // Phil. Mag. – 1976. – Vol. 34, N 4. - P. 615-618.
41. Bean A.K., Newman K.S. The effect of carbon on thermal donor formation in heat treated pulled silicon crystals // J. Phys. And Chem. Solids. – 1972. – Vol. 53, N 2. - P. 255-258.
42. Трение и износ в вакууме / И.В. Крагельский, И.М. Любарский, А.А. Гусяков и др. - М.: Машиностроение, 1973. - 216 с.
43. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродський Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. - М.: Химия, 1980. - 280 с.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Федоришин О.І. – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ПЛАСТИЧНІ МАСИ

УДК 618.029.5:669.536.21

Л.В. Базюк¹, В.П. Свідерський²

Вплив типу і форми наповнювачів на теплофізичні властивості композитів на основі політетрафторетилену і ароматичного поліаміду

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

²Хмельницький національний університет,

вул. Інститутська 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Досліджено залежність між розміром частинок наповнювача, їх формою та розподілом за розмірами, концентрацією, ступенем графітації, теплопровідністю частинок наповнювача та теплопровідністю композиту на основі політетрафторетилену і ароматичного поліаміду. Зроблено теоретичний аналіз результатів розрахунків теплопровідності композитів з різними наповнювачами за моделями Максвелла-Ейкена, Оделєвського, Дульнева і Нільсена.

Ключові слова: композиційні матеріали, політетрафторетилен, ароматичний поліамід, наповнювач, теплопровідність.

L.V. Bazyuk¹, V.P. Svidersky²

Influence of Type and Form of the Fillers on Thermophysical Properties for composite Materials on the base of the Polytetrafluoroethylene and Aromatic Polyamide

¹'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

²Hmelnytsky National University,
11, Instytutska Str., Hmelnytsky, 29016, Ukraine

Dependence between size of components filler, its form and distribution for sizes, concentration, degree of the grafitation, thermal conductivity of components of the filler and thermal conductivity of composite material based on polytetrafluoroethylene and aromatic polyamide are explored. Theoretical analyze of results calculations of thermal conductivity of composite materials with different fillers using Maksvel-Eiken, Odelevsky, Dulnev and Nilsen's formulas are made.

Key words: composition materials, polytetrafluoroethylene, aromatic polyamide, filler, thermal conductivity.

Стаття поступила до редакції 21.01.2008; прийнята до друку 31.03.2008.

Вступ

При проектуванні композиційних матеріалів і розробці технології їх переробки у виробі необхідно знати залежності теплопровідності композитів від типу і форми наповнювачів. Разом з тим, знання теплофізичних властивостей матеріалів дозволяє прогнозувати їх поведінку в реальних умовах експлуатації.

Відсутність на сьогодні теорії теплопровідності полімерів і композиційних

матеріалів на їх основі та існування кількох розрахункових формул теплопровідності композиційних полімерних матеріалів ставить за завдання порівняти результати експериментального і емпіричного визначення теплопровідності цих матеріалів.

І. Експериментальна частина

Об'єктом дослідження були композиційні матеріали на основі полімерної матриці з порошку

Таблиця 1

Гранулометричний склад мікропорошку карбіду титану				
Розмір зерна	Склад фракцій за зерністю, мкм			
	гранична (не більше 2%)	груба (не більше 8%)	основна (не менше 55%)	мілка (не більше 35%)
5-7	14 – 10	10 – 7	7 – 5	5 – 2
3-5	10 – 7	7 – 5	5 – 3	3 – 1
2-3	7 – 5	5 – 3	3 – 2	>2
1-2	5 – 3	3 – 2	2 – 1	>1

Таблиця 2

Теплопровідність композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду при 298К

Наповнювач	Форма частинок наповнювача	Розрахункова теплопровідність (Вт/м·К) за моделями				Експериментальна теплопровідність (Вт/м·К)
		Максвелла-Ейкена	Оделевського	Нільсена	Дульнева	
Фторопласт-4	волокнувата	0,27	0,28	0,28	0,28	0,43
Фторопласт-4Д	сферична	0,28	0,28	0,34	0,28	0,40
Фторопласт-4А	лускова	0,27	0,28	0,28	0,28	0,34

політетрафторетилену (фторопласт-4) з формою частинок волокнуватою, сферичною і у вигляді луски та порошку ароматичного поліаміду фенілон С-2. Політетрафторетилен (фторопласт-4) з волокнуватою формою частинок наповнювали порошками: графітом марки С-1 із зольністю 1,5%, розміром частинок основної фракції 1-8 мкм (99,5% частинок менше 63 мкм); дисульфідом молібдену MoS₂ марки МВЧ-1 з розміром частинок основної фракції 12-16 мкм (99% частинок менше 63 мкм); термообробленим при 1123 К коксом; порошками міді і нікелю з розміром частинок менше 63 мкм (99%); карбідом титану з розміром частинок основної фракції (більше 55%) 0-1, 1-2, 2-3, 3-5, 5-7, 7-10 мкм (табл. 1); дроблені вуглецеві волокна з низьким (LM) та високим (HM) модулем пружності (на основі гідратцелюлози (ГЦ) та поліакрилонітрилу (ПАН) термооброблених при T_к = 1120 – 2670 К). Низько модульні низько міцні вуглецеві волокна отримали з вуглецевої повсті, волокна із ГЦ – з вуглецевої тканини, а волокна з ПАН – з довгих вуглецевих волокон.

Вихідний карбід титану мав розмір частинок від 0 до 1000 мкм. За допомогою технології [1], використовуючи ситовий класифікатор, отримували вихідні порошки для мікроаналізу ситами вузьких фракцій 50-63, 40-50 мкм. Мікропорошки вузьких фракцій отримували із ситових порошоків. Спочатку до порошку карбіду титану додавали желатини з содою і висаджували з в'язкого водного розчину вузькі фракції 40-60 із фракції 50-63 або 28-40 із фракції 40-50 мкм. Потім, змінюючи концентрацію

желатину (в'язкість та густину розчину), послідовно висаджували вузькі фракції 28-40, 20-28, 14-20, 10-14 мкм. З останньої фракції шляхом центрифугування, змінюючи концентрацію желатину і, змінюючи число обертів центрифуги від 465 до 2500 на хвилину, послідовно отримували більш мілкі фракції карбіду титану 7-10, 5-7, 3-5, 2-3, 1-2, 0-1 мкм.

Вихідні вуглецеві матеріали довжиною 3-15 мм здрибнювали в дробарці МРП-1 при 7000 об./хв. (при частоті 117с⁻¹, діаметрі ножів 0,205 м і максимальній лінійній швидкості 75м/с). Внаслідок чого отримували дроблені вуглецеві волокна, які мали об'ємний (масовий) гамма-розподіл за довжинами:

$$\varphi(l) = \frac{\theta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} l^{\alpha-1} \exp(-\theta \cdot l), \quad (1)$$

де $\theta = 0,002 - 0,04 \text{ мкм}^{-1}$, $\alpha = 0,5 - 2,5$ – параметри розподілу;

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^\infty x^{\alpha-1} \exp(-x) dx \text{ – гамма-функція; } (2)$$

$\varphi(l) = 1,3 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-6} \text{ мкм}^{-1}$ – щільність ймовірності об'ємного (масового) розподілу за довжинами при $l = 20 - 3500 \text{ мкм}$.

Композицію отримували шляхом 5 хвилинного змішування дроблених вуглецевих волокон з порошком матричного матеріалу в дробарці МРП-1 при 7000 об./хв. Внаслідок цього змішування вуглецеві волокна в композиті мали об'ємний (масовий) розподіл за довжинами за гамма-законом зі щільністю ймовірностей $\varphi(l) = 1,3 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-6} \text{ мкм}^{-1}$ при $l = 20 - 3500 \text{ мкм}$ з

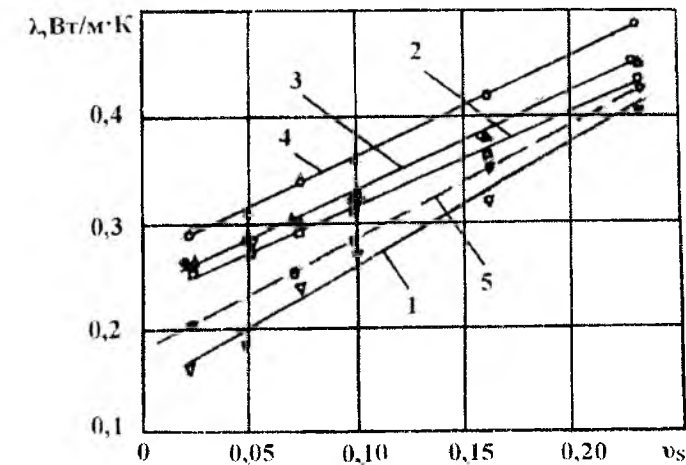


Рис. 1. Відхилення експериментальних даних (1) теплопровідності композиту на основі фторопласту-4 і карбіду титану (фракція 1-2 мкм) від розрахункових даних за рівняннями Нільсена (2), Максвелла-Ейкена, Оделевського (3) і Дульнева (4). Теоретична крива теплопровідності (5), v_s – об'ємна частка наповнювача.

параметрами: $\theta = 0,005 - 0,045 \text{ мкм}^{-1}$, $\alpha = 1,0 - 2,55$. Вуглецеві волокна були розподілені статистично в шарах, перпендикулярних напрямку пресування і напрямку теплового потоку при теплофізичних випробовуваннях.

Дослідження залежності теплопровідності композиційних матеріалів від температури виконано із застосуванням приладу ИТЛ – 400 в монотонному режимі нагрівання на зразках циліндричної форми діаметром $15 \pm 0,4 \text{ мм}$ і висотою 3-5 мм в залежності від очікуваного значення теплопровідності. Плоскі поверхні зразків притиралися шліфувальним порошком на контрольній плиті до шорсткості $R_z = 0,63$. Число повторних дослідів дорівнювало 5. Вимірювання проводили в діапазоні температур 323 – 473 К згідно стандартної методики.

II. Результати та їх обговорення

Дані по впливу форми частинок наповнювача фторопласту-4 з низькою теплопровідністю на теплопровідність композиту на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 наведені в табл.2. Композит, який містить фторопласт-4 з волокнуватими частинками, має найбільшу теплопровідність. Найменша теплопровідність відповідає композиту з наповнювачем у лусковій формі частинок. Теоретичний аналіз концентраційних залежностей показав розходження експериментальних і обчислених даних, які проведені за моделями Максвелла-Ейкена Дульнева, Оделевського, і Нільсена [3-5].

Формула Максвелла-Ейкена описує найпростішу модель для ізольованих сферичних включень, які рівномірно розподілені в ізотропно – неперервному середовищі [3-5]:

$$\lambda_{KM(H)} = \lambda_H \cdot \frac{2\lambda_H + \lambda_H + 2\varphi_H(\lambda_H - \lambda_H)}{2\lambda_H + \lambda_H - \varphi_H(\lambda_H - \lambda_H)}, \quad (3)$$

де $\lambda_{KM(H)}$ – теплопровідність наповненого композиційного матеріалу; λ_H – теплопровідність полімеру; λ_H – теплопровідність наповнювача.

Такий же результат дає аналіз концентраційної залежності теплопровідності композитів в рамках теорії загальної провідності – рівняння Дульнева [3]:

$$\frac{1 - \left[1 - \left(\frac{\lambda_H}{\lambda_H}\right)\right] \varphi_H^{\frac{1}{2}} (1 - \varphi_H^{\frac{1}{2}})}{1 - \varphi_H^{\frac{1}{2}} \left[1 - \left(\frac{\lambda_H}{\lambda_H}\right)\right] \cdot \varphi_H^{\frac{1}{2}} (1 - \varphi_H^{\frac{1}{2}})} \leq \frac{\lambda_{KM}}{\lambda_H} \leq \frac{\lambda_H + \left[1 - \left(\frac{\lambda_H}{\lambda_H}\right)\right] \varphi_H^{\frac{1}{2}}}{\lambda_H + \left[1 - \left(\frac{\lambda_H}{\lambda_H}\right)\right] \varphi_H^{\frac{1}{2}} (1 - \varphi_H^{\frac{1}{2}})} \quad (4)$$

де φ_H – об'ємна частка наповнювача; φ_H – об'ємна частка полімеру.

Модель Оделевського застосовується для розрахунку коефіцієнтів теплопровідності композиційних матеріалів, які наповнені сферичними частинками (при $\varphi_H < 0,3$) [5]:

$$\frac{\lambda_{KM}}{\lambda_H} = 1 - \frac{\varphi_H}{\left[1 - \frac{\lambda_H}{\lambda_H}\right] - 1 - \varphi_H^{\frac{1}{2}}}, \quad (5)$$

Недолік всіх перелічених підходів полягає в тому, що вони не враховують вплив ступеня дисперсності частинок наповнювача, тобто вплив розмірів і питомої поверхні.

Можна очікувати, що найбільш точною є модель Нільсена [4], яка є модифікацією моделі Кернера для обрахунку модуля пружності композитів. Нільсен використав свою модель для опису модуля пружності, в'язкості, а також і теплопровідності композиту, так як об'ємна властивість теплопровідності аналогічна в'язкості і модулю пружності відносно впливу

Теплопровідність композиційних матеріалів на основі фторопласту-4 при 298К

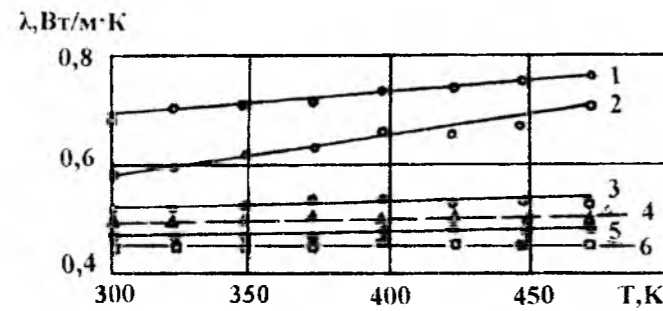
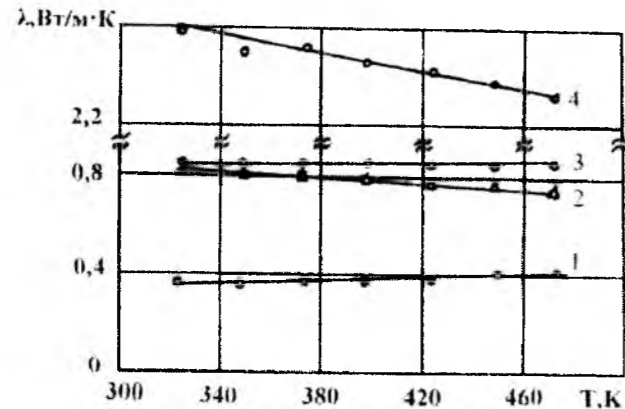


Рис. 2. Залежність теплопровідності від температури для композитів на основі фторопласту-4, наповнювача на основі 15 об. % коксу та 7 об. % вуглецевих волокон.

Рис. 3. Залежність теплопровідності від температури композитів на основі фторопласту-4 з наповнювачами: 1 – 25,4 об. % низькомодульного вуглецевого волокна на основі ГЦ, термооброблене при 1120 К ($E_B = 37$ ГПа, $\sigma_B = 0,54$ ГПа); 2 – 28 об. % порошку нікелю + 2,6 об. % порошку дисульфиду молібдену; 3 – 20 об. % порошку графіту АРВ; 4 – 28 об. % порошку міді + 2,6 об. % порошку дисульфиду молібдену.

наповнювачів на зміну цих властивостей матеріалу.

Математично це можна записати так:

$$\frac{\lambda_{KM}}{\lambda_P} = \frac{\mu_{KM}}{\mu_P} = \frac{E_{KM}}{E_P} = \frac{G_{KM}}{G_P}, \quad (6)$$

де μ_P , μ_{KM} – в'язкість полімеру та композиційного матеріалу відповідно; E_{KM} – модуль пружності композиційного матеріалу; E_P – модуль пружності полімеру; G_{KM} – модуль зсуву композиційного матеріалу; G_P – модуль зсуву полімеру;

Рівняння Нільсена для визначення коефіцієнта теплопровідності композиційних матеріалів має вигляд:

$$\frac{\lambda_{KM}}{\lambda_P} = \frac{1 + A \cdot B \cdot \varphi_P}{1 - A \cdot \psi \cdot \varphi_H}, \quad (7)$$

$$\text{де } B = \frac{\lambda_H - 1}{\lambda_P};$$

A – функція геометрії частинок наповнювача;

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \varphi_P}{\varphi_P^2} \right) \cdot \varphi_H,$$

де φ_H , φ_P – об'ємна частка наповнювача і полімеру відповідно.

Таким чином, найбільш наближеними до реальної структури твердих тіл – полімерних композитів є емпіричні моделі (3), (4), (5) і (7).

Відхилення експериментальних даних від розрахункових за моделями Максвелла–Ейкена, Оделевського, Нільсена, Дульнева становить відповідно 20,6 – 37,2%, 17,6 – 34,9%, 15 – 34,9%, 17,6 – 34,9%.

Дослідження впливу розмірів і вмісту наповнювача у вигляді сферичних частинок з вузькою фракцією по розмірах та відносно високою теплопровідністю на теплопровідність композиту фторопласту-4 показали, що з підвищенням вмісту частинок карбиду титану теплопровідність композиту збільшується і тим сильніше, чим менший розмір частинок (рис.1).

Цю закономірність можна пояснити тим, що при введенні в склад фторопласту-4 мілких частинок карбиду титану (фракція 1-2 мкм) збільшується частка перешикованого полімеру, а напруга стискання, яка виникає на поверхні частинок, призводить до зростання теплопровідності і тим більше, чим більший вміст наповнювача. Цей ефект знижується із збільшенням розмірів частинок карбиду титану.

Наповнювач	Об'ємний вміст наповнювача, %	Розрахункова теплопровідність (Вт/м·К) за рівняннями				Експериментальна теплопровідність, (Вт/м·К)
		Максвелла–Ейкена	Оделевського	Нільсена	Дульнева	
Графіт С-1	20,0	0,42	0,41	0,83	0,46	0,82
Карбід титану /d = 1–2 мкм/	23,0	0,45	0,45	0,44	0,49	0,40
Вуглецеві волокна (ГЦ; LM; $E_B = 37$ ГПа, $\sigma_B = 0,54$ ГПа $T_K = 1120$ К)	26,7	0,49	0,49	0,45	0,49	0,39
Кокс + вуглецеві волокна (ГЦ; LM; $E_B = 37$ ГПа, $\sigma_B = 0,54$ ГПа $T_K = 1120$ К)	15,0 + 7,0	0,35	0,35	0,37	0,35	0,47
Кокс + вуглецеві волокна (ГЦ; LM; $E_B = 36$ ГПа, $\sigma_B = 0,49$ ГПа $T_K = 2670$ К)	15,0 + 7,0	0,37	0,38	0,37	0,38	0,69
Кокс + вуглецеві волокна (ПАН; НМ; $E_B = 270$ ГПа, $\sigma_B = 2,2$ ГПа $T_K = 2670$ К)	15,0 + 7,0	0,63	0,29	0,36	0,39	0,49
Порошок міді + дисульфід молібдену	28,0 + 2,6	0,52	0,52	0,64	0,56	2,6
Порошок нікелю + дисульфід молібдену	28,0 + 2,6	0,52	0,52	0,63	0,56	0,82

Відхилення експериментальних даних від емпіричних значень теплопровідності знаходиться в межах 43,8–81,3% для низьконаповнених і 10–22,5% для високонаповнених композитів (рис.1). Таким чином, розрахункові формули придатні для розрахунку теплопровідності полімерних композитів із сферичними частинками наповнювачів з вузькою фракцією при концентрації наповнювача більше як 25% за об'ємом.

Дані про вплив типу і властивостей вуглецевих волокон (7 об. %) з широким розподілом довжин та 15 об. % коксу на теплопровідність композиту фторопласту-4 наведені на рис. 2. Криві на рис. 2 відповідають вуглецевим волокнам: 1 – низькомодульне вуглецеве волокно на основі ГЦ, термооброблене при 2670 К ($E_B = 36$ ГПа, $\sigma_B = 0,49$ ГПа); 2 – низькомодульне низькоміцне вуглецеве волокно на основі ПАН, термооброблене при 2270 К ($E_B = 25$ ГПа, $\sigma_B = 0,2$ ГПа); 3 – низькомодульне вуглецеве волокно на основі ГЦ, термооброблене при 2270 К ($E_B = 35$ ГПа, $\sigma_B = 0,48$ ГПа); 4 – високомодульне

високоміцне вуглецеве волокно на основі ПАН, термооброблене при 2670 К ($E_B = 270$ ГПа, $\sigma_B = 2,2$ ГПа); 5 – низькомодульне вуглецеве волокно на основі ГЦ, термооброблене при 1120 К ($E_B = 37$ ГПа, $\sigma_B = 0,54$ ГПа); 6 – низькомодульне середньої міцності вуглецеве волокно на основі ГЦ, термооброблене при 1770 К ($E_B = 80$ ГПа, $\sigma_B = 1,2$ ГПа).

Аналіз отриманих даних дозволив зробити висновки, що домінуючими факторами по вкладу в теплопровідність композиту є кінцева температура термообробки, середня довжина і розподіл за довжинами вуглецевих волокон. Так, порівняння теплопровідності композитів з низькомодульними вуглецевими волокнами на основі ГЦ (рис.2, криві 1, 3, 5) показало, що теплопровідність зростає із зростанням температури термообробки волокон.

Спроможність цього типу волокон до руйнування при технологічній обробці та розподіл по довжинах приблизно однаковий. Для вуглецевих волокон з температурою термообробки вище 2270К (температури

графітації) теплопровідність композиту різко зростає. Така роль графітової високоорієнтовної структури наповнювача підтверджується даними табл. 3 відносно теплопровідності композиту на основі фторопласту-4 та 20 об.% графіту.

Разом з тим, порівняння теплопровідності композитів з вуглецевими волокнами на основі ПАН з однаковими температурами термообробки (рис.2, криві 2, 4) явно показують домінуючу роль розміру частинок наповнювача і їх розподілу за довжинами. Низькомодульні низькоміцні графітовані волокна з повстини легко руйнуються в дробарці МРП-1 при 7000 об./хв. і мають вузький розподіл за довжинами і відповідну зміну теплопровідності від температури (рис. 2, крива 2).

Високомодульні високоміцні вуглецеві волокна руйнуються важче і при однаковому часі дроблення мали широкий розподіл за довжинами (рис. 2, крива 4). Незважаючи на високоорієнтовану графітоподібну структуру такі волокна надають композитам відносно низьку теплопровідність.

Підтвердженням такого висновку є результати дослідження теплопровідності композиту з низькомодульними середньої міцності вуглецевими волокнами на основі ГЦ, термооброблених при 1770К (рис. 2, крива 6). Структура таких волокон є низькографітована з довгими міцними стрічками, яка руйнується в дробарці найтяжче із всіх досліджених вуглецевих волокон. Після технологічних операцій такі волокна мали найбільшу середню довжину та найширший розподіл за довжинами і, відповідно, композит мав найменшу теплопровідність.

Введення наповнювачів сферичної форми в композити з вуглецевими волокнами широкого розподілу за довжинами приводить до збільшення теплопровідності композитів (табл.3). Значне збільшення теплопровідності композитів спостерігається при введенні металевих порошків (рис.3). Це пояснюється тим, що при вмісті наповнювача 20 об. % і більше зростає роль поверхневих явищ на границі розділу фаз, так як більша частина речовини переходить у стан граничних поверхневих шарів. Взаємодія частинок металу з макромолекулами полімеру заважає глобулоутворенню, а також змінює рухомість міжвузлових сегментів у граничному шарі. Цей процес пов'язаний з утворенням агрегатів макромолекул полімеру, що у свою чергу є наслідком утворення донорно-акцепторних зв'язків між металевими частинками та макромолекулами полімеру на границі розділу фаз. При цьому полегшуються енергообмінні процеси і відповідно збільшується теплопровідність композиту.

Відзначимо, що для матеріалів з низькою теплопровідною матрицею та високим теплопровідним наповнювачем при концентраціях порошку металу 25–28об.% коефіцієнт теплопровідності композиту із збільшенням температури знижується. Це явище пов'язано із домінуючою роллю частинок металу у високонаповнених полімерних системах, для яких поведінка композиту в теплопровідності повністю повторює залежність теплопровідності металу від температури.

Аналіз результатів розрахунків теплопровідності композитів з різними наповнювачами за формулами Максвелла-Ейкена, Оделевського, Нільсена і Дульнева призводить до висновків, що найменше відхилення розрахункової теплопровідності від експериментальної спостерігається для формули Нільсена (табл. 3). Але чим більша теплопровідність композиту наповнювачів, тим більше відхилення емпіричних даних від експериментальних. Сталі рівняння Нільсена враховують відношення коефіцієнтів теплопровідності наповнювачів і полімеру, форму частинок наповнювача, коефіцієнт Пуассона полімерної матриці. Разом з тим, залежність теплопровідності композиту від температури термообробки вуглецевих волокон і параметрів розподілу частинок і волокон за розмірами рівняння Нільсена не враховує.

Висновки

Таким чином, за результатами дослідження встановлений взаємозв'язок між розміром частинок наповнювача, їх формою та розподілом за розмірами, концентрацією, ступенем графітації, теплопровідністю частинок наповнювача та теплопровідністю композиту на основі політетрафторетилену і ароматичного поліаміду. Теплопровідність полімерних композитів в першу чергу визначається середнім розміром сферичних та волокнуватих частинок наповнювачів та їх розподілом за розмірами. Чим менший середній розмір та вужчий розподіл за розмірами частинок наповнювача, тим більша теплопровідність композиту і тим більша залежність її від вмісту наповнювача. При рівних інших параметрах теплопровідність композиту визначається теплопровідністю наповнювачів, а для вуглецевих волокон – ще й ступенем графітації. Для композитів з наповнювачами низької теплопровідності волокниста форма наповнювача дає найбільшу теплопровідність композиту.

Аналіз експериментальних та розрахункових даних показав, що для визначення коефіцієнта теплопровідності досліджених композитів при об'ємній концентрації наповнювача менше 28%, перевагу слід віддати моделі Нільсена.

Література

1. Сіренко Г., Будник А., Шийчук О. Модель абразивостійкого композиційного матеріалу на основі полімерної матриці, наповненої сферичними та еліпсоїдними частинками // Вісник Прикарп. університету ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія. - 2002. – вип. III. - С.55-83.
2. Сіренко Г.О., Шийчук О.В. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнення полімерів // Композиційні полімерні матеріали. - 2003. – т.25, № I. - С.49-53.
3. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. – Л.: Энергия, 1974. - 264с.
4. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия, 1978.
5. Оделевский В. И. Расчет обобщенной проводимости мости гетерогенных систем // Техн. физики. - 1951. – т.21, № 6. - С.667-685.

Базюк Л.В. – асистент кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Свідерський В.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри зносостійкості та надійності машин Хмельницького національного університету.

Л. Петрина

Вплив величини дози та потужності випромінювання на швидкість зміни вмісту РНК і ДНК в тимусі тварин

Івано-Франківський державний медичний університет,
вул. Галицька 2, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Експериментальні дослідження проводили на щурах-самцях лінії Вістар з початковою масою тіла 150-180 г. Одноразове опромінення тварин в дозах 1,0, 5,0 та 9,0 Гр проводили в квітні-травні від джерела ^{60}Co з потужностями доз 0,001, 0,01, 0,1 та 1,0 Гр/хв. Вміст нуклеїнових кислот визначали через 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 та 30 діб після впливу. Контрольні обстеження проводили одночасно з кожною серією дослідів на тваринах відповідного віку. Встановлено, що швидкість зниження і відновлення вмісту нуклеїнових кислот у тимусі опромінених тварин було тим більшою, чим вищою була доза та її інтенсивність. Час максимальних змін вмісту нуклеїнових кислот у тимусі опромінених тварин був тим коротшим, чим вищою була доза та її інтенсивність.

Ключові слова: γ -опромінення, доза, потужність дози, ДНК, РНК, тимус

L. Petryna

The influence of dose and intensity of the irradiation on the rate of changing the nucleic acid content

Ivano-Frankivsk state medical university, Galytska str., 2, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The experiments were conducted on male rats of Wistar line with initial body weight 150-180 g. single irradiation of animals was provided in April-May using ^{60}Co source with dose rates of 0.001, 0.01, 0.1 and 1.0 Gy/min. Applied doses were following 1.0, 5.0 and 9.0 Gy. was determining after 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 and 30 days after irradiation exposure. Control observations were conducting contemporary with each series of the experiment with animals of the same age. It has been found that rate of decrease and restoration of nucleic acid content in the thymus of irradiated animals was in positive correlation with dose and intensity of the irradiation. It has also been observed that the higher dose and intensity of the irradiation – the shorter time of maximal alterations of nucleic acid content in the thymus of irradiated animals.

Key words: γ -irradiation, dose, radiating power, DNA, RNA, thymus.

Стаття поступила до редакції 20.11.2007; прийнята до друку 17.12.2007

Вступ

Відновлення тимусу після впливу випромінювання залежить від швидкості розмноження і диференціювання клітин. Особливу роль в цих процесах відновлення відіграють макромолекули РНК і ДНК. Потужність дози – важливий чинник для репарації сублетальних ушкоджень під час опромінення, а за дуже низької потужності дози – для проліферації неушкоджених чи клітин, що зберегли життєздатність. За даними [1, 2] темп відновлення вмісту РНК та ДНК в тимусі щурів залежав від потужності випромінювання і був

найвищим у тварин, опромінених за найвищої потужності, проте не забезпечував повного відновлення. Швидкість відновлення нуклеїнових кислот у тварин, опромінених за потужності дози 0,35 Гр/добу, була в 9 разів вищою в ранні терміни, ніж за потужності дози 0,11 Гр/добу. Повне відновлення спостерігали при найменшій потужності дози опромінення.

Про різний напрям змін вмісту нуклеїнових кислот у тимусі опромінених щурів засвідчують дані багатьох авторів [3, 4, 5]. Це спонукало нас дослідити швидкість радіогенних змін вмісту РНК і ДНК в тимусі за різних режимів опромінення лабораторних тварин в широкому діапазоні доз.

II. Експериментальна частина

Експериментальні дослідження проводили на щурах-самцях лінії Вістар з початковою масою тіла 150-180 г. Тварин утримували на стандартному раціоні при вільному доступі до води. Разове тотальне опромінення тварин у дозах 1,0; 5,0 та 9,0 Гр за потужностей доз 0,001; 0,01; 0,1 та 1,0 Гр/хв проводили від джерела ^{60}Co на γ -випромінювачі „ГУ – 70000”. В кожній експериментальній і контрольній групі використовували по 10 тварин. Адекватним контролем слугували удавано опромінені тварини відповідної вікової групи, яких утримували в аналогічних умовах. Експеримент проводили у квітні-липні, отже, були враховані сезонні зміни радіочутливості. У тварин контрольної групи

показники визначали в той же день, що й у опромінених тварин, яких обстежували через 0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 15; 20 та 30 діб після впливу іонізуючої радіації. Вміст нуклеїнових кислот визначали за методикою [6].

III. Результати та обговорення

Встановлено [7], що після опромінення тварин у дозі 1,0 Гр найнижчий вміст РНК спостерігали у тимусі щурів, опромінених за потужності дози 0,001 Гр/хв., через 6 діб; за потужностей дози 0,1 та 0,01 Гр/хв. – через 4 доби; за потужності дози 1,0 Гр/хв. – через 2 доби. Починаючи з 6-ї доби вміст РНК в тимусі був вищий в тих тварин, яких опромінювали за високих потужностей дози. До

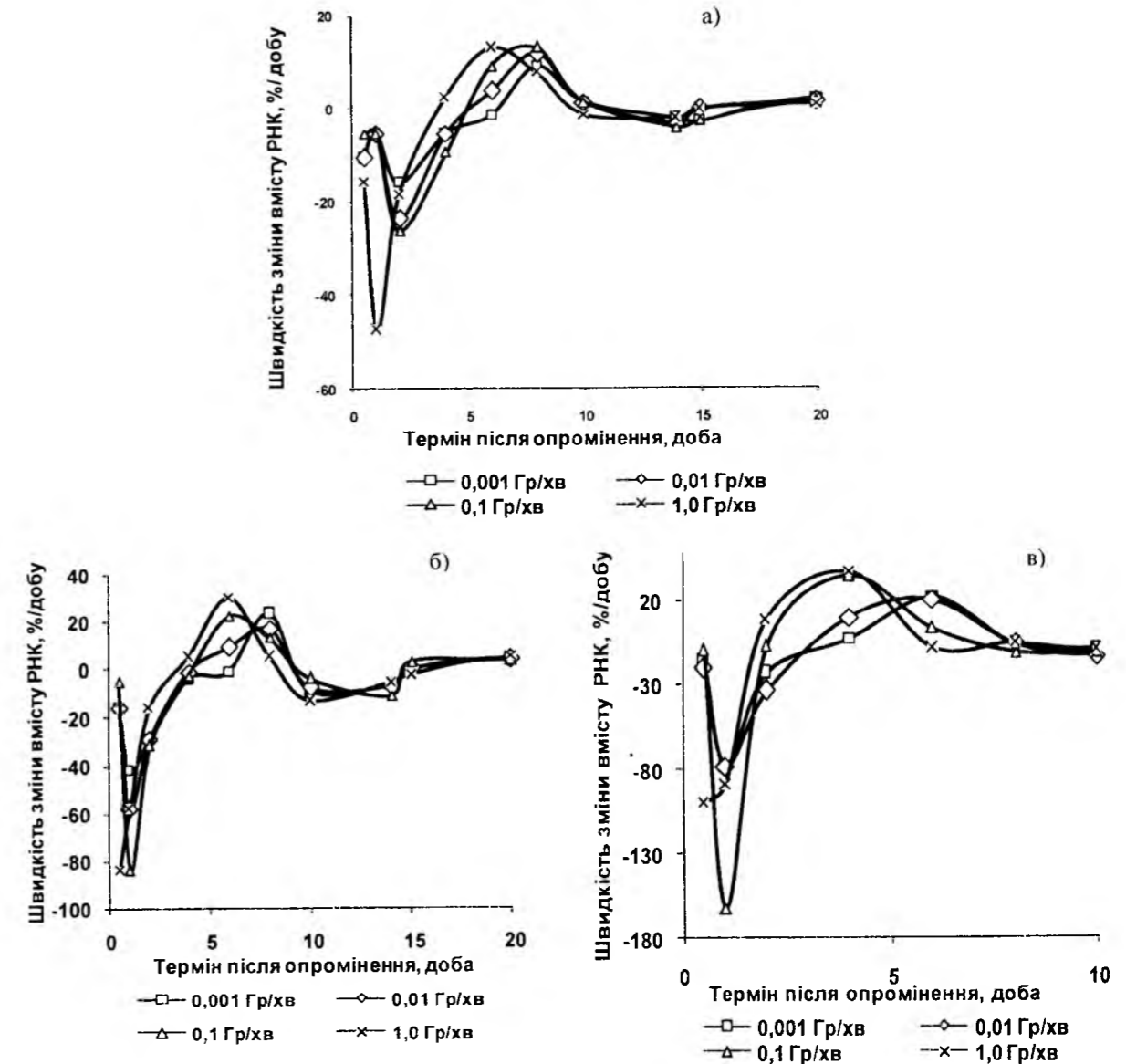


Рис. 1. Швидкість зміни вмісту РНК у тимусі після опромінення щурів у дозах 1,0 (а), 5,0 (б) та 9,0 (в) Гр за різних потужностей дози (% від контролю /добу)

10-ї доби вміст РНК наростав у групах тварин, опромінених за потужностей дози 0,001 та 0,1 Гр/хв. Швидкість, з якою знижувався вміст РНК у тимусі, через 1-у добу залишалася на низькому рівні у всіх групах, окрім тварин, опромінених за найвищої потужності (рис. 1а). Найшвидше відновлювався вміст нуклеїнової кислоти у тварин, опромінених за потужності дози 1,0 Гр/хв., найповільніше – за потужності дози 0,001 Гр/хв. Через 6 діб швидкість збільшення вмісту РНК пропорційно залежала від потужності дози.

Після опромінення тварин у дозі 1,0 Гр найнижчий вміст ДНК спостерігали у тимусі щурів, опромінених за потужності дози 1,0 Гр/хв., через 2 доби, за інших потужностей доз – через 4 доби. До 10-ї доби вміст ДНК наростав у всіх групах. Вміст ДНК в тимусі через 8-10 діб був, у загальному, тим нижчим, чим нижчою була потужність дози. Починаючи з 6-ї доби вміст ДНК в тимусі був вищим у тих тварин, яких опромінювали за вищих потужностей дози. Швидкість, з якою змінювався вміст ДНК у тимусі після впливу радіації (рис. 2а), через 1-у добу залишалася на низькому рівні у всіх групах, окрім тварин, опромінених за найвищої потужності, в яких вона різко зростала. Найшвидше відновлювався вміст нуклеїнових кислот у тварин, опромінених за потужності дози 1,0 Гр/хв., найповільніше – за потужності дози 0,001 Гр/хв.

Через 1-у та 2-і доби вміст РНК в тимусі

щурів, опромінених у дозі 5,0 Гр, був тим нижчим, чим вищою була потужність дози. В наступні дні вміст РНК різко збільшувався, але через 8 діб був нижчим за контрольні величини. У тварин, опромінених за найвищої потужності, через 12 год. швидкість зміни вмісту РНК різко зростала (рис. 1б). Через 1-у добу швидкість зміни вмісту РНК у тимусі залишалася на низькому рівні у всіх групах, окрім тварин, опромінених за потужності 0,1 Гр/хв., в яких швидкість зміни вмісту РНК також різко зростала. Найшвидше відновлювався вміст нуклеїнових кислот у тварин, опромінених за потужності дози 1,0 Гр/хв., найповільніше – за потужності дози 0,001 Гр/хв. Через 6 діб швидкість збільшення вмісту РНК пропорційно залежала від потужності дози, в інші дні - не мала чіткої залежності від потужності дози.

Вміст ДНК в тимусі щурів, опромінених у дозі 5,0 Гр, через 1-у та 2-і доби був тим нижчим, чим вищою була потужність дози. У тварин, опромінених за найвищої потужності, швидкість зміни вмісту ДНК в перші 12 год. різко зростала; через одну добу залишалася на низькому рівні у всіх групах, окрім тварин, опромінених за потужності 0,1 Гр/хв. (рис. 2б). У наступні дні вміст ДНК різко збільшувався, але через 8 діб був нижчим за контрольні величини. Найшвидше відновлювався вміст нуклеїнової кислоти у тварин, опромінених за потужності дози 1,0 Гр/хв., найповільніше – за потужності дози

0,001 Гр/хв. Через 6 діб швидкість збільшення вмісту РНК пропорційно залежала від потужності дози, в інші дні - не мала чіткої залежності від потужності дози. Відновлювався вміст ДНК набагато швидше, ніж РНК: через 30 діб він на 5% перевищував контроль, а вміст РНК був нижчий від контролю на 10,5%. Через 8 та 15 діб вміст нуклеїнових кислот в тимусі опромінених щурів був тим нижчим, чим нижчою була потужність дози.

Вміст РНК в тимусі тварин, опромінених у дозі 9,0 Гр, дуже різко спадав і досягав мінімальних величин значно раніше, ніж у попередніх групах: через 1 - 4 доби. В наступні дні вміст нуклеїнової кислоти збільшувався дуже швидко, досягаючи максимуму в тимусі тварин, опромінених за найвищої інтенсивності дози, через 4 доби, в інших групах – через 6 діб. У тварин, опромінених за найвищої потужності, швидкість зміни вмісту РНК різко зростала в перші 12 год. (рис. 1в); через 1-у добу залишалася на низькому рівні у всіх групах, окрім тварин, опромінених за потужності 0,1 Гр/хв. Через 4 доби швидкість збільшення вмісту РНК пропорційно залежала від потужності дози, в інші дні - не мала чіткої залежності від потужності дози. Найшвидше відновлювався вміст РНК у щурів, опромінених за найвищої потужності дози, і найповільніше – за найнижчої потужності дози.

Вміст ДНК в тимусі тварин, опромінених у дозі 9,0 Гр, дуже різко знижувався і досягав мінімальних величин через 1-4 доби. Швидкість, з якою знижувався вміст ДНК у тимусі в перші 12 год. після впливу радіації (рис. 2в) пропорційно залежала від потужності дози, окрім тварин, опромінених за найнижчої потужності. Через одну добу швидкість зміни вмісту ДНК у тимусі залишалася на одному рівні у двох групах: у тварин, опромінених за потужності 0,01 Гр/хв., швидкість зміни вмісту ДНК зростає, а у тварин, опромінених за потужності 1,0 Гр/хв., швидкість зміни вмісту ДНК різко знизилася. Найшвидше відновлювався вміст нуклеїнової кислоти у тварин, опромінених за потужності дози 1,0 Гр/хв., найповільніше – за потужності дози 0,001 Гр/хв. Через 4 доби швидкість збільшення вмісту ДНК пропорційно залежала від потужності дози, в інші дні – не мала чіткої залежності від потужності дози.

Аналіз отриманих даних показав, що вміст РНК залежить як від дози, так і від її потужності. Максимальні зміни РНК в тимусі тварин, опромінених в дозах 1,0 та 5,0 Гр, припадають на одні й ті ж терміни, а у тварин, опромінених у дозі 9,0 Гр, час максимальних змін РНК в тимусі є коротшим, а залежність від потужності така ж сама: зменшення інтенсивності випромінювання призводить до зростання часу досягнення

екстремуму, окрім опромінення за потужностей 0,1 та 0,01 Гр/хв. Максимально відновлювався вміст РНК у тварин, опромінених за найнижчої дози та найвищої її потужності (1,0 Гр/хв.) і мінімально відновлювався вміст РНК в тимусі тварин, опромінених за найвищої дози (9,0 Гр) та найнижчої її потужності (0,001 Гр/хв.).

Вміст ДНК неоднозначно залежав як від дози, так і від її потужності: після опромінення тварин у дозі 9,0 Гр за низьких потужностей випромінювання (0,001 та 0,01 Гр/хв.) вміст ДНК в тимусі був вищим, ніж у тварин, опромінених у дозі 5,0 Гр за потужностей 0,1 та 1,0 Гр/хв. Вміст ДНК не залежав від потужностей доз після опромінення тварин в дозах 5,0 та 9,0 Гр за потужності доз 1,0 та 0,1 Гр/хв. Максимальні зміни ДНК в тимусі тварин, опромінених в дозах 1,0 та 5,0 Гр в інтервалі інтенсивностей 1,0-0,001 Гр/хв., припадали на одні й ті ж терміни, а у тварин, опромінених у дозі 9,0 Гр, час максимальних змін ДНК в тимусі був коротшим, а залежність від потужності така ж сама: зменшення інтенсивності випромінювання призводило до зростання часу досягнення екстремуму, окрім опромінення за потужностей 0,1 та 0,01 Гр/хв. Максимально відновлювався вміст ДНК в тимусі тварин, опромінених за найнижчої дози (1,0 Гр) та найвищої її потужності (1,0 Гр/хв.) і мінімально відновлювався вміст ДНК в тимусі тварин, опромінених за найвищої дози (9,0 Гр) та найнижчої її потужності (0,001 Гр/хв.).

Чим вищою була потужність дози, тим більшим за величиною було як зниження, так і відновлення вмісту нуклеїнових кислот в тимусі. Чим вищою була доза, тим швидше знижувався вміст нуклеїнових кислот: у тварин, опромінених у дозі 9,0 Гр за потужності 1,0 Гр/хв. – через 1-у добу, в інших групах – через 2 доби; у тварин, опромінених у дозах 1,0 і 5,0 Гр за потужності 1,0 Гр/хв. – через 2 доби, за інших інтенсивностей – через 4-6 діб. З 8-ї до 30-ї доби зміни вмісту нуклеїнових кислот у всіх групах тварин були синхронними.

Висновки

1. Швидкість зниження і відновлення вмісту нуклеїнових кислот у тимусі опромінених тварин була тим більшою, чим вищою була доза та її інтенсивність.
2. Час максимальних змін вмісту нуклеїнових кислот у тимусі опромінених тварин був тим коротшим, чим вищою була доза та її інтенсивність.

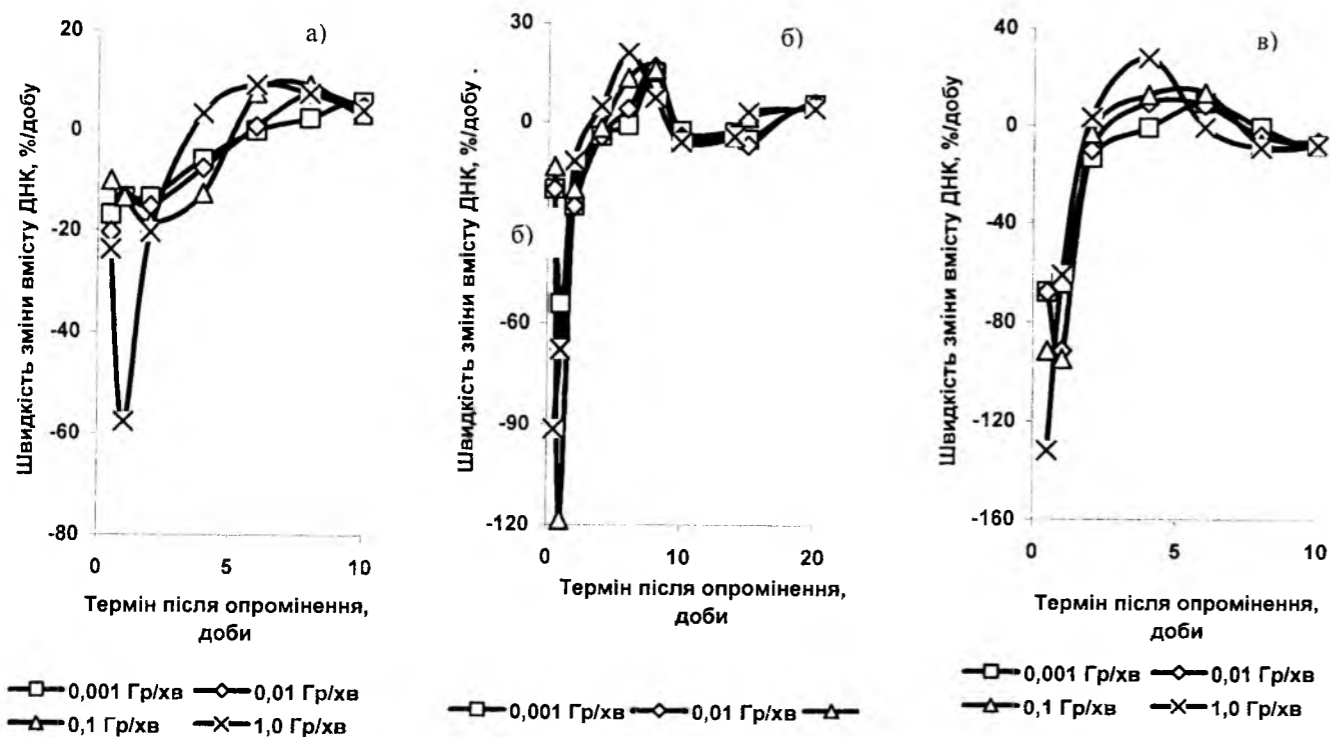


Рис. 2. Швидкість зміни вмісту ДНК у тимусі після опромінення щурів у дозах 1,0 (а), 5,0 (б) та 9,0 (в) Гр за різних потужностей дози (% від контролю /добу)

Література

1. Обмен нуклеиновых кислот в радиочувствительных тканях крыс при однократном воздействии окиси трития и в отдаленные сроки после него / В.Б. Шорохова, В.С. Ревина, В.А. Турдакова, Г.С. Мушкачева // Радиобиология. - 1979. - Т. 19, Вып. 3. - С. 323-329.
2. Пострадиационные изменения структуры плазматических мембран тимоцитов и лимфоцитов при фракционированном облучении крыс / Ю.И. Губский, В.И. Древаль, Н.А. Митряева и др. // Радиационная биология. Радиоэкология. - 1994. - Т. 34, Вып.6. - С.763-768.
3. Евтушенко В.И., Хансон К.П. Разделение популяций тимоцитов крысы в градиенте фикола-пака. IV. Генетическая сложность клеточной РНК субфракций тимоцитов // Цитология. - 1984. - т.26, № 6. - С. 719-723.
4. Ярилин А.А., Полушкина Э.Ф. Радиационное поражение и восстановление Т-клеток мышей. 3. Функциональные аспекты поражения облучением и восстановление Т- и В-лимфоцитов // Радиобиология. - 1982. - т.22, вып. 2. - С. 220-225.
5. Wyllie A.M., Morris R.G., Smith A.L., Dunlop D. Chromatin cleavage in apoptosis: association with condensed chromatin in morphology and dependence on macromolecular synthesis // J. Pathol. - 1984. - N 142. - P. 67-77.
6. Трудолюбова М.Г. Количественное определение РНК и ДНК в субклеточных фракциях клеток животных // Современные методы в биохимии / Под ред. В.И. Ореховича. - М.: Медицина, 1977. - С. 313-316.
7. Петрина Л.Г. Зміни вмісту РНК та ДНК у тимусі за різних режимів γ -опромінення тварин // Науковий вісник Львівської державної академії ветеринарної медицини ім. С.З. Гжицького. - 2002. - Т. 4, № 2. - Ч. 2. - С. 83-92.

Петрина Л. – асистент кафедри Івано-Франківського медичного університету.

ТРИБОХІМІЯ

УДК 621.892.(082)

Н.І. Луцишин, Г.О. Сіренко

Антифрикційні властивості металічних поверхонь при мащенні перфторполіетерами, загущених твердими мікрочастинками комплексів металів

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Розглянуто методи визначення протизношувальних та протизадирних властивостей мастильних композицій на основі перфторполіетерів, загущених комплексами металів при контакті поверхонь твердих тіл.

Ключові слова: комплекси металів, антифрикційність, мастильна плівка, металічна поверхня.

N.I. Lutsyshyn, H.A. Sirenko

Antifriction Properties of Metallic Surfaces at Painting of Perfluoropolyethers, Complexes of Metals Inter by Hard Microparticles

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

The methods of determination of antifriction properties of lubricating compositions are considered on the basis of perfluoropolyethers metals inter by complexes at the contact of surfaces of solids.

Key words: complexes of metals, antifriction, oily film, metal surfaces.

Стаття постуила до редакції 06.02.2008; прийнята до друку 10.03.2008.

Вступ

Важливими компонентами мастильних матеріалів, які забезпечують трибохімічні процеси на поверхні сталі, є тверді загущуючі речовини. Для покращення властивостей мастил їх вводять до 5-10 % [1].

Загусники істотно покращують характеристики мастильних матеріалів: антиокислювальну стабільність, термостійкість, захисні та антифрикційні властивості, адгезію до металів, колоїдну стабільність тощо [1]. Традиційно в якості таких загущувачів застосовують компоненти тонкодисперсних твердих речовин [2,3]. Відомі мастильні матеріали на основі фторорганічних сполук, що загущені: металевими і безметалевими фталоціаніновими комплексами [3-5]. Такі мастильні матеріали характеризуються високими значеннями границі міцності і механічної стабільності при дії високих

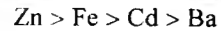
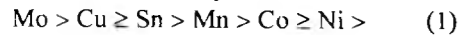
температур, а також володіють хорошою адгезією до металічних поверхонь, мають високу навантажувальну здатність та працюють в окиснювальній атмосфері [3-5].

Дисперсійне середовище – перфторполіетери (ПФПЕ), що використовуються для створення таких пластичних мастил, знаходять все ширше застосування [6], оскільки володіють термічною і хімічною стабільністю, не горючі, не утворюють твердих залишків у результаті термічних і термоокисних процесів [2] та характеризуються високими антифрикційними властивостями [3-5].

За даними [7-9] дослідження спрямовані на створення наукових основ підбору поліфункціональних присадок (загущувачів) на основі комплексів металів естерів пентаеритриту загальної формули $[CuL_2]$. У вищезгаданих роботах доводиться, що на протизношувальні властивості матеріалу впливають такі характеристики хелатних металокомплексів:

природа центрального атома при його лігандному оточенні, природа хелатного вузла, просторова будова і електронні властивості замісників у ліганді, природа і ступінь окиснення центрального атома [9].

Для комплексів металів з однаковим лігандним оточенням, але різною природою центрального атома, протизношувальна ефективність змінюється у такій послідовності:



У роботах [7,9] доведено, що залежність ефективності таких присадок від ступеня окиснення центрального атома виявляється в тому, що, чим вищий ступінь окиснення, тим вища протизносна ефективність металокомплексу. Очевидно, чим вищий дефіцит електронів біля центрального атома, тим легше він координується (хемосорбується) на ювенільній поверхні тертя пари метал-метал, створюючи захисну від зношування плівку [9].

Протизношувальні властивості комплексів великою мірою також залежать від природи координаційного вузла, а саме вмісту іонів сульфуру, селену і нітрогену у складі координаційної сфери.

Ефективними протизношувальними присадками комплексних сполук є такі, які мають мінімально плоский хелатний вузол ($\alpha \rightarrow 0$). Згідно даних [9], протизносна ефективність хелатних металокомплексів суттєво залежить від стеричних властивостей і електронної природи замісників: чим менші стеричні утруднення (просторовий об'єм), що охарактеризовані відомими стеричними константами Чартона V_R , і чим більші електроакцепторні властивості замісників, що охарактеризовані відомими константами Гаммета σ [8], тим вища їх ефективність.

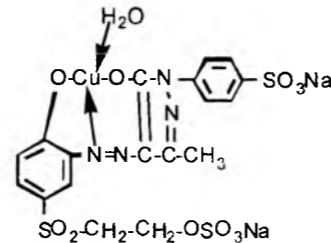
Оскільки фталоціаніни є представниками органічних пігментів класу металокомплексів, то природно припустити, що інші представники цього класу теж можна використати в якості твердих наповнювачів пластичних мастил.

Завдання дослідження полягало в тому, щоби перевірити ефективність впливу органічних пігментів класу металокомплексів (активного жовтого світлостійкого 2ЧТ, барвалану чорного М, аніонного коричневого 5⁴3^М) у порівнянні з відомими фталоціаніновими комплексами як твердими загусниками пластичних мастил на основі ПФПЕ на протизношувальні властивості сталі на чотирикульовій машині тертя (ЧКТМ).

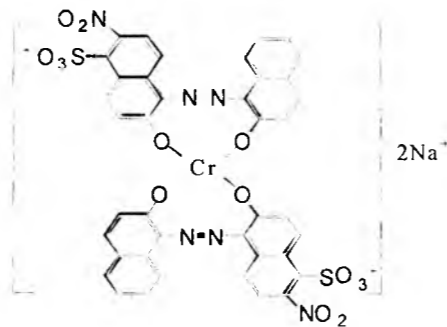
I. Експериментальна частина

У дослідженнях в якості базової оливи використали ПФПЕ вузької фракції марки ПЕФ-130/110 з густиною 1890 кг/м³, кінематичною

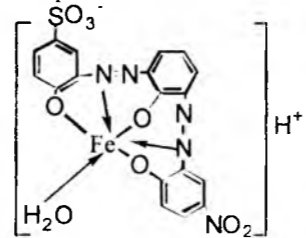
I Активний жовтий світлостійкий 2ЧТ



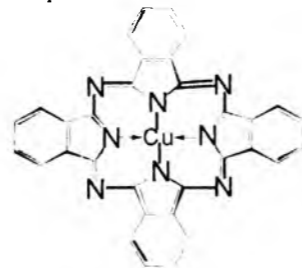
II Барвалан чорний М



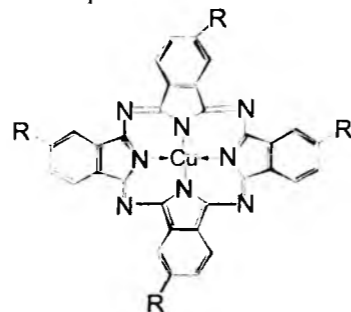
III Аніонний коричневий 5⁴3^М



IV Блакитний фтало-ціаніновий пігмент



V Активний яскраво-блакитний 5⁴3^Ш



Таблиця 1

Основні характеристики комплексів металів

№	Центральний атом	Наявність замісників	Вміст O, S, N, %	Кут, α , °
I	Cu ²⁺	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OSO ₃ Na -SO ₃ Na	50	40
II	Cr ³⁺	-SO ₃ Na, -NO ₂	37,5	40
III	Fe ³⁺	-SO ₃ ⁻ , -NO ₂	48	80
IV	Cu ²⁺	-	19,5	0
V	Cu ²⁺	R: -SO ₃ H, -SO ₂ NHR ₃ , -NO ₂	37	80

в'язкістю при 293 К 40-70 сСт, ступенем полімеризації 10-20 та температурою кипіння $t_{\text{кип}} = 110-130^{\circ}\text{C}$ при 1 мм рт.ст. ПФПЕ мав лінійну структуру з розгалуженнями кінцевих груп із загальною формулою $R-(C_3F_6O)_p-R'$, де R' , R - CF_3 , $-CF(CF_3)_2$. Вибір ПФПЕ вузької фракції обумовлений варіюванням $t_{\text{кип}}$ а, отже, і молекулярної маси у вузьких межах, що відповідало би більш точному визначенню критичного навантаження на одну кульку [10-12], і тим самим сприяло би зменшенню похибки експерименту. Об'єкти дослідження: комплекси металів, відмінні від комплексів в роботах [7-9], ПЕФ-130/110 та пластичні мастила на основі ПЕФ-130/110, що загущені органічними пігментами (I-V) які відрізнялися хімічним складом і характеристиками (табл.1), де α - кут хелатного вузла:

Протизношувальні властивості пластичних мастил досліджували на ЧКМТ типу ХТІ-72 [10-12]: кульки зі сталі ШХ-15 (HRC 60-62) діаметром 12,7 мм при числі обертів верхньої кульки 1470 за хвилину. Протизношувальні властивості визначали за діаметром плями зносу за 5 хв. випробувань при осьовому навантаженні на три кульки (p) в теоретичній точці контакту при нормальному навантаженні на одну кульку (p_1) $p_1 = 123-920$ Н, а протизадірні властивості визначали за 5 хв. при різкому зростанні діаметра плями зносу сталі, що відповідало $p_1 = 940-1022$ Н.

II. Результати та обговорення

Були підібрані металокомплекси, які відрізнялися наступними характеристиками комплексних сполук як: природою і просторовою будовою центрального атома, хелатного вузла,

електронними властивостями замісників у ліганді, природою і ступенем окиснення центрального атома.

Для оптимізації вмісту наповнювача в пластичному мастилі на основі ПФПЕ були проведені дослідження протизношувальних властивостей дисперсійного середовища та пластичного мастила ПЕФ-130/110 + активний яскраво-блакитний 5⁴3^Ш. Для експерименту були створені мастила з вмістом наповнювача від 20 до 48% (мінімальний і максимальний вміст), при якому створюється пластичне мастило без розділу фаз. Результати досліджень показали, що високий вміст наповнювача (48%) дає протизношний ефект лише при низьких навантаженнях, а саме $p_1 < 280$ Н ($d_1 < 0,68$ мм), а при більш високих навантаженнях спостерігається високий знос сталі ШХ-15 ($p_1 > 650$ Н, $d_1 > 1,8$ мм).

Пластичне мастило, в якому вміст наповнювача складає 20% виявляє ефективність при $p_1 = 280-750$ Н, що в 1,1-1,4 рази краще, ніж дисперсійне середовище, і в 1-1,3 рази, ніж при введенні 48% пігменту в пластичне мастило такого ж складу (рис. 1). Тому подальші дослідження проводили з пластичними мастилами на основі металокомплексів із вмістом загусника 20%.

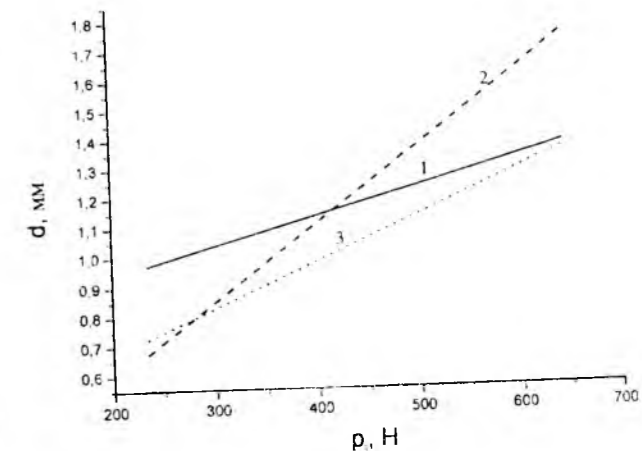


Рис. 1. Залежність діаметра плями зносу (d) сталі ШХ-15 від навантаження на одну кульку (p_1) в середовищі мастильних матеріалів на основі ПФПЕ: 1 - ПЕФ-130/110; 2 - ПЕФ-130/110 + активний яскраво-блакитний 5⁴3^Ш (48%); 3 - ПЕФ-130/110 + активний яскраво-блакитний 5⁴3^Ш (20%).

Для з'ясування впливу органічних пігментів класу металокомплексів як загусників пластичних мастил на основі ПФПЕ марки ПЕФ-130/110, у тому числі і мідних фталоціанінових комплексів для порівняння, дослідили антифрикційні властивості мастил на ЧКМТ. Результати

досліджень приведені в табл. 2 та на рис. 2.

За результатами досліджень (табл. 2, рис. 2) можна стверджувати, що створені пластичні мастила на основі перфторполіетерів марки ПЕФ-130/110 та загусників – органічних пігментів класу металокомплексів – зменшують зношуваність металічних поверхонь в порівнянні з індивідуальним ПЕФ-130/110.

Таблиця 2

Антифрикційні властивості мастильних композицій на основі ПФПЕ

Мастильна композиція (ПФПЕ + пігмент)	Діаметр плями зносу сталі ШХ-15, мм при осьовому навантаженні (р), Н					
	300	573	1080	2300	2400	2500
ПЕФ-130/110	0,80	0,97	1,24	2,50	3,50	3,60
ПЕФ-130/110 + I	0,35	0,48	1,05	1,29	1,89	3,50
ПЕФ-130/110 + II	0,43	0,60	1,01	1,12	1,65	3,01
ПЕФ-130/110 + III	0,36	0,55	1,11	1,40	2,00	3,40
ПЕФ-130/110 + IV	-	0,32	1,36	1,44	2,50	3,50
ПЕФ-130/110 + V	0,45	0,73	0,93	1,21	1,48	3,10

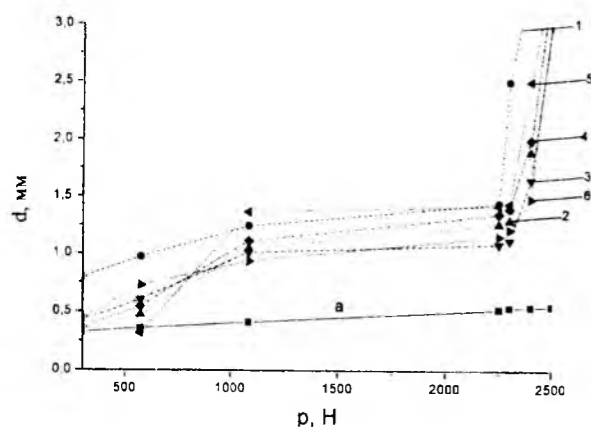


Рис. 2. Залежність плями зносу (d) сталі ШХ-15 від осьового навантаження (р) в середовищі мастильних матеріалів: 1 – ПЕФ-130/110 (●); 2 – ПЕФ-130/110 + I (▲); 3 – ПЕФ-130/110 + II (▼); 4 – ПЕФ-130/110 + III (◆); 5 – ПЕФ-130/110 + IV (◄); 6 – ПЕФ-130/110 + V (►), а – лінія діаметрів пружної деформації за Герцем.

Практично всі загусувачі, які входять до складу пластичних мастил, зменшують зношення сталі ШХ-15 порівняно з дисперсійним середовищем – ПЕФ-130/110 при низьких навантаженнях (234 Н на 1 кульку) в 1,3-3,1 рази і при високих навантаженнях (981 і 1022 Н на 1 кульку) в 1,1-2,4 рази (табл. 2), при цьому критичне навантаження заїдання становить $p_{кр} = 2300-2400$ Н ($p_{кр} = 940-981$ Н).

За результатами експерименту ефективність впливу органічних металокомплексів при низьких навантаженнях на антифрикційні властивості проявляються за такою послідовністю за середніми значеннями двох стовпців (при осьових навантаженнях 300 і 573 Н):

$$IV > I > III > II > V$$

Отже, найкращі властивості на ЧКМТ проявив блакитний фталоціаніновий пігмент. У порівнянні з іншими комплексними сполуками характеристики блакитного фталоціанінового пігменту не є високі (ступінь окиснення центрального атома 3⁺, електроноакцепторні замісників відсутні, вміст S, O, N – 19,5%), окрім плоского хелатного вузла.

Отже, за результатами аналізу експериментальних даних рис. 2 та табл. 2 можна стверджувати, що найістотніший вплив – зниження зносу сталі при низьких навантаженнях – проявляє: при осьових навантаженнях 300 і 573 Н:

кут хелатного вузла > наявність в ліганді атомів S, O, N > вміст електроакцепторних груп > ступінь окиснення центрального атома.

Стосовно пігментів I, II, III в композиції з ПЕФ-130/110 займають проміжне положення у зносостійкості металічних поверхонь як при великих навантаженнях, так і при малих у порівнянні з двома іншими металокомплексами, а саме: діаметр плями зносу сталі ШХ-15 при використанні пластичного мастила, в якості загусника якого взятий пігмент I, становить 0,48 мм при нормальному навантаженні на одну кульку в теоретичній точці контакту 234 Н, що у 2 рази, II – 0,60 мм, що в 1,6 рази, III – 0,55 мм, що в 1,8 рази покращує зносостійкість в порівнянні з базовим ПЕФ-130/110. I, відповідно, при осьовому навантаженні на 1 кульку в теоретичній точці контакту 981 Н діаметр плями зносу при використанні пігментів I складає 1,89 мм, що на 46 % або в 1,85 рази, II – 1,65 мм, що на 52,9 % або в 2,12 рази, III – 2 мм, що на 42,9 % або 1,75 рази, IV – 2,5 мм, що на 28,6 %, або в 1,4 рази, V – 1,48 мм, що на 57,7 % або 2,36 рази покращує зносостійкість в порівнянні з базовим мастилом.

Отже, як бачимо при високих навантаженнях (за результатами середніх по двох колонках при осьових навантаженнях 1080 і 2300 Н) ефективність металокомплексів на протизносні властивості має дещо іншу послідовність, ніж при низьких навантаженнях:

$$V > II > I > III > IV$$

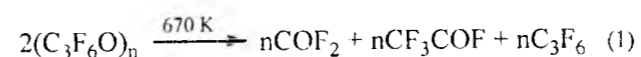
В результаті досліджень структури комплексних сполук, можна стверджувати, що активний яскраво-блакитний 5“3” Ш проявляє найвищі протизносні властивості за рахунок найкращих параметрів структури, а саме високого ступеня окиснення комплексоутворювача, високого вмісту електроноакцепторних замісників, та вищого за середній вмісту іонів сульфуру, кисню та нітрогену (37 %).

Практично однакові параметри у барвалану чорного М та активного яскраво-блакитного 5“3” Ш, і в результаті досліджень на протизносні властивості їх діаметр плями зносу практично однаковий як при високих, так і при низьких навантаженнях (табл. 2). Проте, як видно з рис. 2 і табл. 2, блакитний фталоціаніновий пігмент при збільшенні навантаження приводить до різкого зростання протизносних властивостей мастильної композиції і займає останнє положення відносно базового мастила. Це пояснюється тим, що за параметрами комплексних сполук цей пігмент має одним з найгірших фізико-хімічних характеристик (окрім кута хелатного вузла) в ряду досліджених комплексів, що і відбивається на антифрикційних властивостях.

У результаті експерименту ефективність комплексних сполук при дослідженні на протизносні властивості при високих навантаженнях параметри змінюються за такою послідовністю (1080 і 2300 Н):

ступінь окиснення центрального атома > вміст електроакцепторних груп > наявність в ліганді атомів S, O, N > кут хелатного вузла.

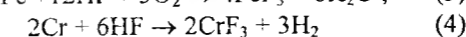
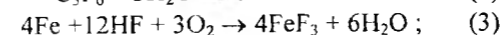
Такі результати пояснюються хемотрибологічними процесами, що протікають у контакті сталь-сталь, а саме тим фактом, що при температурах вище 673 К. які досягні в точках



контакту сталь ШХ-15-сталь ШХ-15, ПФПЕ розкладається з виділенням газових продуктів, одним із яких є гексафторпропілен [13]:

При контакті з металевими поверхнями, такими як Ti, Fe, Mg, Cu, Al, Ag термоокислювальний розклад ПФПЕ знижується до 533 К, а Ni, Co до 643 К [13].

Високі протизношувальні і протизадірні властивості ПФПЕ пояснюються саме утворенням гексафторпропілену при терті в зоні контакту при термоокислювальній деструкції ПФПЕ, який, гідролізуючись до фтористоводневої кислоти, утворює на поверхні металічних поверхонь відповідну плівку із фториду металу, яка зменшує зношування і заїдання поверхонь, за схемами реакцій:



При використанні органічних пігментів (I-V),

можна стверджувати, що катіони, які містяться в металокомплексах Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} і які утворюють структуру безпосередньо з ПФПЕ в процесі тертя, будуть каталізувати процеси утворення плівки фторидів цих металів значно швидше, ніж плівки з фторидів заліза і хрому з базової сталі ШХ-15. Ця плівка зменшує зношування, при цьому досягається менші контактні температури. Стосовно протизадірних властивостей, то осьове навантаження, при якому виникає задір базового мастила ПЕФ-130/110, становить 2300 Н, тоді як загущеного базового мастила III, IV комплексами виникає вже при 2400 Н, а загущеного I, II і V при 2500 Н. Отже, активний яскраво-блакитний 5“3”Ш і барвалан чорний М є найкращими протизадірними присадками в пластичних мастилах на основі перфторполіетерів при надвисоких критичних осьових навантаженнях (2300-2400 Н).

Таким чином, на поверхні сталі формується тришарова мастильна плівка з фторидів міді, хрому і заліза з органічних пігментів, фторидів заліза і хрому зі сталі ШХ-15 та безпосередньо шару із ПФПЕ (рис. 2, $p = 300 \div 1080$ Н). Перша плівка яка утворюється найшвидше з катіонів металокомплексу перешкоджає зносу при малих, а тришарова плівка – при високих навантаженнях [14]. Отже, можна стверджувати, що зношуваність металічних деталей буде залежати від швидкості утворення плівки із фториду металу для ПФПЕ, а її міцність буде залежати від товщини шару (шарів), та адгезії даної плівки до сталі.

Отже, органічні пігменти класу металокомплексів мають позитивний вплив як наповнювачі пластичних мастил на базові оливи – перфторполіетери з оптимальним вмістом 20 %, що підтверджено при випробуваннях на протизношувальні властивості на ЧКМТ. При використанні пігментів активного жовтого світлостійкого 2ЧТ, барвалану чорного М, аніонного коричневого 5“3”М, активного яскраво-блакитного 5“3”Ш та блакитного фталоціанінового пігменту як добавок до рідких олив можна стверджувати, що вони покращують антифрикційні властивості металічних поверхонь сталі ШХ-15 в 1,3-3,1 рази при нормальному навантаженні на 1 кульку $p_i = 234$ Н і в 1,1-1,3 рази при $p_i = 981$ Н.

Висновки

1. Створені нові пластичні мастильні матеріали. де в якості загусувачів використані мікрочастинки органічних пігментів, при машинні яких зносостійкість суміжних поверхонь сталі ШХ-15 покращуються відносно базової оливи ПЕФ-130/110. При використанні мікрочастинок пігментів як добавок до рідких олив можна

стверджувати, що вони покращують протизношувальні властивості пари тертя сталь-сталь в 1,3-3,1 рази при нормальному навантаженні на 1 кульку $p_1 = 234 \text{ Н}$ і в 1,1-1,3 рази при $p_1 = 981 \text{ Н}$.

2. Найістотніший вплив при низьких навантаженнях на протизносні властивості мастил проявляють такі характеристики комплексів металів: кут хелатного вузла > наявність в ліганді

атомів S, O, N > вміст електроакцепторних груп > ступінь окиснення центрального атома

3. Комплекси металів активного яскраво-блакитного 5⁺Ш і барвалану чорного М є найкращими протизадирними присадками в пластичних мастилах на основі перфторполієтерів при надвисоких критичних осьових навантаженнях (2300-2400 Н).

Література

1. Синицын В.В. Подбор и применение пластичных смазок. – М.: Химия, 1969. - 376 с.
2. Зарубежные пластические смазки, стойкие к агрессивным средам / В.Г. Мельников, М.Б. Бакалейников, Т.В. Попкова, Р.Г. Платонова // Химия и технология топлив и масел. - 1991. - № 9. - С. 38-39.
3. Зарубежные высокотемпературные пластические смазки на основе перфторполиэфиров / В.Г. Мельников, Т.В. Попкова, М.Б. Бакалейников и др. // Химия и технология топлив и масел. - 1991. - № 11. - С. 34-37.
4. Новые высокотемпературные смазки на основе перфторполиэфиров и их работоспособность в подшипниках качения 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.
5. Пат. 3432432 (США). МКИ G 05 В 08 D.S. Pefluoropolyether greases thickened with metal – free phthalocyanine, John Dreher (США), 1967.
6. Луцишин Н.І. Перфторполієфіри – мастильні матеріали, що застосовуються в жорстких умовах тертя // Вісник Прикарпатського університету. Сер. Хімія. – 2004. – вип. 4. - С. 101-133.
7. Москаленко О.В. Органодитіофосфати металів: протизношувальні та біологічні властивості: Автореферат дис.... канд. хім. наук: 02.00.13. - К.: ІБОНХ НАНУ, 2000. - 20 с.
8. Ковтун Г.А. и др. Металосодержащие антиоксиданты к нефтепродуктам. – М.: Химия, 1978. - 50 с.
9. Ковтун Г.О., Суховеев В.В. Протизношувальні властивості комплексів металів: зв'язок будови з ефективністю // Укр. хімічний журнал. - 2000. – т.66, № 9. - С. 22-26.
10. Гриневич Р.В., Цасюк В.В., Смирнов А.С. Специализированные машины трения // Сб. «Применение синтетических материалов. – Кишинева: Картия Молдованяскэ, 1975. - С. 33-36.
11. Сиренко Г.А., Смирнов А.С. Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения // Вопросы трения, износа и смазки. - Новочерк. Политехн. Ин-т, 1969. - С. 38-42.
12. Сиренко Г.О., Кузишин О.В. Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки мастильних матеріалів: залежність товщини плівок мінеральних олів від навантаження і температури // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – т. 7, № 3. - С. 593-600.
13. Перфторполиэфиры как основа смазочных материалов / В.Г. Мельников, Т.В. Попкова, Л.Б. Капустина, М.В. Диброва // Химия и технология топлив и масел. - 1990. - № 4. - С. 36-38.
14. Сиренко Г.О., Луцишин Н.І. Ефективність впливу органічних пігментів як загусників в пластичних мастилах на основі перфторполієфірів // Проблеми трибології. - 2004. - № 4. - С. 118-122.

Луцишин Н.І. – асистент кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Сиренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 621.892.8:061.3

О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко

Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки мастильних матеріалів

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
буль. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Приведені розрахунки товщини мастильних плівок чотирьох мінеральних олів – вазелінової (медичної), індустриальної-20, компресорної-12М, авіаційної МС-20 – та залежності їх від температури і навантаження

Ключові слова: граничне тертя, гідродинамічний ефект, наноплівка, в'язкість, мастильний шар, кульовий контакт, температура.

O.V. Kuzyshyn, H.A. Sirenko

Wearability of Solids When the Nanofilms of Lubrication Materials on Their Surfaces are Given

*'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

Estimations of lubricating layer thickness of mineral oils – aviation MC-20, compressor-12M, industrial-20, Vaseline (medicine) – and dependence films thickness of mineral oils on loading and temperature are given.

Key words: boundary friction, hydrodynamic effect, nanofilm, viscosity, lubrication layer, temperature.

Стаття поступила до редакції 15.03.2008р.; прийнята до друку 31.03.2008р.

Вступ

У роботі [1] в формули для визначення критеріїв гідродинамічних ефектів при терті твердих тіл і наявності на їх поверхнях плівок мастильних матеріалів введено коефіцієнт стисливості рідин і врахована багатопараметрична залежність в'язкості, п'єзокоефіцієнту в'язкості та коефіцієнту стисливості від тиску, температури, вихідної в'язкості при нормальних умовах та швидкості руху суміжних поверхонь.

Знайдено [1] вираз для розрахунку товщини мастильних плівок через критерій гідродинамічних ефектів і за допомогою формул контактно-гідродинамічної теорії доведено, що обидва методи розрахунку збігаються в межах 2,35-9,66%. На прикладі контакту термостійкого полімеру ароматичного поліаміду зі сталлю при 1-10% обмеженому машенню мінеральною оливою показано, що мастильні плівки на суміжних поверхнях мають нанорозміри.

Доведено [1], що в контактній сфері-площина

при змінному високому навантаженні і обмеженому машенні мастильна наноплівка знаходиться у перехідному режимі від граничного тертя до пружно-гідродинамічного. При певних умовах (низька температура, високий тиск тощо) мастильні наноплівки знаходяться у квазітвердому стані.

Мета даної роботи полягала в тому, щоб за результатами випробувань мінеральних олів за схемою чотирикульового металічного контакту, використовуючи [1], знайти залежність товщини мастильної плівки від температури і навантаження.

I. Експериментальна частина

Висока чутливість точкового контакту до процесів, що виникають і супроводжують тертя та зношування твердих тіл [2], спонукали вибрати для дослідження схему контакту «куля-куля» (рис.1), який реалізується в чотирикульовій

машині тертя (ЧКМТ) [2, 4].

Чотири кульки для вальниць діаметром 12,7 мм зі сталі ШХ-15 (HRC 60-65), були складені у піраміду (рис.1). Три долішні кульки були поміщені у під'ятник і закріплені притисним кільцем. Горішня кулька жорстко була зафіксована у спеціальному патроні на кінціві прямовисного валу [2, 4].

Геометрія тетраедра (рис.1) визначає значення лінійної швидкості у зоні контакту v і величину нормальної складової N_i в теоретичній точці контакту осьової сили N на 3 кульки [3]:

$$v = \frac{d \cdot \omega}{2} \cdot \sin \alpha [M/c], \quad (1)$$

$$N_i = \frac{N}{3 \cos \alpha} = 0,4086[N], \quad (2)$$

де $d=12,7 \cdot 10^{-3}[m]$ – діаметр кульок; $\omega=2\pi n$ – кутова швидкість обертання горішньої кульки, c^{-1} (n – число обертів цієї кульки за секунду; частота обертання f); $\alpha=35^\circ 20'$ – кут між висотою і ребром правильного тетраедра (кут в основі піраміди з чотирьох кульок) (рис.1).

Випробування на навантажувальну здатність плівок мастильних олів проводили при 1140 обертів за хвилину горішньої кульки ($f=19c^{-1}$), що відповідало лінійній швидкості у зоні контакту $v=0,4384$ м/с.

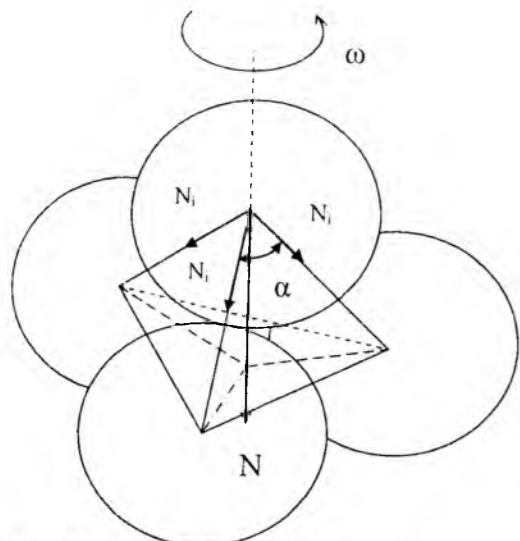


Рис. 1. Схема чотирикульового контакту.

При визначенні навантаження заїдання – критичного навантаження $N_{кр}$, при якому спостерігається підвищений знос сталі, навантаження N змінювали ступенями від 100-200 Н до $N_{кр}$, а в ділянці $N_{кр}$ – через 10-25 Н. Кожний дослід тривав 1 хв. і проводився окремо з новою порцією мастила. ЧКМТ була обладнана тензометричним пристроєм і потенціометром КСП-4, що дозволяло перехід до $N_{кр}$ фіксувати за різким зростанням моменту тертя (коефіцієнта тертя). Температура мастильної оливи визначали за $\sim 2,5$ мм від зони контакту, яка в момент задиру

становила $90 \pm 5^\circ C$.

Початковий p_0 та у кінці випробування p_k тиски у зоні контакту, що витримувала мастильна плівка, розраховували за [5]:

$$p_0 = \frac{N_i}{\frac{\pi d_r^2}{4}}; \quad (3)$$

$$p_k = \frac{N_i}{\frac{\pi d_i^2}{4}}; \quad (4)$$

де d_i – діаметр плями зношування для однієї кульки; d_r – діаметр плями пружної деформації за Герцем, розрахований за формулою [5], для однієї кульки:

$$d_r = 1,76 \sqrt[3]{\frac{N_i \cdot d}{E}} = 0,040948 \sqrt[3]{N} [mm],$$

де $E=206010 [H/mm^2]$ – модуль пружності Юнга сталі ШХ-15, N_i, N в [Н], d в [мм].

Знос сталі визначали за d_z [мм], $\Delta d=(d_z - d_r)$ [мм] та безрозмірним показником зносу J_4 за 60 с випробувань на навантажувальну здатність:

$$J_4 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{d_{zi} - d_{ri}}{d_{ri}} \right)^2}; \quad (5)$$

де d_{ri}, d_{ri} брали від $N=200$ Н до $N_{кр}$, через $N_i=100$ Н плюс $d_{zкр}$ і $d_{rкр}$ при $N_{кр}$; $d_{кр}$ – діаметри плями зносу або пружної деформації при $N_{кр}$.

Оцінку протизношувальних властивостей мастильних плівок здійснювали також за діаметром плями зносу при $N=200$ Н ($N_i=82$ Н) за 60 с випробувань на навантажувальну здатність та діаметром плями зносу при $N=200$ Н ($N_i=82$ Н) за 4 год. випробувань при 1470 обертів горішньої кульки за хвилину ($f=24,5c^{-1}$), що відповідало лінійній швидкості у зоні контакту $v=0,5653$ м/с, при цьому температура за ~ 3 мм від зони контакту, що визначена термопарою ХК і вторинним приладом – потенціометром КСП-4, становила $45 \pm 5^\circ C$ в межах 0,5-4 год. випробувань різних мастильних олів. Для оцінки гідродинамічних ефектів використали критерій Ланкастера [1,6,7]:

$$S_{h0} = \frac{\eta_{0t} v (d_r)^3}{N_i} = \frac{v_{0t} \rho_t v (d_r)^3}{N_i} [M^2]; \quad (6)$$

$$S_{ht} = \frac{\eta_t v (d_z)^3}{N_i} = \frac{v_t \rho_t v (d_z)^3}{N_i} [M^2]; \quad (7)$$

де η_{0t}, v_{0t} – динамічна і кінематична в'язкість мастильної рідини при нормальному тиску і температурі t в герцівському контакті (при прикладанні навантаження і часі $\tau_0=0$); η_t, v_t – теж саме в кінці зношування; ρ_t – густина мастильної рідини при нормальному тиску і температурі t .

Використовуючи співвідношення [8], запишемо:

$$d_{кр.} = k \left(\frac{N_i}{\eta_{0t} v} \right)^{1/3}; \quad (8)$$

звідки знайдемо

$$d_{кр.} = 2,73 h_{кр.}^{2/3} \left(\frac{N_i}{\eta_{0t} v} \right)^{1/3}; \quad (9)$$

звідки

$$h_0 = \left(\frac{S_{h0}}{20,3465} \right)^{1/2}; \quad (10)$$

$$h_t = \left(\frac{S_{ht}}{20,3465} \right)^{1/2}; \quad (11)$$

де h_0, h_t – товщина мастильної плівки на початку тертя (герцівський контакт) і в кінці тертя відповідно.

Для дослідження наноплівок, що утворюються на поверхні сталі ШХ-15, використали такі оливи: авіаційну МС-20; компресорну 12(М); індустриальну-20; вазелінову (медичну) (табл.1).

II. Результати та обговорення

На рис. 2 приведені результати дослідження на ЧКМТ навантажувальної здатності мастильних плівок на поверхні сталі ШХ-15. Результати представлені у вигляді таких залежностей:

$$d_r = f(N_i, N_{кр.}, p_0) \quad (12)$$

$$d_r = \psi(N_i, N_{кр.}, p_0) \quad (13)$$

для вазелінової (медичної) (крива 1), індустриальної-20 (крива 2), компресорної 12(М) (крива 3) та авіаційної МС-20 (крива 4) олів. Лінія а відповідає діаметрам d_r плям пружної деформації за Герцем.

Як видно з рис. 2, перехід мастильної плівки до критичного стану супроводжується різким

зростанням діаметра плями зносу d_z до 1,5-2,2 мм (і підвищенням коефіцієнта тертя, величини якого засвідчують про настання металічного контакту). У табл. 1 зведені дані розрахунків за рис.2 показників протизадирних властивостей $N_{ікр.}, \Delta d_{кр.}$ і $d_{кр.}$ за 60 с, протизношувальних властивостей J_4, d_z за 60 с і 4 год. та кінематичної в'язкості при 45 і $90^\circ C$ мастильних олів.

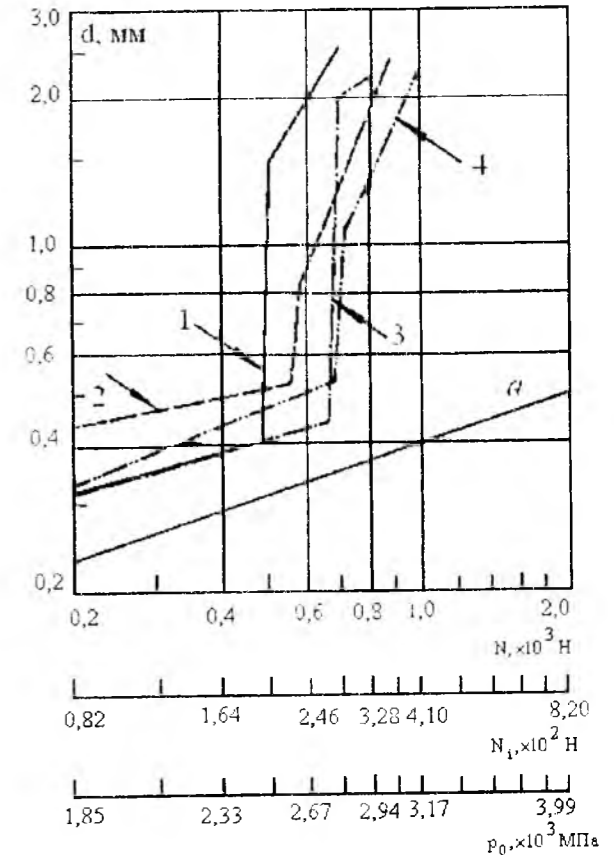


Рис. 2. Залежність діаметра плями зносу d_r від осьового навантаження N_i , навантаження на одну кульку N_i і середнього початкового тиску p_0 для мастильних олів: 1–вазелінова (медична); 2– індустриальна-20; 3 – компресорна-12М; 4 – авіаційна МС-20; а–лінія пружної деформації за Герцем для d_r .

Таблиця 1
В'язкісно-температурні, протизадирні та протизношувальні властивості мастильних олів при терті пари «сталь ШХ-15 – сталь ШХ-15»

Мастильна олива	Кінематична в'язкість, mm^2/c		Протизадирні властивості			Протизношувальні властивості		
	45°C	90 °C	$N_{ікр.}, H$	$\Delta d_{кр.}$ (мм) за 60с	$d_{кр.}$ (мм) за 60с	d_z , (мм) за 60с $N=200 H$	d_z , (мм) за 4 год. $N=200 H$	J_4 за 60 с
авіаційна МС-20	414	28,2	281	0,174	0,529	0,324	0,57	0,441
компресорна-12(М)	110	19,4	278	0,087	0,439	0,314	0,92	0,277
індустриальна-20	32,6	9,2	242	0,193	0,525	0,432	1,07	0,683
вазелінова (медична)	44,6	10	201	0,081	0,399	0,314	0,65	0,289

Пошук лінійної кореляції між $N_{ікр}$ та v_{45° , v_{90° , $\Delta d_{кр}$, $d_{кр}$, J_4 та між d_3 (за 60 с), d_3 (за 4 год.), J_4 та v_{45° проводили за вибіркоким коефіцієнтом кореляції $r_{x,y}$ [9]. Прийняття або відкидання нульової гіпотези (рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції $H_0: \rho_{x,y}=0$) здійснювали за критичним значенням коефіцієнта кореляції $r_{кр}$, $\{\alpha=0,05; f=N-2=2\}$ [10], де α – рівень значущості, f – число ступенів вільності. З-за обмеженості обсягу вибірки $r_{x,y}$ і суттєвої відмінності його розподілу від нормального закону Гаусса перейшли до нової випадкової величини z за перетворенням Фішера [9]:

$$z = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_{x,y}}{1-r_{x,y}}, \quad (14)$$

розподіл якої добре апроксимується нормальним законом Гаусса зі середнім квадратичним відхиленням:

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}} = 1. \quad (15)$$

При $|r_{x,y}| \leq r_{кр}$ плюс $|z| \leq (z_p \cdot \sigma_z)$, де $z_p = z_{1-\alpha/2} = z_{0,975} = 1,96$ [9] – значення квантиля нормованого нормального розподілу випадкової величини z для $\alpha=0,05$, нульову гіпотезу H_0 приймали (з ймовірністю $p=0,95$ та з ймовірністю ризику $\alpha=0,05$), а при $|r_{x,y}| > r_{кр}$ плюс $|z| > (z_p \cdot \sigma_z)$ H_0 відкидали (з ймовірністю $p=0,95$ та з ймовірністю ризику $\alpha=0,05$). Результати розрахунків $r_{x,y}$ для y і x та значення $r_{кр}$ і $r_{x,y}$ ($z_{0,975} \cdot \sigma_z$) зведені в табл. 2. Як видно з табл. 2, з $\alpha=0,05$ лінійної кореляції між будь-якими дослідженими величинами не виявлено.

Для найбільших коефіцієнтів кореляції між $N_{ікр}$ і v_{45° , $N_{ікр}$ і v_{90° , $N_{ікр}$ і $d_{кр}$ лише з великою ймовірністю ризику $\alpha=0,40$ можна стверджувати про слабкий лінійний зв'язок між $N_{ікр}$ і v_{90° ($(z_{0,8} \cdot \sigma_z)=0,84$).

Таким чином, в'язкісно-температурні характеристики оливи та напруження контакту (за $\Delta d_{кр}$ і $d_{кр}$) не визначають критичний стан мастильної плівки та їх протизношувальні властивості.

На рис. 3 приведена залежність товщини мастильної плівки на початку (h_0) і в кінці (h_t) 1 хв. випробувань (рис.1) від температури для авіаційної МС-20, компресорної-12(М), індустріальної-20 і вазелінової (медичної) оливи.

Експериментальні дані залежностей товщини мастильної плівки в герцівському контакті $h_0(y_1)$ та в кінці 1 хв. випробувань на ЧКМТ $h_t(y_2)$ від температури $t(x)$ в межах від $N_0=200$ Н до $N_{ікр}$ апроксимуються рівняннями для оливи:

авіаційна МС-20

$$h_0 y_1 = 2725x^{-1,2483}, R^2 = 0,997, R_1^2 = 0,996; \quad (16)$$

$$h_t y_2 = 4951,9x^{-1,2482}, 2R^2 = 0,997, R_1^2 = 0,996; \quad (17)$$

компресорна-12 (М)

$$h_0 y_1 = 1037,2x^{-1,0772}, R^2 = 0,9866, R_1^2 = 0,9821; \quad (18)$$

$$h_t y_2 = 1443,2x^{-1,0772}, R^2 = 0,9866, R_1^2 = 0,9821; \quad (19)$$

індустріальна-20

$$h_0 y_1 = 182,97x^{-0,7784}, R^2 = 0,984, R_1^2 = 0,9787; \quad (20)$$

$$h_t y_2 = 363,86x^{-0,7783}, R^2 = 0,984, R_1^2 = 0,9787; \quad (21)$$

вазелінова (медична)

$$h_0 y_1 = 26,62e^{-0,0178x}, R^2 = 0,9984, R_1^2 = 0,9979; \quad (22)$$

$$h_t y_2 = 37,354e^{-0,0178x}, R^2 = 0,9984, R_1^2 = 0,9979, \quad (23)$$

Таблиця 2

Коефіцієнти лінійної кореляції ($\alpha=0,05; f=2$) між критичним навантаженням і в'язкістю та показниками зносу

Кореляційний зв'язок між величинами у і х	$r_{x,y}$	$r_{кр}$ [10]	z	$(z_{0,975} \cdot \sigma_z)$ [9]
$N_{ікр} \sim v_{45^\circ}$	0,654	0,95	0,783	1,96
$N_{ікр} \sim v_{90^\circ}$	0,815	0,95	1,142	1,96
$N_{ікр} \sim \Delta d_{кр}$	0,314	0,95	0,325	1,96
$N_{ікр} \sim d_{кр}$	0,551	0,95	0,623	1,96
$N_{ікр} \sim J_4$	0,045	0,95	0,045	1,96
d_3 (60 с) $\sim v_{45^\circ}$	-0,364	0,95	-0,382	1,96
d_3 (4 год.) $\sim v_{45^\circ}$	-0,651	0,95	-0,777	1,96
$J_4 \sim v_{45^\circ}$	-0,057	0,95	-0,057	1,96
d_3 (4 год.) $\sim d_3$ (60 с)	0,728	0,95	0,925	1,96
$J_4 \sim d_3$ (60 с)	0,948	0,95	1,812	1,96
$J_4 \sim d_3$ (4 год.)	0,520	0,95	0,576	1,96

тут $R^2 = 1 - \frac{SS_{ад.}}{SS_{від.}}$ характеризує тісноту

(силу) нелінійного зв'язку в рівняннях регресії, де

$$SS_{ад.} = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$$

девіата дисперсії адекватності (сума квадратів відхилення, що пов'язана з дисперсією адекватності):

$$S^2_{ад.} = \frac{SS_{ад.}}{f_{ад.}} = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-\lambda}; \quad (24)$$

де N – число дослідів, які враховували при оцінці коефіцієнтів регресії; λ – число коефіцієнтів рівняння регресії; $f_{ад.}=(N-\lambda)$ – число ступенів свободи, що пов'язане з дисперсією адекватності; y_i – результат окремого спостереження; \hat{y}_i – розрахункове значення y за рівнянням регресії (моделі);

$$SS_{від.} = \sum_{i=1}^N (y_i)^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N y_i \right)^2$$

девіата дисперсії відтворення (сума квадратів відхилення, що пов'язана з дисперсією відтворення):

$$S^2_{від.} = \frac{SS_{від.}}{f_{від.}}$$

(характеризує помилку всього експерименту); $f_{від.}=(N-1)$ – число ступенів свободи, що пов'язане з дисперсією відтворення.

Тут оцінку тісноти (сили) нелінійного зв'язку в рівнянні регресії дано також за квадратом кореляційного співвідношення:

$$R_1 = \sqrt{1 - \frac{S^2_{ад.}}{S^2_{від.}}} = \sqrt{1 - \frac{SS_{ад.} (N-1)}{SS_{від.} (N-1)}} \quad (25)$$

при цьому $R = R_1$ при $\lambda=1$.

Як видно з наведених вище даних, для авіаційної, компресорної та індустріальної оливи рівняння регресії залежностей h_0 , $h_t \sim \psi(t)$ має вигляд $y = b_0 x^{-b_1}$, при цьому в ряду наведених мастил абсолютне значення b_0 і b_1 значно зменшується як для h_0 , так і h_t ; для вазелінової оливи рівняння регресії має вигляд $y = b_0 \exp(-b_1 x)$, що ймовірно пов'язано з реологічними властивостями оливи.

На рис. 3 приведені криві, які побудовані за усередненими даними для 4-6 навантажень від $N=200$ Н до $N_{кр}$ через $\Delta N=100$ Н для кожної t -точки. Таке усереднення за навантаженнями залежностей h_0 , $h_t \sim f(t)$ виправдано, так як залежності h_0 , $h_t \sim \psi(N)$ мають лінійний характер і, окрім $t=20^\circ\text{C}$, для температур $t=45-90^\circ\text{C}$ їх криві паралельні вісі абсцис, тобто $h_0(t)$, $h_t(t) \approx \text{const}$ (рис.4).

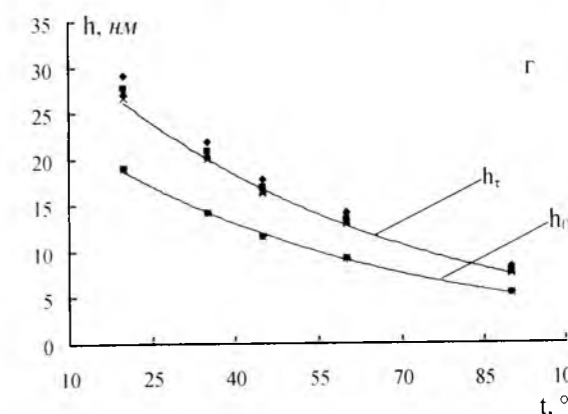
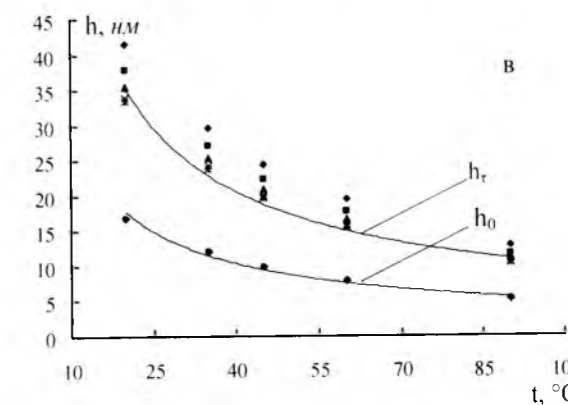
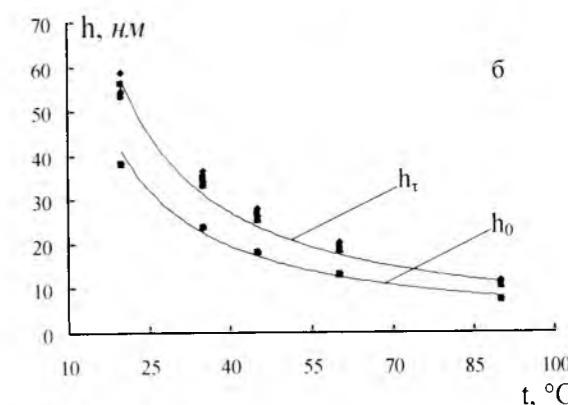
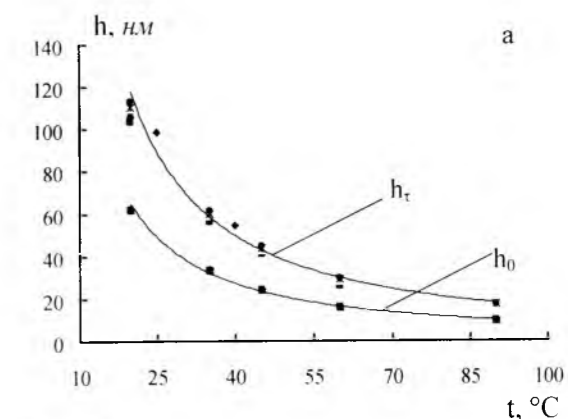


Рис. 3. Залежність товщини мастильної плівки на поверхні сталі ШХ-15 від температури для оливи: а – авіаційна МС-20; б – компресорна-12 (М); в – індустріальна-20; г – вазелінова (медична).

Так, для авіаційної оливи (рис. 4а) при зміні N від 200 до $N_{кр} = 688$ Н: при 20°C товщина мастильної плівки h_0 в герцівському контакті змінюється від 62,20 до 62,10 нм, при 45°C – від 24,49 до 24,45 нм, при 60°C – від 16,28 до 16,26 нм, при 90°C – від 9,64 до 9,62 нм, тобто майже не змінюється, але товщина мастильної плівки h_t в кінці I хв. випробувань змінюється при 20°C від 100,24 до 112,89 нм, при 45°C – від 39,47 до 44,45 нм, при 60°C – від 26,24 до 29,55 нм, при 90°C – від 15,53 до 17,50 нм, тобто повільно зростає, що пов'язано з реологічними властивостями цього мастила та додатковим збільшенням площадки пружної деформації за рахунок зношування, що є сприятливим явищем для високов'язкої рідини.

При цьому, величина критерію гідродинамічного ефекту майже не змінюється: при 20°C $Sh_0 = (7,87-7,85) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$, $Sh_t = (2,05-2,59) \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$, при 90°C $Sh_0 = (1,89-1,88) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$, $Sh_t = (4,91-6,23) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$.

Аналогічно для компресорної оливи (рис. 4б) при зміні N від 200 до $N_{кр} = 680$ Н: при 20°C h_0 змінюється від 38,24 до 38,28 нм, h_t – від 58,77 до 53,27 нм, при 90°C h_0 – від 7,48 до 7,49 нм, h_t – від 11,50 до 10,43 нм, при цьому величина критерію гідродинамічного ефекту змінюється в межах $Sh_0 = (2,97 - 2,98) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$

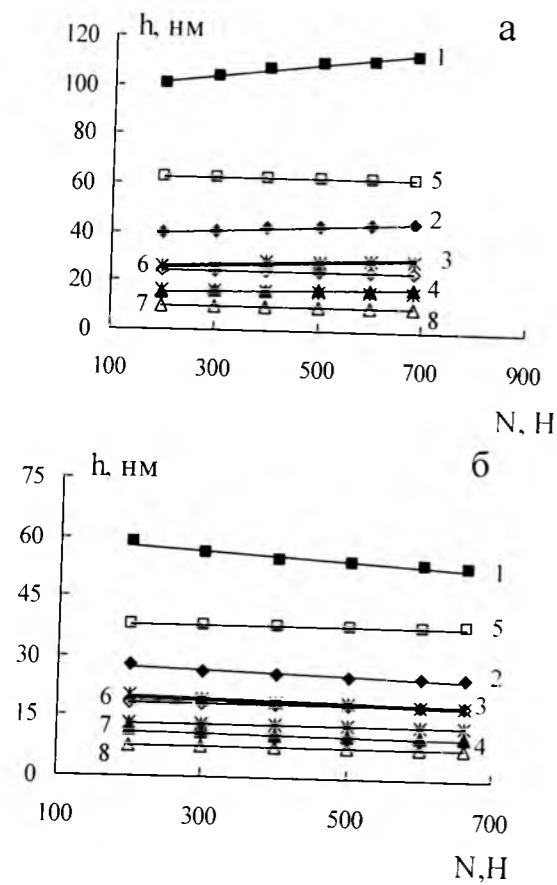


Рис. 4. Залежність товщини мастильної плівки в кінці випробувань h_t (1-4) та в герцівському контакті на початку випробувань h_0 (5-8) від навантаження N (°C): 1,5-20; 2,6-45; 3,7-60; 4,8-90; для оливи: а – авіаційна МС-20; б – компресорна-І2(М); в – індустріальна-20; г – вазелінова (медична).

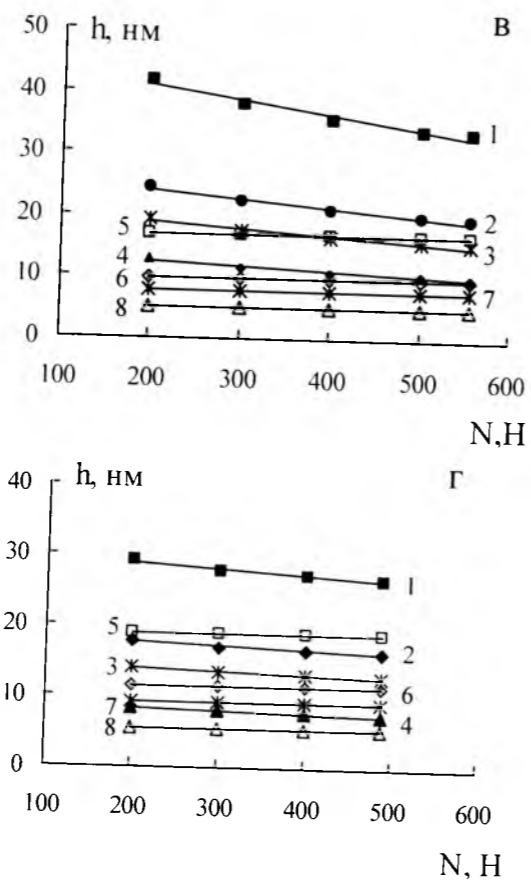
і $Sh_t = (7,03-5,77) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$ при 20°C та $Sh_0 = (1,14-1,14) \times 10^{-15} \text{ м}^2$, $Sh_t = (2,69-2,21) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ при 90°C.

Для індустріальної оливи (рис. 4в) при зміні N від 200 до $N_{кр} = 592$ Н: при 20°C h_0 змінюється від 16,79 до 16,80 нм, h_t від 41,57 до 33,41 нм, при 90°C h_0 від 5,15 до 5,16 нм, h_t – від 12,76 до 10,26 нм, при цьому величина критерію гідродинамічного ефекту Sh змінюється в межах $Sh_0 = (5,73-5,74) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ і $Sh_t = (3,52-2,27) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$ при 20°C та $Sh_0 = (5,40-5,41) \times 10^{-16} \text{ м}^2$ і $Sh_t = (3,32-2,14) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ при 90°C.

Для вазелінової оливи (рис. 4г) при зміні N від 200 до $N_{кр} = 492$ Н: при 20°C h_0 змінюється від 18,96 до 18,98 нм, h_t – від 29,11 до 26,64 нм, при 90°C h_0 від 5,37 до 5,38 нм, h_t від 8,25 до 7,55 нм, при цьому величина критерію гідродинамічного ефекту змінюється в межах $Sh_0 = (7,31-7,33) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$, $Sh_t = (1,72-1,44) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$ при 20°C та $Sh_0 = (5,87-5,89) \cdot 10^{-16} \text{ м}^2$, $Sh_t = (1,39-1,16) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ при 90°C.

Як видно з цих результатів, мастильна наноплівка на поверхні сталі ШХ-15 в інтервалі $t = 20-90^\circ\text{C}$ та $N = 200-N_{кр}$ Н знаходиться в стані жорсткого граничного тертя, при цьому цей стан найбільше жорсткий при 90°C, ніж при більш низьких температурах.

Повернемося до рис. 3, на якому приведені



криві залежності товщини наноплівки мастильних оливи від температури, і будемо оперувати усередненими даними за навантаженнями.

Як видно з рис. 3, товщина плівки h_0 , h_t різко зменшується зі зростанням температури: а) для авіаційної оливи (рис.3а) при герцівському контакті h_0 – від 62,13 до 9,63 нм при зміні температури від 20 до 90°C, при цьому величина критерію гідродинамічного ефекту Sh_0 зменшується від $7,85 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$ до $1,89 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$, а в кінці I хв. випробувань h_t – від 107,32 до 16,63 нм при зміні температури від 20 до 90°C, при цьому Sh_t зменшується від $2,35 \cdot 10^{-13}$ до $5,64 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$; б) для компресорної оливи (рис. 3б) на початку випробувань товщина наноплівки h_0 зменшується від 38,21 до 7,48 нм при зміні температури від 20 до 90°C, при цьому Sh_0 змінюється від $2,97 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$ до $1,14 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$, а в кінці випробувань товщина плівки h_t зменшується від 55,07 до 10,78 нм при зміні температури від 20 до 90°C, при цьому Sh_t змінюється від $6,18 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$ до $2,24 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$; в) для індустріальної оливи (рис. 3в) на початку випробувань товщина наноплівки h_0 зменшується від 16,78 до 5,15 нм при зміні температури від 20 до 90°C, при цьому Sh_0 змінюється від $5,72 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ до $5,40 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2$, а в кінці випробувань товщина наноплівки h_t зменшується від 36,47 до 11,20 нм при зміні температури від 20 до 90°C, при цьому Sh_t змінюється від $2,72 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$ до $2,57 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$; г) для вазелінової оливи (рис. 3г) на початку випробувань товщина наноплівки h_0 зменшується від 18,95 до 5,37 нм при зміні температури від 20 до 90°C, при цьому Sh_0 змінюється від $7,31 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ до $5,87 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2$, а в кінці випробувань товщина наноплівки h_t зменшується від 27,68 до 7,85 нм при зміні температури від 20 до 90°C, при цьому Sh_t змінюється від $1,56 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$ до $1,26 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$.

Таким чином, можна стверджувати, що з підвищенням температури і навантаження відбувається стоншення мастильної плівки до $h_0 = 5,15-9,63$ нм та $h_t = 7,85-16,63$ нм при зменшенні величини критерію гідродинамічного ефекту до $Sh_0 = (0,54-1,89) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ та $Sh_t = (1,26-5,64) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$, що приводить до критичного стану наноплівки мастильних оливи, який завершується

настанням прориву плівки і металічним контактом на окремих ділянках мікроставу і шорсткої поверхні.

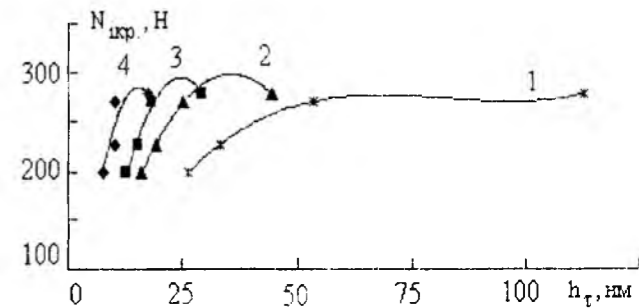


Рис. 5. Залежність критичного навантаження в точці контакту, що витримує мастильна плівка, від її товщини в кінці I хв. випробувань h_t і температури (°C): 1 – 20; 2 – 45; 3 – 60; 4 – 90 (точки на одній кривій відповідають різним мастильним рідинам)

Між критичним навантаженням $N_{кр}$ та товщинами наноплівок h_0 , h_t і величинами критеріїв гідродинамічних ефектів Sh_0 , Sh_t не існує тісного лінійного кореляційного зв'язку, але коефіцієнти кореляції достатньо високі (принаймні для $\alpha=0,4$ такий зв'язок ймовірний) (табл. 3). Як видно з рис. 3, між цими величинами існує нелінійний зв'язок.

Критичне навантаження залежить від товщини наноплівки мастильної оливи на твердих поверхнях (рис. 5). Як видно з рис. 5, з підвищенням температури спостерігається звуження ділянки товщини наноплівки для різних мастил і її переміщення в область малих значень товщин плівки.

Експериментальні дані залежностей критичного навантаження на одну кульку $N_{кр}$ (y) від товщини мастильної плівки h_t (x) в кінці I хв. випробувань на ЧКМТ чотирьох мастильних оливи апроксимуються рівняннями:

$$20^\circ\text{C} \quad y = 0,0005x^3 - 0,1332x^2 + 10,639x + 0,3399, \quad R^2 = 1; \quad (26)$$

$$35^\circ\text{C} \quad y = 0,0018x^3 - 0,3244x^2 + 18,812x - 60,69, \quad R^2 = 1 \quad (27)$$

Таблиця 3

Лінійна кореляція ($\alpha=0,05$; $f=2$) між критичним навантаженням та товщинами наноплівки h_0 , h_t і величинами критеріїв гідродинамічних ефектів Sh_0 , Sh_t

Кореляційний зв'язок між величинами y і x	$r_{x,y}$	$r_{кр}$ [10]	z	$(z_{0,975} \cdot \sigma_z)$ [9]
$N_{кр} \sim h_0$	0,806	0,95	1,116	1,96
$N_{кр} \sim h_t$	0,778	0,95	1,040	1,96
$N_{кр} \sim Sh_0$	0,782	0,95	1,050	1,96
$N_{кр} \sim Sh_t$	0,703	0,95	0,873	1,96

$$45^{\circ}\text{C } y = -0,2616x^2 + 18,75x - 37,489, R^2 = 0,9972; \quad (28)$$

$$60^{\circ}\text{C } y = -0,695x^2 + 34,538x - 134,28, R^2 = 0,9748; \quad (29)$$

$$90^{\circ}\text{C } y = -1,4039x^2 + 43,276x - 48,191, R^2 = 0,8003. \quad (30)$$

випробувань при зменшенні критерію гідродинамічного ефекту до величини порядку $10^{16}-10^{15} \text{ м}^2$, що приводить до критичного стану наноплівки мастильних олив, який завершується настанням прориву плівки і металічним контактом на окремих ділянках мікроступів шорсткої поверхні.

2. Критичне навантаження залежить від товщини наноплівки мастильної оливи на твердих поверхнях. З підвищенням температури спостерігається звуження ділянки товщини наноплівки для різних мастил і її переміщення в область малих значень товщин плівки.

Висновки

1. З підвищенням температури і навантаження в кульовому металічному контакті відбувається стоншення мастильної плівки до 5-10 нм для герцівського контакту та 8-17 нм в кінці їх.

Література

1. Сіренко Г.О., Кузишин О.В. Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівок мастильних матеріалів: оцінка гідродинамічних ефектів та розрахунок товщини плівки // Фізика і хімія твердого тіла. - 2005. - т. 5, № 3. - С. 508-514.
2. Сіренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон. Дис... доктора техн. наук: 05.16.06. - К.: Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАНУ, 1997. - 431 с.
3. 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. АН СССР. - М., 1962. - С. 152-163.
4. Гриневич Р.В., Цасюк В.В., Смирнов А.С. Специализированные машины трения // Применение полимерных материалов. - Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. - С. 33-36.
5. Сиренко Г.А., Смирнов А.С. Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения // Труды Новочерк. политех. института «Вопросы теории трения, износа и смазки». - 1969. - т. 215. - С. 38-42.
6. Lancaster J.K. Lubrication of carbon fibre-reinforced polymers: Part I – Water and aqueous solutions // Wear. - 1972. – Vol. 20, N 3. - P. 315-333.
7. Lancaster J.K. Lubrication of carbon fibre-reinforced polymers: Part II – Organic Fluids // Wear. - 1972. – Vol. 20, N 3. - P. 335-351.
8. Robertson W.G., Spillman D.T. // Proc. Inst. Mech. Engr. Paper 1. - 1966. - 180(3K). - P. 49-60.
9. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний. - М.: Машиностроение, 1972. - 232 с.
10. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. - М.: Наука, 1976. - 280 с.

Кузишин О.В. – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

УДК 621.893 (088.8)

Л.Я. Мідак, Г.О. Сіренко

Вплив технологічних параметрів на фізико-механічні властивості композиційного матеріалу на основі політетрафторетилену та карбонового волокна

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Методами математичного планування експерименту та пошуку оптимальних рішень досліджено вплив вмісту твердого мастила дисульфиду молібдену та технологічних параметрів (вмісту спеціального карбонового волокна та часу його попереднього подрібнення) при фіксованому значенні часу змішування композиції на антифрикційні та інші механічні властивості композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену та карбонового волокна.

Ключові слова: композиційний матеріал, політетрафторетилен, карбонове волокно, тертя, зношування, тверде мастило, час змішування композиції, час попереднього подрібнення.

L.Ya. Midak, H.A. Sirenko

The Influence of Solid Oil and Technological Factors on Antifriction and other Mechanical Properties of Composite Material Based on Polytetrafluorethylene and Carbon Fiber

'Vasyl Stefanyk' Precarpathian University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The influence of concentration of solid oil and technological factors (concentration of special carbon fiber and time of its previous pounding) in invariable time of mixing of composition on antifriction and other mechanical properties of composite materials based on polytetrafluorethylene and carbon fiber is researched using methods of mathematics planning of experiment and search of optimal decisions.

Key words: composition material, polytetrafluorethylene, carbon fiber, friction, tear, solid oil, time of mixing of composition, time of previous pounding.

Стаття поступила до редакції 09.02.2008; прийнята до друку 2.03.2008.

Вступ

Композиційні матеріали, які отримані за хемо-механо-активаційною технологією [1], що армовані низькомодульними карбоновими або високомодульними графітованими 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 [2]. Вони можуть бути застосовані у парі з титаном, сталями та їх стопами у рухомих і нерухомих ущільненнях рідинних хроматографів, ущільнювальних елементах реакторів, насосів хімічних виробництв, які працюють у висококонцентрованих сольових розчинах або

водних розчинах сильних кислот і лугів тощо [3].

Мета роботи полягала в тому, щоб виявити вплив вмісту твердого мастила (дисульфиду молібдену MoS_2) та спеціального карбонового волокна (КВ), часу попереднього подрібнення КВ та часу змішування композиції на високообертному агрегаті на тертя та зношування, а також механічні властивості композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) методом математичного планування експерименту.

І. Експеримент

Вуглецева тканина була виготовлена з гідратцелюлозної, шляхом попередньої обробки у 20% водному розчині антипіренів $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

$10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1:1) і відпалювання в середовищі природного газу послідовно при кінцевих температурах $723 \pm 10 \text{ K}$ та $1123 \pm 20 \text{ K}$ зі швидкістю протягування через руркову піч опору "Таммана" 10 м за годину.

Виготовлена вуглецева тканина УТМ-8 містила: 60-65% С, 1,1-4,5% Н, 3,5-4,5% О, 3,0-3,6% сполук В та 3,0-3,6% сполук Р, 21-26% зола [4] (за мінімальним вмістом Н і О елементний склад відповідав формулі $\text{C}_{36}\text{H}_5\text{O}$ [5]). На поверхні волокна тканини містився піровуглець (внаслідок часткового розкладу метану), пекові та смоляні відкладення [1]. Вуглецева тканина УТМ-8 мала: розривну міцність 70-235 Н/см по основі та 20-100 Н/см по підтканню, волокна тканини мали діаметр 10-12 мкм, міцність при розриві 0,52-0,60 ГПа, модуль пружності 27-47 ГПа [6].

Смужки тканини $\sim 3 \times 3$ см попередньо подрібнювали в дробарці ножового типу МРП-1 при 7000 об/хв. (частота обертання ножа 117 с^{-1} , максимальна швидкість 78 м/с) на протязі від 4 до 28 хв., змішували з порошками ПТФЕ марки "фторлон-4" та дисульфиду молібдену марки МВЧ-1 (розмір частинок 5-14 мкм, основна фракція 7 мкм) і, разом з тим, подрібнювали композицію в цій дробарці з такими ж параметрами на протязі від 3,5 до 31,5 хв. до об'ємного (масового) розподілу волокон за довжинами l за ймовірним законом Вейбулла [7]:

$$P_l(l) = \frac{\delta}{\alpha} \cdot \frac{1}{\Gamma(1 + \frac{1}{\delta})} \left(\frac{l}{\alpha}\right)^{\delta} \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^{\delta}\right],$$

де $\Gamma(x)$ – гама-функція

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} \exp(-t) \cdot t^{x-1} dt$$

$p_l(l) = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ мкм}^{-1}$ – щільність ймовірності розподілу волокон за довжинами; i параметрами розподілу:

після попереднього подрібнення волокон $\alpha = 80-1000 \text{ мкм}$; $\delta = 0,25-3,8$;
після змішування і подрібнення композиції $\alpha = 50-700 \text{ мкм}$; $\delta = 0,5-4,2$.

Для вирішення завдання лінійного аналізу дроблених волокон використовували автоматичний аналізатор зображень мікрооб'єктів "Морфоквант" із обчислювальною машиною ЕС-5060, який був налагоджений на максимальну кількість кроків 512, мінімальний крок 0,2 мкм, діапазон кроків при скануванні 512×512 і кількість різних ступенів тонів 128, відносна похибка лінійних розмірів становила 0,2%. Програма забезпечувала аналіз 250 частинок на 1 пробу (кількість проб 20-25). Проведено 5 рівноточних контрольних вимірювань довжин волокон у композиції мікроскопічним методом (об'єм вибірки кожного вимірювання 2000-3000 довжин волокон). Порівняння двох вибірок – оптичної та морфоквантової – за критерієм χ^2 виявило їх статистичну однорідність. Підбір і

перевірку підпорядкування емпіричного розподілу теоретичному здійснювали за процедурою [8] і критеріями χ^2 [9].

Зразки виробляли з композиції пресуванням за технологією переробки фторопластів [10].

Антифрикційні властивості досліджували на трибометрі [1] за схемою "сфера – площина" в режимі змінних питомих навантажень при сталому нормальному навантаженні на один зразок $N_i = 100 \text{ Н}$. Три полімерні зразки були виконані висотою $15 \pm 0,1 \text{ мм}$ і діаметром $10 \pm 0,1 \text{ мм}$ з кінцевою сферою радіусом 6,35 мм. Зразки закріплювали у знімній головці, що дозволяло без порушення контакту вимірювати діаметр плями зношування на мікроскопі. Зразки контактували сферичною частиною по плоскій поверхні контргіла зі сталі 30Х13 (твердість НВ 4,3 МПа, вихідна шорсткість поверхні $Ra_0 = 0,08 \pm 0,02 \text{ мкм}$) діаметром $60 \pm 0,15 \text{ мм}$ і висотою $10 \pm 0,15 \text{ мм}$. Контргіло закріплювалося у гнізді підставки, через порожнину якої пропускала вода для відведення тепла тертя. Швидкість ковзання дорівнювала 1,15 м/с, температура поверхні контргіла $323 \pm 2 \text{ К}$.

За прийнятою схемою фрикційного контакту можна виділити дві характерні ділянки випробувань (режими, етапи зношування):

1) ділянка нелінійної залежності зношування від шляху тертя $S_1 = 0 \dots 2 \text{ км}$, в якій питоме навантаження змінюється від $p \approx \text{НВ} = 40-55 \text{ МПа}$ полімерного матеріалу до граничного $p = p_{кр} \approx 8-12 \text{ МПа}$; цій ділянці відповідають позначення:

• об'ємної питомої інтенсивності зношування:

$$I_1 = \frac{\Delta V_1}{N_i \cdot S_1}, \quad (1)$$

де ΔV_1 – зношений об'єм за $S_1 = 2 \text{ км}$;

• коефіцієнтів тертя на початку (5-10 м) $\mu_{1п}$ та в кінці ковзання $\mu_{1к}$ ($S_1 = 2 \text{ км}$);

2) ділянка приблизно лінійної залежності зносу від шляху тертя $S_2 = 2 \dots 12 \text{ км}$, в якій питоме навантаження змінюється від $p = p_{кр} \approx 8-12 \text{ МПа}$ до $p = 6-9 \text{ МПа}$; цій ділянці відповідають позначення:

• об'ємної питомої інтенсивності зношування:

$$I_2 = \frac{\Delta V_2}{N_i \cdot \Delta S_2}, \quad (2)$$

де ΔV_2 – зношений об'єм за $\Delta S_2 = S_2 - S_1 = 10 \text{ км}$;

• коефіцієнтів тертя на початку (5-10 м) $\mu_{2п} \approx \mu_{1к}$ та в кінці ковзання $\mu_{2к}$ ($S_2 = 12 \text{ км}$).

Міцність при розриві та відносне видовження при розтягуванні визначали на кільцевих зразках діаметрами $d = 50 \times 40 \text{ мм}$ і висотою $h = 10 \text{ мм}$ за

допомогою жорстких напівдисків за ГОСТ 11262-80 при випробуваннях на машині "Інстрон" при швидкості руху повзуна 0,25 см/хв.; питому ударну в'язкість – на стержнях діаметром $d = 15 \text{ мм}$ і довжиною $h = 80 \text{ мм}$ згідно ГОСТ 4647-80 при випробуваннях на ударному копрі КМ-0,4. Похибка при випробуваннях коливалася в межах 5-15%. Зразки після пресування і термообробки витримували при 296-298 К не менше 14 днів, а потім їх 24 год. кондиціонували згідно ГОСТ 10681-75 при $296 \pm 1 \text{ К}$ і відносній вологості $65 \pm 2\%$. При цих же параметрах проводили випробування.

II. Результати і обговорення

Оптимізацію проводили за такими параметрами: інтенсивності зношування полімерних зразків (I_1, I_2), коефіцієнта тертя ($\mu_{1п}, \mu_{1к}, \mu_{2к}$), міцності при розриві ($\sigma_{р,к}$), відносного подовження при розтягуванні (ϵ_k) та питомої ударної в'язкості (A_k) при варіюванні таких факторів: вміст твердого мастила дисульфиду молібдену MoS_2 (C_{MoS_2}), вміст низькомодульного карбонового волокна (C_{KB}), час попереднього подрібнення карбонового волокна в МРП-1 ($t_{\text{пдр}}$), час змішування композиції в МРП-1 ($t_{\text{зм}}$) (табл.). Вплив твердого мастила (з одночасною зміною технологічних параметрів) на антифрикційні і механічні властивості композиційних матеріалів на основі ПТФЕ досліджено за чотирифакторним рототабельним планом другого порядку [11,12]. Порядок реалізації точок плану був рандомізований за таблицею випадкових чисел [13].

Матриця планування і обробка результатів експерименту за процедурою [11,12] дозволили отримати математичну модель у загальному вигляді поліномом другого порядку:

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^{k=4} b_j x_j + \sum_{i,j=1}^{k=4} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{k=4} b_{ii} x_i^2 \quad (3)$$

де b_j, b_{ij}, b_{ii} ($j, i = 0, 1, 2, 3, 4$) – коефіцієнти рівняння (3), або в канонічній формі:

$$Y - Y_s = B_{11} X_1^2 + B_{22} X_2^2 + B_{33} X_3^2 + B_{44} X_4, \quad (4)$$

де Y_s – координати нового центру; B_{ij} – коефіцієнти рівняння (3) в канонічній формі (4); X_i – нові змінні.

Для обробки експериментальних даних і отримання математичних моделей функцій відгуку використали формули [11,12], число повторних дослідів в кожній точці плану дорівнювало 3. Однорідність ряду дисперсій оцінювали за критеріями Фішера і Кохрана, для визначення значимості коефіцієнтів моделі використовували

t-критерій Стьюдента, адекватності моделі

F-критерій Фішера [8,14,15], а побудову двомірних перерізів поверхонь функцій відгуку здійснювали за процедурою [12]. Всі гіпотези приймали чи відкидали з рівнем значущості критерію 0,05.

У результаті реалізації плану одержані рівняння поверхні відгуку (5)-(12), які адекватно описують залежності інтенсивності зношування $I_{1к}$ ($S_1 = 0 \dots 2 \text{ км}$) [$\text{мм}^3/\text{Н м}$] і $I_{2к}$ ($S_2 = 2 \dots 12 \text{ км}$) [$\text{мм}^3/\text{Н м}$], коефіцієнтів тертя на початку тертя $\mu_{1п}$ ($S_1 = 5-10 \text{ м}$), і в кінці першого $\mu_{1к}$ ($S_2 = 2 \text{ км}$) і другого $\mu_{2к}$ ($S_1 = 12 \text{ км}$) режимів зношування, міцності при розриві $\sigma_{р,к}$ [МПа], питомої ударної в'язкості A_k [кДж/м^2] та відносного видовження при розтягуванні ϵ_k (%) від факторів:

$$I_1 = (64,3565 + 1,5979x_1 - 1,2657x_2 - 7,757x_3 + 1,1159x_4 + 4,8525x_1x_2 + 3,2505x_1^2 + 11,0355x_2^2 + 2,5978x_3^2) \cdot 10^{-7} \quad (5)$$

$$I_2 = (7,6742 - 0,5926x_1 - 0,3714x_2 - 1,4382x_3 + 0,4032x_4 - 0,2406x_1x_2 + 0,3181x_1x_3 - 0,8594x_1x_4 - 0,4894x_2x_3 - 0,9119x_2x_4 + 0,3069x_3x_4 + 1,1031x_3^2) \cdot 10^{-7} \quad (6)$$

$$\mu_{1п} = 0,2273 + 0,0019x_2 + 0,0067x_3 - 0,0131x_4 + 0,0066x_1x_2 + 0,0084x_1x_4 + 0,0049x_2x_3 + 0,0151x_3x_4 + 0,0055x_1^2 + 0,0148x_2^2 + 0,0058x_4^2 \quad (7)$$

$$\mu_{1к} = 0,2355 - 0,0221x_1 + 0,0166x_2 + 0,0169x_3 + 0,0143x_1x_2 - 0,0043x_1x_3 + 0,0121x_1x_4 + 0,0188x_3x_4 - 0,006x_1^2 + 0,011x_2^2 - 0,0145x_3^2 + 0,0068x_4^2 \quad (8)$$

$$\mu_{2к} = 0,2062 - 0,0255x_1 + 0,0161x_2 + 0,0107x_3 - 0,006x_4 + 0,0114x_1x_2 + 0,0152x_1x_4 + 0,007x_2^2 + 0,0067x_4^2 \quad (9)$$

$$\sigma_{р,к} = 16,496 - 0,913x_1 - 1,466x_2 + 0,469x_3 + 0,661x_1x_2 - 0,234x_1x_3 + 0,269x_1x_4 + 0,254x_2x_3 - 0,339x_2x_4 - 0,464x_3x_4 - 0,183x_1^2 - 0,372x_2^2 - 0,58x_3^2 - 0,697x_4^2 \quad (10)$$

$$A_k = 28,774 - 7,885x_1 - 32,455x_2 + 5,392x_3 + 14,216x_4 + 6,469x_1x_2 - 3,306x_2x_3 - 11,881x_2x_4 - 7,669x_3x_4 + 3,570x_1^2 + 9,173x_2^2 - 2,83x_3^2 + 4,743x_4^2 \quad (11)$$

$$\epsilon_k = 31,845 - 12,414x_1 - 58,951x_2 + 10,754x_3 + 23,615x_4 + 11,944x_1x_2 + 3,619x_1x_3 - 2,044x_1x_4 - 11,069x_2x_3 - 22,581x_2x_4 - 13,831x_3x_4 + 6,651x_1^2 + 22,738x_2^2 + 2,71x_3^2 + 8,548x_4^2 \quad (12)$$

На інтенсивність об'ємного зношування на I-му етапі суттєвий вплив мають всі лінійні ефекти, причому $\epsilon(X_4) \approx \epsilon(X_2) < \epsilon(X_1) < \epsilon(X_3)$, де ϵ – лінійний ефект. Тому, найзначніший вплив має лінійний ефект часу змішування композиції, причому при збільшенні часу змішування інтенсивність зношування зменшується. Суттєвий

вплив також має ефект взаємодії вмісту твердого мастила і карбонового волокна. На інтенсивність об'ємного зношування на II-му етапі для лінійних ефектів спостерігається аналогічне співвідношення впливу, але збільшення вмісту дисульфиду молібдену зменшує інтенсивність зношування, а також вплив мають всі ефекти взаємодії факторів.

На коефіцієнт тертя на початку тертя впливають лінійні ефекти вмісту КВ, часу змішування композиції та часу попереднього подрібнення КВ, а також ефекти взаємодії вмісту дисульфиду молібдену і КВ, вмісту твердого мастила і часу попереднього подрібнення КВ, вмісту КВ і часу змішування, а також обох часових факторів.

На міцність при розриві впливають лінійні ефекти вмісту твердого мастила, карбонового волокна і час змішування композиції, причому міцність при розриві збільшується при зменшенні вмісту дисульфиду молібдену і карбонового волокна, але $\epsilon(X_1) < \epsilon(X_2)$. Значний вплив мають всі ефекти взаємодії факторів. На відносно подовження при розтягуванні, як і на міцність при розриві, впливають всі ефекти взаємодії факторів, але щодо лінійних ефектів, то $\epsilon(X_1) \ll \epsilon(X_2)$, а також значний вплив має лінійний ефект часу

$$J_3 = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12}/2 & b_{13}/2 \\ b_{21}/2 & b_{22} & b_{23}/2 \\ b_{31}/2 & b_{32}/2 & b_{33} \end{vmatrix} \quad (15)$$

$$K_4 = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12}/2 & b_{13}/2 & b_1/2 \\ b_{21}/2 & b_{22} & b_{23}/2 & b_2/2 \\ b_{31}/2 & b_{32}/2 & b_{33} & b_3/2 \\ b_1/2 & b_2/2 & b_3/2 & b_0 \end{vmatrix} \quad (16)$$

а функції:

$$K_2 = \begin{vmatrix} b_{11} & b_1/2 \\ b_1/2 & b_0 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b_{22} & b_2/2 \\ b_2/2 & b_0 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b_{33} & b_3/2 \\ b_3/2 & b_0 \end{vmatrix} \quad (17)$$

$$K_3 = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12}/2 & b_1/2 \\ b_{21}/2 & b_{22} & b_2/2 \\ b_1/2 & b_2/2 & b_0 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b_{11} & b_{13}/2 & b_1/2 \\ b_{31}/2 & b_{33} & b_3/2 \\ b_1/2 & b_3/2 & b_0 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b_{22} & b_{23}/2 & b_2/2 \\ b_{32}/2 & b_{33} & b_3/2 \\ b_2/2 & b_3/2 & b_0 \end{vmatrix} \quad (18)$$

є інваріантами однорідного ортогонального перетворення функції (1).

Аналіз одержаних рівнянь за допомогою цих інваріантів означення центру фігури та виду поверхні [12] показав, що для інтенсивності зношування на першому етапі залежність функції відгуку від трьох факторів (X_1, X_2, X_4) при фіксованому значенні четвертого фактора ($X_3=0$) має вигляд еліптичного параболоїда ($J_3 \neq 0; K_4 \neq 0; K_4 < 0$), для інтенсивності зношування на другому

змішування композиції. На ударну в'язкість впливають лінійні ефекти всіх факторів, причому, як і для відносного подовження при розтягуванні $\epsilon(X_1) \ll \epsilon(X_2)$, також ефекти взаємодії вмісту твердого мастила і карбонового волокна, вмісту КВ і часу змішування композиції, вмісту КВ і часу попереднього подрібнення КВ, а також обох часових факторів.

На механічні властивості суттєвий вплив мають всі квадратичні ефекти. Збільшення вмісту твердого мастила і КВ призводить до зменшення механічних властивостей, а збільшення часу змішування композиції і часу попереднього подрібнення сприяють збільшенню механічних властивостей.

Ортогональними інваріантами цілої раціональної функції другого порядку (1) від 3 аргументів є функції:

$$J_1 = b_{11} + b_{22} + b_{33} \quad (13)$$

$$J_2 = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12}/2 \\ b_{21}/2 & b_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b_{11} & b_{13}/2 \\ b_{31}/2 & b_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b_{22} & b_{23}/2 \\ b_{32}/2 & b_{33} \end{vmatrix} \quad (14)$$

етапі, коефіцієнтів тертя в кінці першого та другого етапів тертя при фіксованому значенні четвертого фактора ($X_3=0$) – двопорожнинного гіперболоїда ($J_3 \neq 0; I_3 \leq 0; K_4 < 0$), для коефіцієнта тертя на початку тертя при фіксованому значенні четвертого фактора ($X_3=0$) – уявного еліпсоїда ($J_3 \neq 0; J_1, J_2, J_3 > 0; K_4 > 0$), для міцності при розриві при фіксованому значенні четвертого фактора ($X_3=0$) – однопорожнинного параболоїда ($J_3 \neq 0; J_1, J_2 \leq 0; K_4 > 0$), для відносного

видовження при розтягуванні і ударної в'язкості при фіксованому значенні четвертого фактора ($X_3=0$) – еліпсоїда обертання ($J_3 \neq 0; J_1, J_2, J_3 > 0; K_4 < 0$).

При виборі оптимальних параметрів скористаємося двовимірними перерізами функцій відгуку (1) при фіксованому значенні двох факторів, що дає змогу одержати уявлення про закономірності зміни критерія оптимізації при варіюванні факторів. Для цього, фіксуючи кожен з факторів на певному рівні (-1; 0; +1 тощо), визначаємо координати нового центру $S(X_1; X_2)$, кут повороту нових осей координат (α) і перетворюємо одержані рівняння регресії в канонічні у вигляді:

$$Y - Y_c = B_1 X_1^2 + B_2 X_2^2 \quad (19)$$

Одержали наступні результати:

для інтенсивності лінійного зношування на першому етапі:

при $x_3=0$ і $x_4=-1, 83$: $S(-0,4; 0,1); \alpha = -16^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 61,9542 = 2,5563X_1^2 + 11,7297X_2^2; \quad (20)$$

при $x_3=0$ і $x_4=-1$: $S(-0,4; 0,1); \alpha = -16^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 62,8804 = 2,5563X_1^2 + 11,7297X_2^2; \quad (21)$$

при $x_3=0$ і $x_4=0$: $S(-0,4; 0,1); \alpha = -16^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 63,9963 = 2,5563X_1^2 + 11,7297X_2^2; \quad (22)$$

при $x_3=0$ і $x_4=1$: $S(-0,4; 0,1); \alpha = -16^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 65,1122 = 2,5563X_1^2 + 11,7297X_2^2; \quad (23)$$

для інтенсивності лінійного зношування на другому етапі:

при $x_3=0$ і $x_4=-1,83$: $S(5,4; 4,1); \alpha = 45^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 12,2213 = -0,1203X_1^2 + 0,1203X_2^2; \quad (24)$$

при $x_3=0$ і $x_4=-1$: $S(2,2; 1,1); \alpha = 45^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 7,8704 = -0,1203X_1^2 + 0,1203X_2^2; \quad (25)$$

при $x_3=0$ і $x_4=0$: $S(-1,5; -2,5); \alpha = 45^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 8,5890 = -0,1203X_1^2 + 0,1203X_2^2; \quad (26)$$

при $x_3=0$ і $x_4=1$: $S(-5,3; -6,0); \alpha = 45^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 15,8220 = -0,1203X_1^2 + 0,1203X_2^2; \quad (27)$$

для коефіцієнта тертя на початку тертя:

при $x_3=0$ і $x_4=-1,83$: $S(1,7; -0,4); \alpha = -18^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 0,2575 = 0,0044X_1^2 + 0,0159X_2^2; \quad (28)$$

при $x_3=0$ і $x_4=-1$: $S(0,9; -0,3); \alpha = -18^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 0,2421 = 0,0044X_1^2 + 0,0159X_2^2; \quad (29)$$

при $x_3=0$ і $x_4=0$: $S(0; -0,1); \alpha = -18^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 0,2272 = 0,0044X_1^2 + 0,0159X_2^2; \quad (30)$$

при $x_3=0$ і $x_4=1$: $S(-0,8; 0,1); \alpha = -18^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 0,2166 = 0,0044X_1^2 + 0,0159X_2^2; \quad (31)$$

для коефіцієнта тертя в кінці першого

етапу:

при $x_3=0$ і $x_4=-1,83$: $S(-2,6; 0,9); \alpha = -32^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 0,3231 = -0,0104X_1^2 + 0,0055X_2^2; \quad (32)$$

при $x_3=0$ і $x_4=-1$: $S(-2,1; 0,6); \alpha = -32^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 0,2798 = -0,0104X_1^2 + 0,0055X_2^2; \quad (33)$$

при $x_3=0$ і $x_4=0$: $S(-1,5; 0,2); \alpha = -32^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 0,2540 = -0,0104X_1^2 + 0,0055X_2^2; \quad (34)$$

при $x_3=0$ і $x_4=1$: $S(-1,0; -0,1); \alpha = -32^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 0,2460 = -0,0104X_1^2 + 0,0055X_2^2; \quad (35)$$

для коефіцієнта тертя в кінці другого етапу:

при $x_3=0$ і $x_4=-1,83$: $S(-7,1; 4,7); \alpha = -29^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 0,4680 = -0,0032X_1^2 + 0,0102X_2^2; \quad (36)$$

при $x_3=0$ і $x_4=-1$: $S(-1,5; 3,6); \alpha = -29^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 0,3656 = -0,0032X_1^2 + 0,0102X_2^2; \quad (37)$$

при $x_3=0$ і $x_4=0$: $S(-1,4; 2,2); \alpha = -29^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 0,2772 = -0,0032X_1^2 + 0,0102X_2^2; \quad (38)$$

при $x_3=0$ і $x_4=1$: $S(-1,4; 0,9); \alpha = -29^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 0,2272 = -0,0032X_1^2 + 0,0102X_2^2; \quad (39)$$

для міцності при розриві:

при $x_3=0$ і $x_4=-1,83$: $S(9,8; 7,5); \alpha = 37^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 4,1326 = 0,0662X_1^2 - 0,6212X_2^2; \quad (40)$$

при $x_3=0$ і $x_4=-1$: $S(9,9; 7,3); \alpha = 37^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 5,8809 = 0,0662X_1^2 - 0,6212X_2^2; \quad (41)$$

при $x_3=0$ і $x_4=0$: $S(10,0; 6,9); \alpha = 37^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 6,8487 = 0,0662X_1^2 - 0,6212X_2^2; \quad (42)$$

при $x_3=0$ і $x_4=1$: $S(10,1; 6,6); \alpha = 37^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 6,5724 = 0,0662X_1^2 - 0,6212X_2^2; \quad (43)$$

для відносного видовження при розтягуванні:

при $x_3=0$ і $x_4=-1,83$: $S(0,4; 0,3); \alpha = -18^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 13,0352 = 4,6764X_1^2 + 24,7126X_2^2; \quad (44)$$

при $x_3=0$ і $x_4=-1$: $S(0,0; 0,8); \alpha = -18^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 2,2014 = 4,6764X_1^2 + 24,7126X_2^2; \quad (45)$$

при $x_3=0$ і $x_4=0$: $S(-0,3; 1,4); \alpha = -18^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y + 6,8277 = 4,6764X_1^2 + 24,7126X_2^2; \quad (46)$$

при $x_3=0$ і $x_4=1$: $S(-0,7; 2,0); \alpha = -18^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y + 11,4596 = 4,6764X_1^2 + 24,7126X_2^2; \quad (47)$$

для ударної в'язкості:

при $x_3=0$ і $x_4=-1,83$: $S(0,8; 0,3); \alpha = -25^\circ$;
канонічне рівняння

$$Y - 7,7238 = 2,0924X_1^2 + 10,6506X_2^2; \quad (48)$$

при $x_3=0$ і $x_4=-1$: $S(0,1; 1,1); \alpha = -25^\circ$;

канонічне рівняння

$$Y - 7,7238 = 2,0924X_1^2 + 10,6506X_2^2; \quad (49)$$

при $x_3 = 0$ і $x_4 = 0$: $S(-0,7; 2,0)$; $\alpha = -25^\circ$;

канонічне рівняння

$$Y + 1,2367 = 2,0924X_1^2 + 10,6506X_2^2; \quad (50)$$

при $x_3 = 0$ і $x_4 = 1$: $S(-1,6; 3,0)$; $\alpha = -25^\circ$;

канонічне рівняння

$$Y + 12,0174 = 2,0924X_1^2 + 10,6506X_2^2; \quad (51)$$

На рис. 1 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку інтенсивності зношування зразків композиції (I_1 і I_2) від вмісту карбонового волокна C_{KB} (%) та дисульфиду молибдену C_{MoS_2} (%) при фіксованому значенні часу змішування композиційного матеріалу $t_{зм} = 17,5$ хв. ($X_3 = 0$) та фіксованому часі попереднього подрібнення карбонового волокна $t_{подр} = 5$ ($X_4 = -1,83$), 10 ($X_4 = -1$), 16 ($X_4 = 0$) і 22 хв. ($X_4 = +1$). Аналіз цих перерізів показує, що на першому етапі випробувань мінімальна інтенсивність

зношування буде спостерігатися при вмісті MoS_2 в межах 3,4-14% та при вмісті карбонового волокна в межах 15-22%. При низькому (менше 9,4%) та при високому (більше 25%) вмісті KB спостерігається різке збільшення інтенсивності об'ємного зношування, яке не залежить від вмісту MoS_2 . При збільшенні часу попереднього подрібнення KB та незмінному часі змішування композиції спостерігається зменшення ділянки мінімальної інтенсивності зношування.

На другому етапі випробувань при низькому значенні часу подрібнення KB мінімальні значення інтенсивності зношування спостерігаються для низького вмісту твердого мастила і KB і поступово збільшуються зі збільшенням вмісту дисульфиду молибдену і карбонового волокна, причому збільшення вмісту твердого мастила веде до зменшення вмісту KB і навпаки. При високому вмісті KB інтенсивність

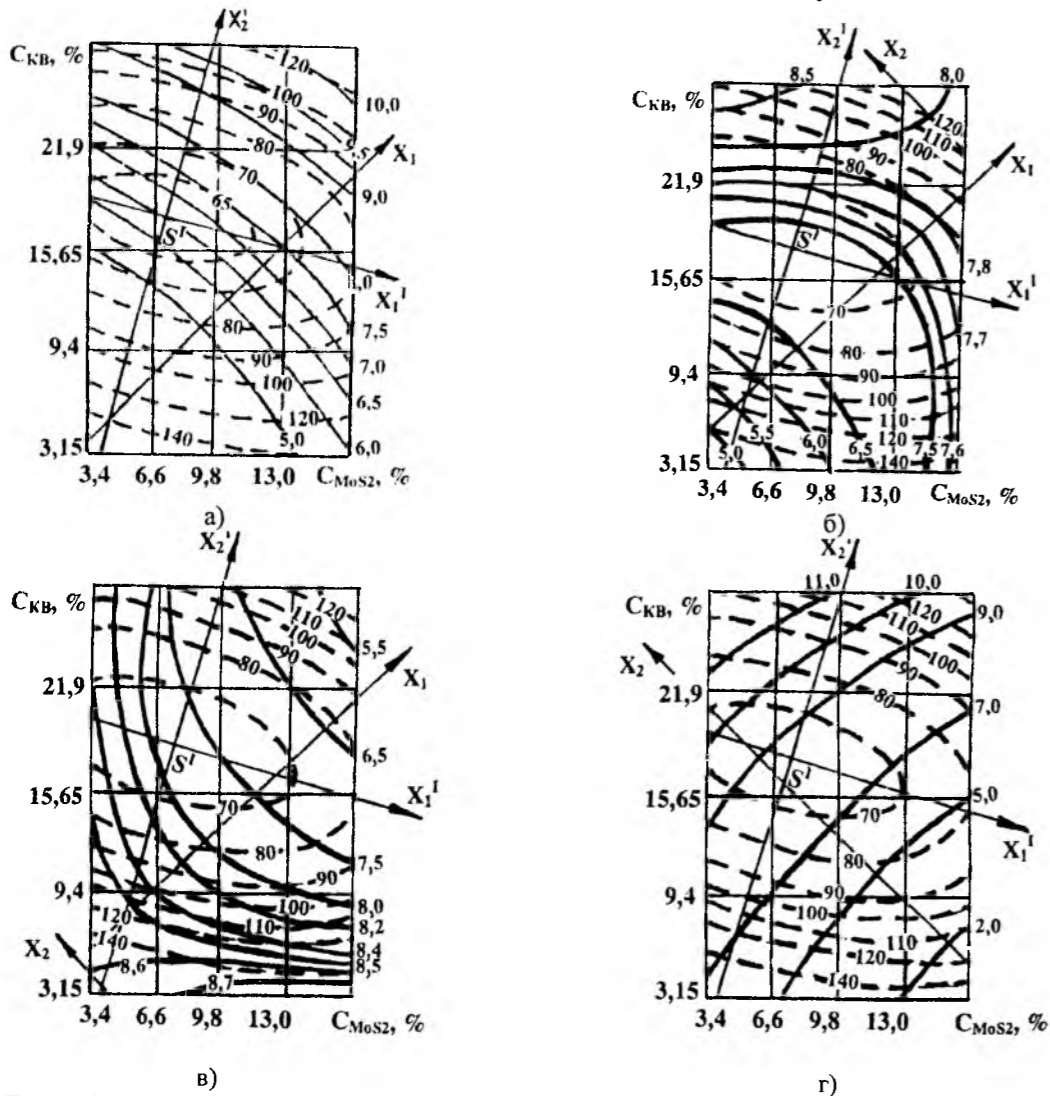


Рис. 1. Двовимірні перерізи функції відгуку питомої інтенсивності зношування при $t_{зм} = 17,5$ хв. ($X_3 = 0$) змішування композиції і $t_{подр} = 5$ ($X_4 = -1,83$) (а), 10 ($X_4 = -1$) (б), 16 ($X_4 = 0$) (в) і 22 ($X_4 = +1$) (г) хв. попереднього подрібнення карбонового волокна (крисковані лінії – перший етап $S_1 = 0...2$ км, суцільні – другий етап випробувань $S_2 = 2...12$ км). На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини інтенсивності зношування I (10^{-7} [мм³/Н·м]).

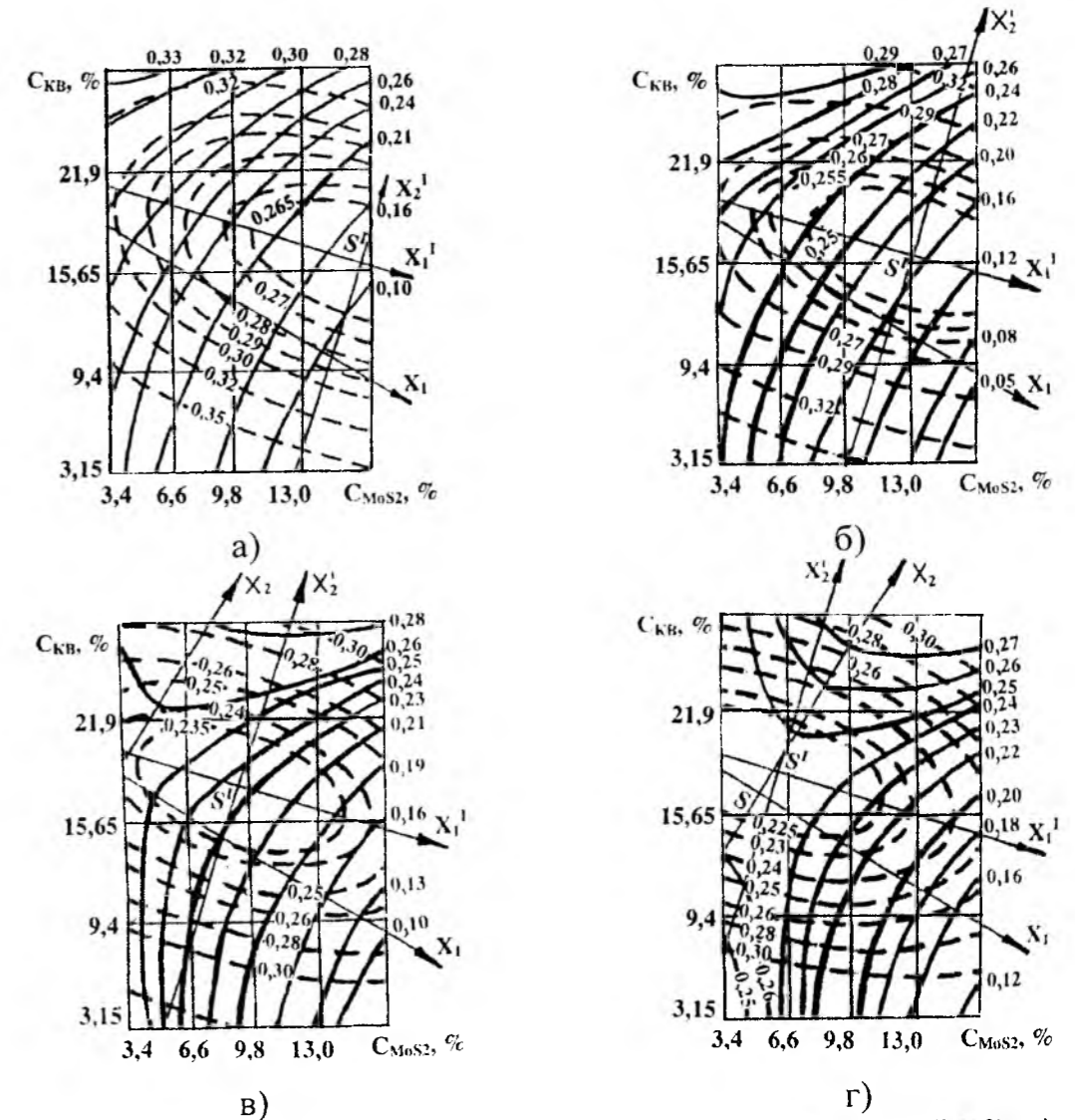


Рис. 2. Двовимірні перерізи функції відгуку – коефіцієнтів тертя при $t_{зм} = 17,5$ хв. ($X_3 = 0$) змішування композиції і $t_{подр} = 5$ ($X_4 = -1,83$) (а), 10 ($X_4 = -1$) (б), 16 ($X_4 = 0$) (в) і 22 ($X_4 = +1$) (г) хв. попереднього подрібнення карбонового волокна (крисковані лінії – на початку першого етапу $S_1 = 0...2$ км, суцільні – на початку другого етапу випробувань $S_2 = 2...12$ км). На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини коефіцієнтів тертя $\mu_{1к}$, $\mu_{1к}$.

зношування буде високою не залежно від вмісту MoS_2 . При поступовому збільшенні часу попереднього подрібнення мінімальна інтенсивність зношування спостерігається для високонаповнених композицій при високому вмісті твердого мастила (рис. 1в), при часі попереднього подрібнення KB 22 хв. (рис 1г) мінімальне зношування спостерігається для низьконаповнених композицій при високому вмісті MoS_2 . Для всієї ділянки факторного простору з вмістом KB 3-22% інтенсивність зношування залежить від взаємодії вмісту MoS_2 і KB і поступово збільшується зі збільшенням вмісту дисульфиду молибдену і карбонового волокна.

Для $I_{1к}$ при збільшенні часу попереднього

подрібнення і незмінному часі змішування композиції координати нового центру незмінні. Для $I_{2к}$ при збільшенні часу попереднього подрібнення спостерігається різке зміщення нового центру за межами ділянки факторного простору. Це свідчить про те, що на першому етапі інтенсивність об'ємного зношування буде залежати від часу змішування композиції, тоді як на другому етапі інтенсивність зношування є дуже чутливим параметром часу попереднього подрібнення карбонового волокна.

На рис. 2 зображено двовимірні перерізи функції відгуку коефіцієнта тертя зразків композиції на початку та в кінці першого етапу ($\mu_{1п}$ і $\mu_{1к}$) від вмісту карбонового волокна C_{KB} (%) та дисульфиду молибдену C_{MoS_2} (%) при фіксованому значенні часу змішування

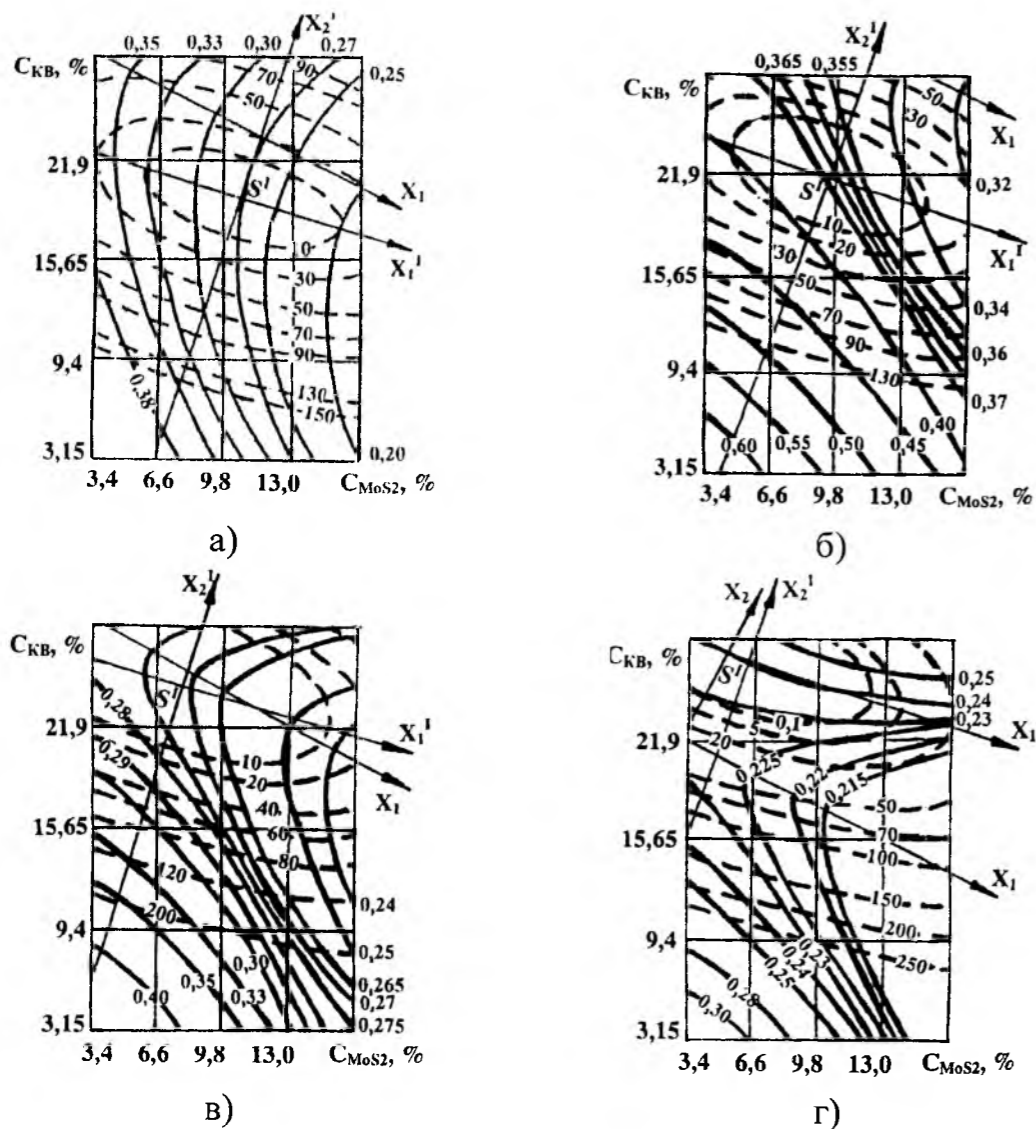


Рис. 3. Двовимірні перерізи функції відгуку – коефіцієнта тертя і відносного видовження при розтягуванні при $t_{зм} = 17,5$ хв. ($X_3 = 0$) змішування композиції і $t_{подр} = 5$ ($X_4 = -1,83$) (а), 10 ($X_4 = -1$) (б), 16 ($X_4 = 0$) (в) і 22 ($X_4 = +1$) (г) хв. попереднього подрібнення карбонового волокна (крисковані лінії – відносно видовження при розтягуванні, суцільні – коефіцієнт тертя в кінці другого етапу випробувань). На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини коефіцієнта тертя $\mu_{2к}$ і відносного видовження при розтягуванні ϵ_k (%).

композиційного матеріалу $t_{зм} = 17,5$ хв. ($X_3 = 0$) та фіксованому часі попереднього подрібнення карбонового волокна $t_{подр} = 5$ ($X_4 = -1,83$), 10 ($X_4 = -1$), 16 ($X_4 = 0$) і 22 хв. ($X_4 = +1$). Мінімальні значення коефіцієнта тертя на початку випробувань спостерігаються для композицій з вмістом KV 12-21%. Збільшення часу попереднього подрібнення карбонового волокна призводить до помітного зменшення коефіцієнта тертя, а також до зміщення зони мінімальних його значень в сторону меншого вмісту твердого мастила. Для низьконаповнених композицій (менше 12%) значне збільшення вмісту MoS_2 веде до незначного збільшення вмісту KV і навлаки, а для високонаповнених композицій коефіцієнт

тертя не залежить від вмісту MoS_2 . При збільшенні часу попереднього подрібнення KV новий центр дещо зміщується в сторону вищих значень вмісту KV і значно зміщується в сторону нижчого вмісту MoS_2 , що свідчить про те, що тривале попереднє подрібнення волокон призводить до зменшення коефіцієнта тертя при низькому вмісті твердого мастила.

Для коефіцієнта тертя в кінці першого етапу мінімальні значення спостерігаються для низьконаповнених композицій при високому вмісті MoS_2 . При зменшенні вмісту MoS_2 і незмінному вмісті KV коефіцієнт тертя збільшується. При збільшенні часу попереднього подрібнення новий початок координат зміщується

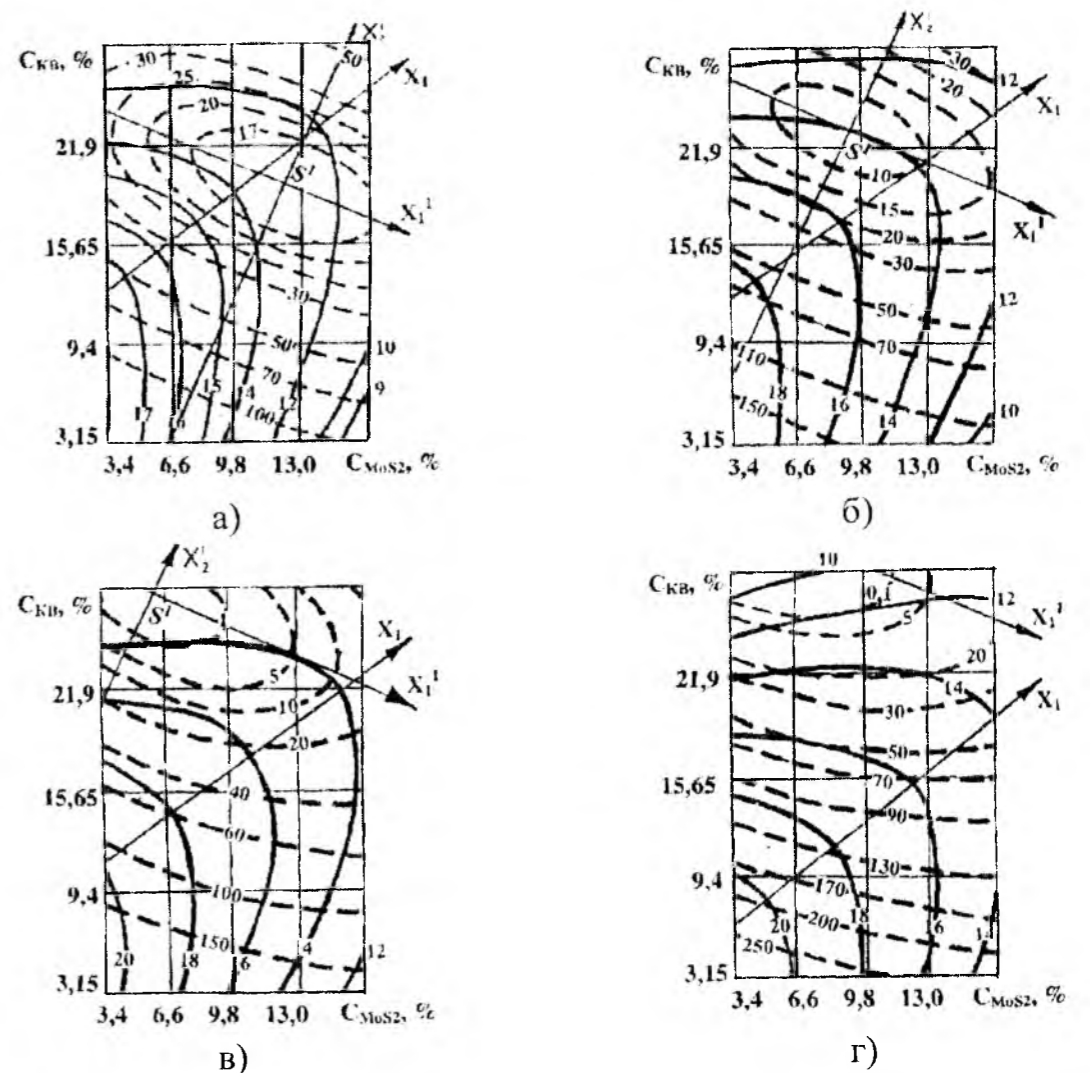


Рис. 4. Двовірні перерізи функції відгуку – міцності при розриві і питомої ударної в'язкості при $t_{зм} = 17,5$ хв. ($X_3 = 0$) змішування композиції і $t_{подр} = 5$ ($X_4 = -1,83$) (а), 10 ($X_4 = -1$) (б), 16 ($X_4 = 0$) (в) і 22 ($X_4 = +1$) (г) хв. попереднього подрібнення карбонового волокна (крисковані лінії – ударна в'язкість, суцільні – міцність при розриві). На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини міцності при розриві $\sigma_{р,к}$ [МПа] і питомої ударної в'язкості A_k [кДж/м²].

в сторону зменшення вмісту KV і збільшення вмісту MoS_2 , а це призводить до збільшення мінімальних значень коефіцієнта тертя і до зменшення максимальних його значень при незмінних відповідних значеннях вмісту MoS_2 і KV. При збільшенні часу попереднього подрібнення KV і незмінному часі змішування полімерної композиції високі значення коефіцієнта тертя спостерігається для низьконаповнених композицій при низькому вмісті MoS_2 і для високонаповнених композицій, причому для високонаповнених композицій поступове збільшення часу попереднього подрібнення KV спричиняє зменшення коефіцієнта тертя.

На рис. 3 зображено двовимірні перерізи функції відгуку коефіцієнта тертя зразків композиції в кінці другого етапу та відносного подовження при розтягуванні ($\mu_{2к}$ і ϵ_k) від вмісту

карбонового волокна C_{KB} (%) та дисульфіду молібдену C_{MoS_2} (%) при фіксованому значенні часу змішування композиційного матеріалу $t_{зм} = 17,5$ хв. ($X_3 = 0$) та фіксованому часі попереднього подрібнення карбонового волокна $t_{подр} = 5$ ($X_4 = -1,83$), 10 ($X_4 = -1$), 16 ($X_4 = 0$) і 22 хв. ($X_4 = +1$). Мінімальні значення коефіцієнта тертя в кінці другого етапу при низькому часі попереднього подрібнення спостерігаються на широкій ділянці факторного простору вмісту KV при високому вмісті MoS_2 , причому при низькому часі попереднього подрібнення KV коефіцієнт тертя практично не залежить від вмісту KV. При збільшенні часу попереднього подрібнення KV ділянка мінімальних значень коефіцієнта тертя розширюється (рис. 3 в, г) і зміщується в сторону нижчого вмісту KV і MoS_2 . Так при тривалому попередньому подрібненні KV з'являється ділянка мінімальних значень коефіцієнта тертя для

низьконаповнених композицій при високому вмісті MoS₂. Для часу попереднього подрібнення більше 5 хв. при незмінному часі змішування композиції KB зменшення вмісту KB веде до збільшення вмісту MoS₂ і навпаки. Ця залежність порушується при високому часі попереднього подрібнення KB для високонаповнених композицій, коли незначне зменшення вмісту KB спричиняє значне збільшення вмісту MoS₂. При збільшенні часу попереднього подрібнення KB і незмінному часі змішування композиції коефіцієнт тертя зменшується (рис. 3 б, в, г), що вказує на те, що μ_{2k} є дуже чутливим параметром часу попереднього подрібнення карбонового волокна.

Для відносного видовження при розтягуванні мінімальні його значення при низькому часі попереднього подрібнення KB спостерігаються при низькому часі попереднього подрібнення KB для композицій з вмістом KB 19-25% при вмісті твердого мастила 5-15%. В міру зменшення вмісту KB відносне видовження при розтягуванні збільшується і майже не залежить від вмісту MoS₂. Збільшення часу попереднього подрібнення при незмінному часі змішування композиції призводить до зміщення нового центру в сторону вищих значень вмісту KB і нижчих значень вмісту MoS₂ та розширення зони мінімальних значень відносного подовження при розтягуванні. Так при тривалому попередньому подрібненні KB мінімальні значення ϵ_k спостерігаються для високонаповнених композицій майже для всієї ділянки факторного простору вмісту MoS₂.

На рис. 4 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку міцності при розриві та ударної в'язкості зразків композиції ($\sigma_{p,k}$ і A_k) від вмісту карбонового волокна $C_{VB}(\%)$ та дисульфиду молібдену $C_{MoS_2}(\%)$ при фіксованому значенні часу змішування композиційного матеріалу $t_{zm} = 17,5$ хв. ($X_3 = 0$) та фіксованому часі попереднього подрібнення карбонового волокна $t_{подр} = 5$ ($X_4 = -1,83$), 10 ($X_4 = -1$), 16 ($X_4 = 0$) і 22 хв. ($X_4 = +1$). Максимальні значення міцності при розриві при низькому часі попереднього подрібнення KB спостерігаються для композицій з вмістом KB 3-14% при низькому вмісті MoS₂, а мінімальні – для низьконаповнених композицій при високому вмісті MoS₂. У міру зменшення значень міцності при розриві ділянка факторного простору вмісту KB значно розширюється. Збільшення часу попереднього подрібнення KB при незмінному часі змішування композиції призводить до збільшення значень $\sigma_{p,k}$ без порушення загальної закономірності. При тривалому попередньому подрібненні KB з'являється ще одна ділянка мінімальних значень міцності при розриві: для високонаповнених композицій при низькому вмісті MoS₂.

Мінімальні значення ударної в'язкості при низькому часі попереднього подрібнення KB

характерні для композицій з вмістом KB 16-22% на широкій ділянці факторного простору вмісту MoS₂. Зменшення вмісту KB призводить до різкого збільшення ударної в'язкості. Так для низьконаповнених композицій характерні високі значення ударної в'язкості, яка майже не залежить від вмісту MoS₂. Збільшення часу попереднього подрібнення KB при незмінному часі змішування композиції призводить до різкого зміщення нового початку координат в сторону вищих значень KB і нижчих значень MoS₂. Це супроводжується розширенням зони мінімальних значень ударної в'язкості при часі попереднього подрібнення більше 5 хв. Так при тривалому попередньому подрібненні KB мінімальну ударну в'язкість мають високонаповнені композиції на всій ділянці факторного простору вмісту MoS₂. Збільшення часу попереднього подрібнення карбонового волокна при незмінному часі змішування полімерної композиції спричиняє різке збільшення значень ударної в'язкості, особливо для низьконаповнених композицій.

Висновки

1. Мінімальні значення інтенсивності об'ємного зношування на першому етапі тертя спостерігаються для високонаповнених композицій, а на другому етапі – для низьконаповнених композицій. Зі збільшенням часу попереднього подрібнення карбонового волокна послаблюється залежність інтенсивності зношування від вмісту твердого мастила. На другому етапі інтенсивність зношування є дуже чутливим параметром часу попереднього подрібнення карбонового волокна.

2. Для коефіцієнтів тертя на початку першого і другого етапів тертя мінімальні їх значення спостерігаються для низьконаповнених композицій при високому вмісті твердого мастила. Збільшення часу попереднього подрібнення карбонового волокна призводить до помітного зменшення коефіцієнта тертя на початку першого етапу, а також до зміщення зони мінімальних його значень в сторону меншого вмісту твердого мастила, а для коефіцієнта тертя на початку другого етапу – до збільшення його мінімальних і зменшення максимальних значень при незмінних відповідних значеннях вмісту MoS₂ і KB. При збільшенні часу попереднього подрібнення KB і незмінному часі змішування композиції коефіцієнт тертя в кінці другого етапу зменшується, що вказує на те, що μ_{2k} є дуже чутливим параметром часу попереднього подрібнення карбонового волокна. На всі коефіцієнти тертя має вплив взаємодія вмісту твердого мастила і карбонового волокна.

3. Механічні властивості композицій на основі політетрафторетилену сильно залежать від

вмісту наповнювача і слабо від вмісту твердого мастила. Максимальні значення механічних властивостей спостерігаються для низьконаповнених композицій. Збільшення часу

попереднього подрібнення карбонового волокна при незмінному часі змішування композиції призводить до різкого збільшення механічних властивостей матеріалу.

Література

1. Сиренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. доктора техн. наук: 05.16.06. - К.: Ін-т матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 1997. - 431 с.
2. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. - К.: Техніка, 1985. - 195 с.
3. Мідак Л.Я. Антифрикційні властивості титану та його сплавів // Вісник Прикарпат. ун-ту., Сер. Хімія. – 2002. – вип. II. - С. 97-114.
4. Антифрикционная композиция флуорон-15: А.с. 1244933, С08J5/16, С08L27/18 / Г.А.Сиренко, Н.И.Кретов, В.П.Свидерский, Б.О.Таланкин, С.С.Конюк. - № 3697338; Заяв. 30.11.83.- Бюл. № 26, 1986.
5. К вопросу об изучении процесса превращения углеродистых волокон при высоких температурах / Н.М.Черненко, В.Г.Морозов, А.Т.Каверов, С.Д.Федосеев // Применение синтетических материалов. - 1975. - С. 52-56.
6. Антифрикционные термостойкие полимеры / Г.А.Сиренко, В.П.Свидерский, В.Д.Герасимов, В.З.Никонов. - К.: Техніка, 1978. - 246 с.
7. Сиренко Г.О., Шийчук О.В. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнених полімерів // Композиційні полімерні матеріали. - 2003. - XXV(1). - С. 49-53.
8. Жажигаев Л.С., Кишьян А.А., Романиков Ю.И. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. - М.: Атомиздат, 1978. - 232 с.
9. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний. - М.: Машиностроение, 1972. - 232 с.
10. Справочник по пластическим массам. В 2 т / под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. - М.: Химия, 1975. – т.1, 448 с. – т.2, 568 с.
11. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. - М.: Наука, 1965. - 340 с.
12. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента. - М.: Легкая индустрия, 1974. - 262 с.
13. Спиридонов А.А., Васильев Н.Г. Планирование эксперимента. – Свердловск: Урал. политех. ин-т, 1975. - 150 с.
14. Жлуктенко В.І., Наконечний С.І., Савіна С.С. Теорія ймовірностей і математична статистика: в 2-х ч.- Ч. II. Математична статистика. - К.: Нац. екон. ун-т, 2001. - 336 с.
15. Бендат Дж., Пирсол А. Измерение и анализ случайных процессов. - М.: Мир, 1971. - 408 с.

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Сиренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 621.762.3.(088.8)

М.Б. Квич¹, Г.О. Сіренко¹, В.І. Кириченко²

Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна

¹Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаніка,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

²Хмельницький національний університет, вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Досліджено зміни в кристалічній структурі поверхневих шарів при покритті карбонових волокон міддю, яке здійснювалося в процесі металізації за модифікованою формальдегідною та цинковою технологіями. Встановлено, що вміст міді у покритті мідь-оксиди міді можна збільшити за рахунок двошарового покриття по чергово цинковим та модифікованим формальдегідним способами.

Ключові слова: карбонове волокно, металізація, мідь.

М.В. Kvych¹, H.A. Sirenko¹, V.I. Kyrychenko²

The Copper Reduction in Surface Layers of the Metallized Carbon Fibres

¹'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

²Hmelnytsky National University, 11, Instytutska Str., Hmelnytsky, 29016, Ukraine

The changes of surface layers crystal structure of carbon fibres in the course of copper-plating were investigated. The metallic coating process using modified formaldehyde and zinc technology was realized. It is established, that copper content in copper-copper oxide increases when using two-layer alternately modified formaldehyde and zinc method.

Key words: carbon fiber, metallization, copper.

Стаття поступила до редакції 19.03.2008; прийнята до друку 30.03.2008.

Вступ

Відомо [1], що металізовані високомодульні графітізовані волокна збільшують твердість і зносостійкість термопластів порівняно з неметалізованими волокнами. При цьому збільшується здатність полімерів до утворення регулярних структур, що уповільнює деструктивні процеси в полімерній матриці при терті та зношуванні. Показано [1] також, що термоокисні процеси в самих волокнах уповільнюються в ряду покривних металів: Al > Sn > Pb > Fe > Cu, тобто мідь найменше гальмує термоокисні процеси.

Цей ряд характерний і для зносостійкості термопластів і реактопластів, які містять металізовані графітізовані волокна. Але, разом з тим, відомо, що якраз мідні покриття збільшують теплофізичні властивості таких волокон, а наявність у волокнах розгалуженої поверхні може

сприяти процесу вибіркового переносу міді при терті, значно зменшуючи зношування суміжної пари [2-4]. Ефект відновлення та переносу міді спостерігається при терті металічних пар в гліцерині, перфторполіефірах, полігліколях, мінеральних оливах, воді, що дає майже беззносну пару [2,4].

Деструктивні процеси в таких матеріалах пов'язані з утворенням оксидів металів на поверхні та низькотемпературною карбідизацією при хімічному, електрохімічному або термічному покриванні карбонових волокон (КВ) металами та контакті з киснем і кисневими сполуками. Останній процес – карбідизації – у випадку мідного покривання утруднений. Можна очікувати, що КВ, які отримані за ХМА – технологією [5,6], будуть більше придатними окисним процесам при мідненні, ніж за звичайною. Проблема полягає в тому, що міднення діелектричних матеріалів, якими є карбонізовані при 1123-1873К волокна, на відміну

від графітізованих при 2073-2673К волокон, додатково ускладнено антипіренами Na₂B₄O₇, (NH₄)₂HPO₄, що приводить в процесах відпалення до утворення поліфосфорних і поліборних кислот, поліфосфатів і поліборатів, В₂О₃, В₄С та аморфного піровуглецю [7], які присутні на поверхні як в процесі карбонізації і графітізації КВ, так і при наступних операціях модифікації та металізації готових карбонових волокон.

Мета роботи полягала у вивченні фазового складу поверхневих шарів міді, отриманих за формальдегідною технологією (ф) [8], модифікованою в [6], та цинковою технологією (Zn) [9] металізації карбонових волокон.

I. Експериментальна частина

Об'єктами дослідження були карбонові волокна УТМ-8 та текарм, отриманих за близькими технологіями, шляхом просочення гідратцелюлозних (віскозних) тканин антипіренами (NH₄)₂HPO₄ і Na₂B₄O₇·10H₂O з подальшим відпаленням при 723±20К в СН₄ та при 1123±50К в СН₄. Отримані карбонізовані тканини піддавали порізки на шматки від 4×4 до 6×6см і подрібненню в дробарці МРП-1 з подовими ножами при 7000 обертів за хвилину (частота обертання 117с⁻¹) протягом ~ 3,3хв. до насипної густини ~ 400-600кг/м³. Карбонові волокна мали масовий (об'ємний) розподіл Вейбулла або гама – розподіл за довжинами в межах 20-1000мкм [10].

Рентгенограми волокон знімали на установці УРС-60 в хромовому нефільтрованому К_α – випромінюванні методом Дебая – Шеррера в камерах РКД (діаметр камери 57,3мм). Фазовий склад поверхневих шарів волокон досліджували шляхом рентгенографічної зйомки на дифрактометрі ДРОН-3, використовуючи Cu K_α – випромінювання.

Поверхні зразків карбонових волокон, закріплених в матриці ПТФЕ, досліджували на растровому електронному мікроскопі РЕМ-200 із здатністю до розв'язання об'єкту 30-50нм та збільшення від 20 до 26.000. Збільшення змінювали ступенями з компенсацією при зміні прискорюючої напруги та цифрової реєстрації. Зразки знімали у звичайному режимі та з використанням «у»- модуляції. Поверхня зразка перед зйомкою ретельно очищала розчином хромпіка і етиловим спиртом.

II. Результати та обговорення

Відома технологія [8] міднення графітізованих поверхонь шляхом відновлення іонів міді (II) з водних розчинів сірчаної кислоти міді формальдегідом СН₂О у присутності луку – тартрату натрію – калію.

Недоліками відомого формальдегідного способу міднення графітових поверхонь є те, що цей процес складний, багатостадійний і довго протікає у часі (10-20год.). Міднення протікає лише на графітізованих волокнах з виділенням Cu⁰. У більшості репертів розчинів хімічного міднення вміст формальдегіду у кілька разів перевищує ту кількість, яка необхідна для реакції з міддю, що пов'язано з участю СН₂О в лужному середовищі в реакції Канніцаро та іншими процесами.

Але через пасивацію поверхні міді границя нарощування мідного покриття із свіжого розчину не перевищує 75-78% від маси графітізованого волокна. Процес вимагає травлення поверхні графітізованих волокон HNO₃, активації їх поверхні розчином SnCl₂ з концентрацією 37г/л у кислому середовищі (40мл/л конц. HCl) і сенсibiliзації поверхні розчином PdCl₂ з концентрацією 0,05-0,1г/л у кислому середовищі (10мл/л конц. HCl). Кожна операція підготовки і міднення КВ вимагає багаторазової промивки водою і фільтрації.

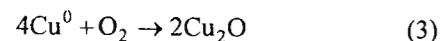
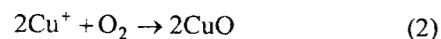
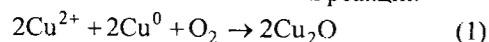
При мідненні високодисперсних карбонізованих волокон, отриманих за ХМА – технологією, проблема пасивації поверхні міді набуває особливого значення у зв'язку з тим, що металічна мідь, яка осідає на розвинуту поверхню КВ, має надвисоку каталітичну активність, викликаючи при цьому екзотермічні окисно-відновні реакції утворення Cu₂O і CuO.

Рентгенограми карбонового волокна текарм, що знімали на установці УРС-60, показують на рентгено-аморфний характер об'єкта дослідження. А рентгенограми цього ж волокна, яке покрито міддю за відомою формальдегідною технологією [8], підтверджують, що на поверхні модифікованого карбонізованого високодисперсного волокна утворюються шари Cu⁰ (hkl 111, 200, 220), Cu₂O (hkl 111, 220, 311, 222) та CuO (hkl 002, 200, 202, 113, 310, 222).

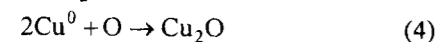
Відновлення пасивованих плівок хімічним і електрохімічним способом показало, що вони складаються у більшості з Cu₂O, товщина якої при мідненні за кілька хвилин досягає 10-30мкм, а при промиванні водою свіжоутвореного покриття міді шар Cu₂O зростає до 200-300мкм. З електронної мікрофотографії поверхні КВ текарм видно, що частинки шару Cu⁰ + Cu₂O + CuO утворюються в окремих точках поверхні волокна і виростають до розмірів від 16×16 до 24×40мкм з «ніжкою» 4-5мкм, якою закріплена частинка до волокна.

Таким чином, мідне покриття на карбонізованих волокнах неоднорідне, важко відтворюється за властивостями, має різну товщину. Процес міднення таких волокон вимагає інтенсивного перемішування суспензії, тобто міднення відбувається в об'ємі розчину, а виділений водень сорбується частинками волокна, внаслідок чого частина КВ спливає на поверхню

розчину, що вимагає їх постійного повернення в об'єм. Інтенсивне перемішування призводить до сильної аерації кисню повітря у розчин. Це приводить до утворення Cu_2O внаслідок як відновлення міді, так і в наслідок окиснення поверхні міді на волокні за схемами реакцій:



На стадії фільтрації мідних КВ спостерігається сильний розігрів маси, що прискорює процес окиснення високоактивної поверхні міді до Cu_2O за схемою:



Для зменшення явища пасивації поверхні мідних волокон досліджено вплив на формальдегідну технологію таких факторів:

1) на стадії міднення – підтримання рН розчину на рівні $12,5 \pm 0,3$; підтримання температури на рівні $293 \pm 5\text{K}$; введення стабілізуючих добавок, наприклад діетилдитіокарбоната натрію, – 5-10мл;

інтенсивне перемішування суспензії КВ у розчині міднення з барботуванням через розчин азоту;

2) на стадії фільтрації металізованих волокон – промивка волокон на фільтрі водним 5-7% розчином формаліну з NaOH (до $\text{pH} = 11,5-12$), потім водою і ацетоном; сталість розчину оцінювали за періодом індукції розкладу після введення 1мл розчину PdCl_2 (1г/л) в 50мл розчину міднення при 298К

Виявлено, що на швидкість міднення найбільше впливає концентрація Cu^{2+} і добавок та лужність розчину. Сталість розчину міднення залежить від концентрації CH_2O і добавок. Концентрацію CH_2O можна зменшити до 15-20мл/л, при цьому сталість розчину зростає, а швидкість міднення КВ зменшується. Введення таких операцій у технологію міднення було покладено в модифіковану формальдегідну технологію (мф).

Електронна мікрофотографія поверхні волокна підтвердила, що за модифікованою формальдегідною технологією міднення досягнуто рівномірне покриття на КВ.

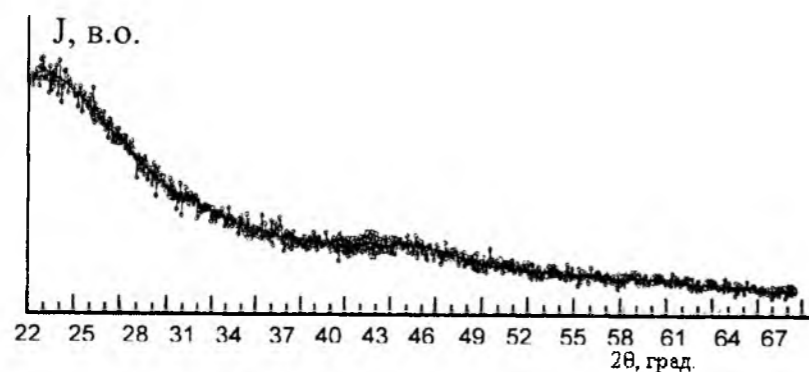


Рис. 1. Дифрактограма карбонового волокна текарм після 3,3хв. дроблення в МПП-1.

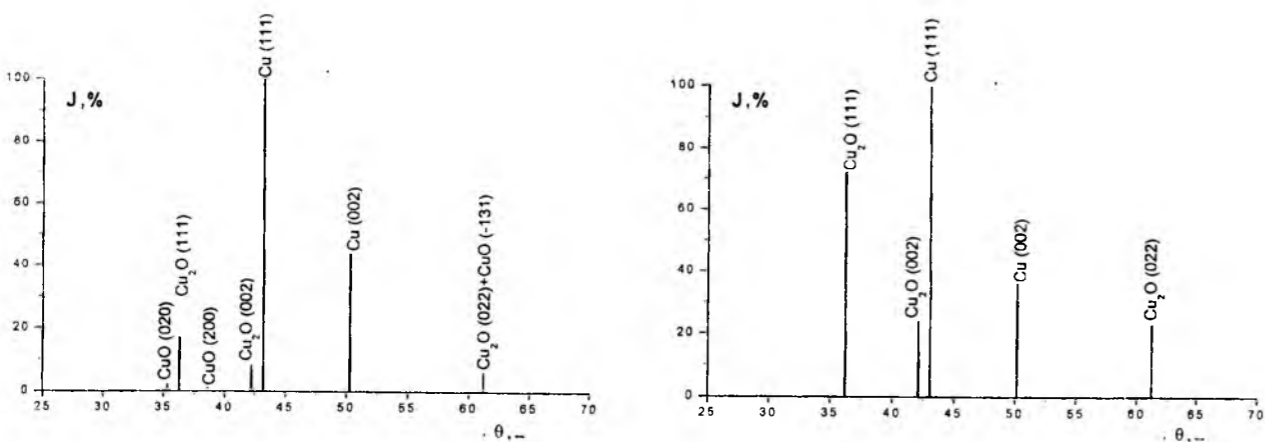


Рис. 2. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого одним (а) і двома (б) шарами міді за модифікованою формальдегідною технологією

На рис. 1 приведена дифрактограма карбонового волокна текарм.

Як видно з рис.1 для непокритого карбонового волокна текарм спостерігається рентгеноаморфна структура поверхневих шарів. Близька дифрактограма приведена в [11] для карбонового волокна УТМ-8. Для непокритого карбонового волокна УТМ-8 після 3,3хв. дроблення в МПП-1 спостерігається невелика рентгенівська упорядкованість шарів з параметрами: $d(002) = 0,386\text{нм}$ і $L(002) = L_c = 0,614\text{нм}$. При збільшенні часу дроблення в МПП-1 до 11хв. упорядкованість турбостратної структури зростає, але її ступінь залишається малою. Як для карбонового волокна текарм, так і УТМ-8, судити про розмір структурних елементів утруднено, тому що значний вміст аморфної фази карбону.

На рис.2 приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, яке покрите одним (рис.2а) або двома (рис.2б) шарами міді за модифікованою формальдегідною технологією.

Як видно з рис.2а, склад одношарового покриття на карбоновому волокні УТМ-8 має такі фази: Cu^0 (hkl 111, 002), Cu_2O (hkl 111, 002, 022) та CuO (hkl 020, 200, -131), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідає Cu^0 (інтенсивність піка $J_5 = 100\%$ для $2\theta_5 =$

43,174град.; $J_6 = 44\%$ для $2\theta_6 = 50,259\text{град.}$, решта Cu_2O ($J_2 = 17\%$ для $2\theta_2 = 36,287\text{град.}$; $J_4 = 8\%$ для $2\theta_4 = 42,230\text{град.}$; $J_7 = 4\%$ для $2\theta_7 = 61,186\text{град.}$); CuO ($J_1 = 2\%$ для $2\theta_1 = 35,302\text{град.}$; $J_3 = 1\%$ для $2\theta_3 = 38,646\text{град.}$; $J_7 = 2\%$ для $2\theta_7 = 61,186\text{град.}$). Сталі ґратки фази Cu^0 становлять: a, b, c = 0,36271(3)нм; $\gamma = 90\text{град.}$; фази Cu_2O : a, b, c = 0,42803(10)нм; $\gamma = 90\text{град.}$; фази CuO : a = 0,46840(0)нм; b = 0,51290(0)нм; c = 0,34250(0)нм; $\gamma = 99,5\text{град.}$ (табл.1).

Як видно з рис.2б, для двошарового покриття на карбоновому волокні УТМ-8 характерна відсутність рефлексів піків, що відносяться до CuO , але вміст Cu_2O збільшується, бо зростає інтенсивність піків відбиття (111) у ~ 4,24 рази, (002) ~ у 3 рази та (022) ~ у 5,75 рази. і зменшується J для (022) у 1,2 рази. Фазовий склад двошарового покриття є такий: Cu^0 (hkl 111, 002), Cu_2O (hkl 111, 002, 022), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідає Cu^0 ($J_3 = 100\%$ для $2\theta_3 = 43,056\text{град.}$; $J_4 = 36\%$ для $2\theta_4 = 50,150\text{град.}$) та Cu_2O ($J_1 = 72\%$ для $2\theta_1 = 36,206\text{град.}$; $J_2 = 24\%$ для $2\theta_2 = 42,100\text{град.}$; $J_5 = 23\%$ для $2\theta_5 = 61,193\text{град.}$). Сталі ґратки фази Cu^0 : a, b, c = 0,36352(2)нм; $\gamma = 90\text{град.}$; фази Cu_2O : a, b, c = 0,42832(21)нм; $\gamma = 90\text{град.}$ (табл.1).

Таблиця 1

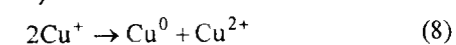
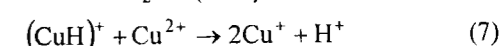
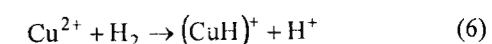
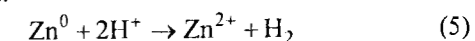
Залежність параметрів ґратки від технології металізації карбонізованого волокна

Технологія	Тип КВ	Сталі ґратки, нм							
		Cu^0				Cu_2O			
		нм			град.	нм			град.
		a	b	c	γ	a	b	c	γ
КВ+ Cu^0 (мф)	УТМ-8	0,36271	0,36271	0,36271	90	0,42803	0,42803	0,42803	90
КВ+ Cu^0 (мф)+ Cu^0 (мф)	УТМ-8	0,36352	0,36352	0,36352	90	0,46840*	0,51290*	0,34250*	99,5*
КВ+ Cu^0 (Zn) з об'єму	-	0,36189	0,36189	0,36189	90	0,42729	0,42729	0,42729	90
КВ+ Cu^0 (Zn)	УТМ-8	0,36244	0,36244	0,36244	90	0,42762	0,42762	0,42762	90
КВ+ Cu^0 (Zn)+ Cu^0 (Zn)	УТМ-8	0,36253	0,36253	0,36253	90	0,42808	0,42808	0,42808	90
КВ+ Cu^0 (Zn)+ Cu^0 (Zn)+ Cu^0 (Zn)	УТМ-8	0,36263	0,36263	0,36263	90	0,42857	0,42857	0,42857	90
КВ+ Cu^0 (мф)+ Cu^0 (Zn)	УТМ-8	0,36154	0,36154	0,36154	90	0,42694	0,42694	0,42694	90
КВ+ Cu^0 (Zn)+ Cu^0 (мф)	УТМ-8	0,36303	0,36303	0,36303	90	0,42985	0,43025	0,43025	90
КВ+ Cu^0 (Zn)+ Cu^0 (Zn)+ Cu^0 (мф)	УТМ-8	0,36292	0,36292	0,36292	90	0,43025	0,42985	0,42985	90
КВ+ Cu^0 (Zn)+ Cu^0 (Zn)+ Cu^0 (мф)	УТМ-8	0,36273	0,36273	0,36273	90	0,42859	0,42859	0,42859	90
КВ+ Cu^0 (Zn)+ ДЕДТК-натрію	Текарм					0,42865	0,42865	0,42865	90

* CuO

Дослідами знайдено, що практично всі перераховані недоліки формальдегідної технології [8] можуть бути усунені, якщо відновлення іонів міді проводити цинковим порошком у сірчанокислому розчині. Ефект досягається за рахунок відновлення Cu^0 цинком за контактнo-хімічним твердофазним механізмом в об'ємі розчину на міжфазній поверхні газ-рідина-тверде тіло за рахунок швидкого виділення активного водню та інтенсивного барботування його через

весь шар суспензії [9]. Схему хімічних рівнянь за цією технологією можна представити таким чином:



Рівняння (5) – (8) вказують на

багатостадійність механізму міднення за цинковою технологією, що веде до зниження енергії активації процесу і, відповідно, до зниження оптимальної температури міднення.

Розроблена технологія [6,9,12,13] полягає в тому, що КВ обробляють у розчині, який містить 20-40г/л CuSO_4 , 0,05-0,2г/л ZnSO_4 , 18-35г/л H_2SO_4 (конц.), потім при перемішуванні КВ з розчином у співвідношенні 20г:1л при 293К періодично додають частками по 1-2г порошку Zn^0 на протязі 0,5-1год. до вмісту його у розчині 15-46г/л, після чого продовжують обробку КВ при 293К, суспензію мідненого КВ фільтрують, промивають на фільтрі водою до рН = 7, потім ацетоном і висушують на повітрі. За рахунок введення ZnSO_4 досягається пришвидшення осадження міді, що обумовлено електролітичним механізмом процесу: необхідність створення в розчині міднення окисно-відновленої напівпари $\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$, що досягається за рахунок створення мінімальної вихідної концентрації іонів Zn^{2+} перед введенням Zn^0 .

Дослідження цинкової технології показало, що можна за один цикл досягнути привісок міді на волокні до 250% від маси КВ.

Розроблена цинкова технологія міднення дозволяє:

- не проводити попередню трудомістку підготовку поверхні КВ;
- спростити процес міднення, виключивши використання формаліну, багатостадійні операції підвищення змочуваності вуглецевої поверхні травлення, активації і сенсibilізації поверхні коштовними реактивими, багаточисленні промивки і сушки (формальдегідна технологія вимагає 10 стадій, цинкова - 3) та проводити процес на КВ з $T_k = 673-3273\text{K}$;
- пришвидшити процес міднення КВ (формальдегідна технологія 3-8 год., цинкова 1-2 год.) та скоротити загальну тривалість процесу (формальдегідна технологія 10-20год., цинкова 2-3год.);
- зробити дешевшим процес за рахунок виключення коштовних реагентів та багаторазового використання розчину міднення;
- підвищити хімічну і покривну однорідність покриття.

Дослідження поверхні КВ, підданого мідненню за цинковою технологією, методом електронної мікроскопії показало, що поверхня рівномірно покрита шаром матеріалу.

Як видно із дифрактограми карбонового волокна УТМ-8 (рис.3), покритого одним (а), двома (б) та трьома (в) шарами за цинковою технологією міднення, фазовий склад є таким: Cu^0 (hkl 111, 002) + Cu_2O (hkl 011, 111, 002, 022), при цьому, при збільшенні кількості шарів, зростає інтенсивність відбивання для Cu^0 .

Так, для одношарового покриття на волокні УТМ-8 (рис.3а) максимальна інтенсивність піків

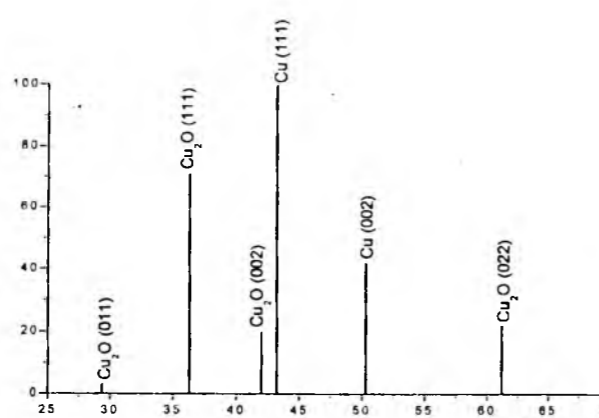
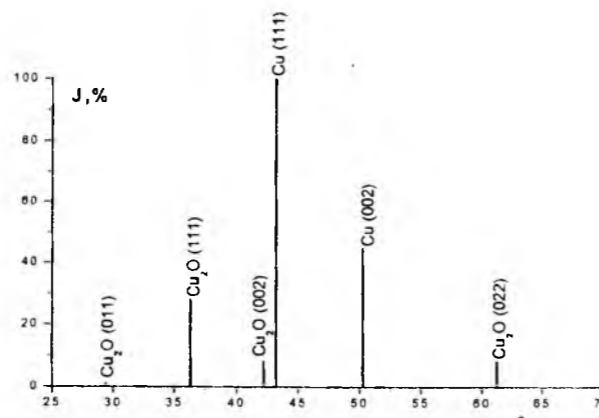
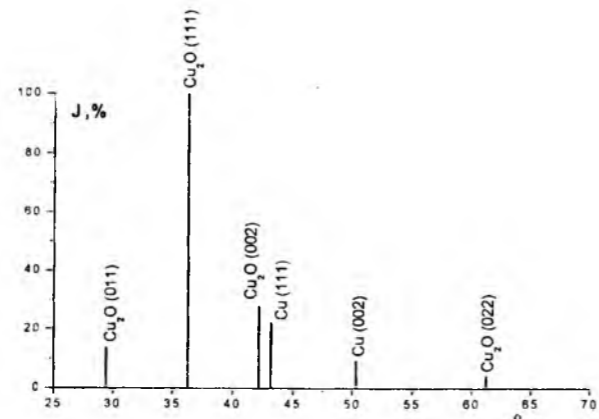


Рис. 3. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого одним (а), двома (б), трьома (в) шарами за цинковою технологією.

відповідала Cu_2O ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 36,264\text{град.}$; $J_1 = 14\%$ для $2\theta_1 = 29,420\text{град.}$; $J_3 = 28\%$ для $2\theta_3 = 42,156\text{град.}$; $J_6 = 4\%$ для $2\theta_6 = 61,217\text{град.}$), а для Cu^0 інтенсивність піків була менша ($J_4 = 22\%$ для $2\theta_4 = 43,162\text{град.}$; $J_5 = 9\%$ для $2\theta_5 = 50,295\text{град.}$). Сталі ґратки становили: для Cu_2O а, b, c = 0,42762(18)нм, $\gamma = 90\text{град.}$

для Cu^0 а, b, c = 0,36244(4)нм, $\gamma = 90\text{град.}$ (табл.1).

При цьому, з об'єму розчину міднення при покритті одним (першим) шаром КВ УТМ-8 за цинковою технологією методом фільтрації була видалена тверда фаза, склад якої містив Cu^0 (hkl 111, 002), Cu_2O (hkl 011, 111, 002, 022) та неідентифіковане відбиття спектру з $J_2 = 3\%$ для $2\theta_2 = 30,625\text{град.}$ (рис.4). Максимальна інтенсивність піків відповідала Cu^0 ($J_5 = 100\%$ для $2\theta_5 = 43,265\text{град.}$; $J_6 = 45\%$ для $2\theta_6 = 50,389\text{град.}$) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,36189(0)нм, $\gamma = 90\text{град.}$ (табл.1). Менша інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_1 = 3\%$ для $2\theta_1 = 29,579\text{град.}$; $J_3 = 40\%$ для $2\theta_3 = 36,373\text{град.}$; $J_4 = 13\%$ для $2\theta_4 = 42,260\text{град.}$; $J_7 = 13\%$ для $2\theta_7 = 61,311\text{град.}$) (рис.4) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,42729(10)нм, $\gamma = 90\text{град.}$ (табл.1).

Для двошарового покриття на волокні УТМ-8 (рис.3б) максимальна інтенсивність піків відповідала Cu^0 ($J_4 = 100\%$ для $2\theta_4 = 43,171\text{град.}$; $J_5 = 45\%$ для $2\theta_5 = 50,302\text{град.}$) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,36253(4)нм, $\gamma = 90\text{град.}$ (табл.1), а для Cu_2O інтенсивність піків була менша ($J_1 = 1\%$ для $2\theta_1 = 29,417\text{град.}$; $J_2 = 28\%$ для $2\theta_2 = 36,262\text{град.}$; $J_3 = 8\%$ для $2\theta_3 = 42,154\text{град.}$; $J_7 = 8\%$ для $2\theta_7 = 61,219\text{град.}$) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,42808(18)нм, $\gamma = 90\text{град.}$ (табл.1).

Для тришарового покриття на волокні УТМ-8 (рис.3в) максимальна інтенсивність піків також відповідала Cu^0 ($J_4 = 100\%$ для $2\theta_4 = 43,156\text{град.}$; $J_5 = 42\%$ для $2\theta_5 = 50,288\text{град.}$) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,36263(5)нм, $\gamma = 90\text{град.}$ (табл.1). Для Cu_2O інтенсивність піків була менша ($J_1 = 3\%$ для $2\theta_1 = 29,423\text{град.}$; $J_2 = 71\%$ для $2\theta_2 = 36,266\text{град.}$; $J_3 = 20\%$ для $2\theta_3 = 42,148\text{град.}$; $J_6 = 22\%$ для $2\theta_6 = 61,216\text{град.}$) (рис.3в) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,42857(8)нм, $\gamma = 90\text{град.}$ (табл.1).

Таким чином, вміст фази Cu_2O максимальний для одношарового покриття, значно зменшується для двошарового покриття і знову зростає для тришарового покриття за цинковою технологією.

Спроба зменшити пасивацію поверхні мідненого волокна діелектриком Cu_2O за рахунок синтезу мідного комплексу діетилдітіокарбматової кислоти на волокні текарм (рис.5) дала такий результат: фазовий склад поверхні мідненого КВ складався виключно з Cu_2O (hkl 111, 002, 022, 113) (рис.5), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_6 = 100\%$ для $2\theta_6 = 36,261\text{град.}$; $J_7 = 35\%$ при $2\theta_7 = 42,129\text{град.}$; $J_8 = 26\%$ при $2\theta_8 = 61,226\text{град.}$; $J_9 = 19\%$ для $2\theta_9 = 73,372\text{град.}$). Сталі ґратки фази Cu_2O становили: а, b, c = 0,42865(3)нм, $\gamma = 90\text{град.}$ (табл.1). Неідефіковані відбитки спектру в межах $J_{1,5} = 4-16\%$ відносилися до $2\theta_1 = 23,945\text{град.}$; $2\theta_2 = 24,481\text{град.}$; $2\theta_3 = 27,858\text{град.}$; $2\theta_4 = 33,279\text{град.}$; $2\theta_5 = 35,548\text{град.}$ і з великою ймовірністю їх можна віднести до мідного комплексу діетилдітіокарбматової кислоти.

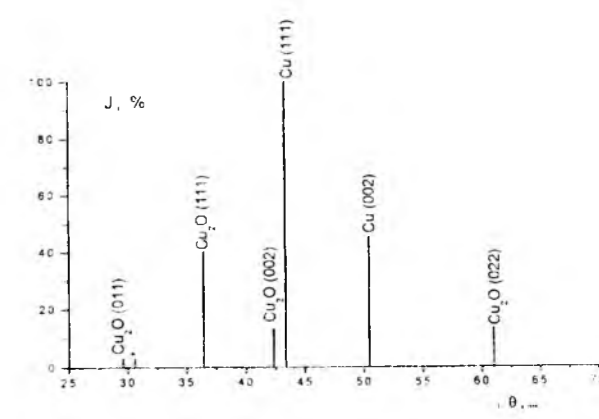


Рис. 4. Дифрактограма твердої фази, видаленої з об'єму розчину міднення при покритті одним (першим) шаром карбонового волокна за цинковою технологією.

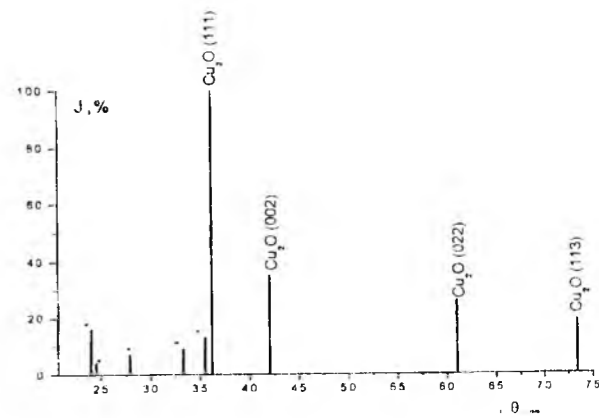


Рис. 5. Дифрактограма карбонового волокна текарм, покритого одним шаром за допомогою мідного комплексу діетилдітіокарбматової кислоти за цинковою технологією.

Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна можна досягнути за рахунок двошарового покриття почергово за формальдегідною і цинковою або цинковою і формальдегідною технологіями. Рис.6 показує на зміну фазового складу покриття при таких маніпуляціях.

Як видно з рис.6а, для двошарового покриття на карбоновому волокні УТМ-8, яке утворене за модифікованою формальдегідною (перший шар) та цинковою (другий шар) технологіями, зменшується вміст фази Cu^0 і збільшується вміст фази Cu_2O порівняно з двошаровим покриттям за формальдегідною (рис.2б) або цинковою (рис.3б) технологіями. Фази склалися з Cu_2O (hkl 011, 111, 002, 022) та Cu^0 (hkl 111, 002). Максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_1 = 5\%$ для $2\theta_1 = 29,554\text{град.}$; $J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 36,408\text{град.}$; $J_3 = 35\%$ для $2\theta_3 = 42,298\text{град.}$; $J_6 = 32\%$ для $2\theta_6 = 61,370\text{град.}$) (рис.6а)

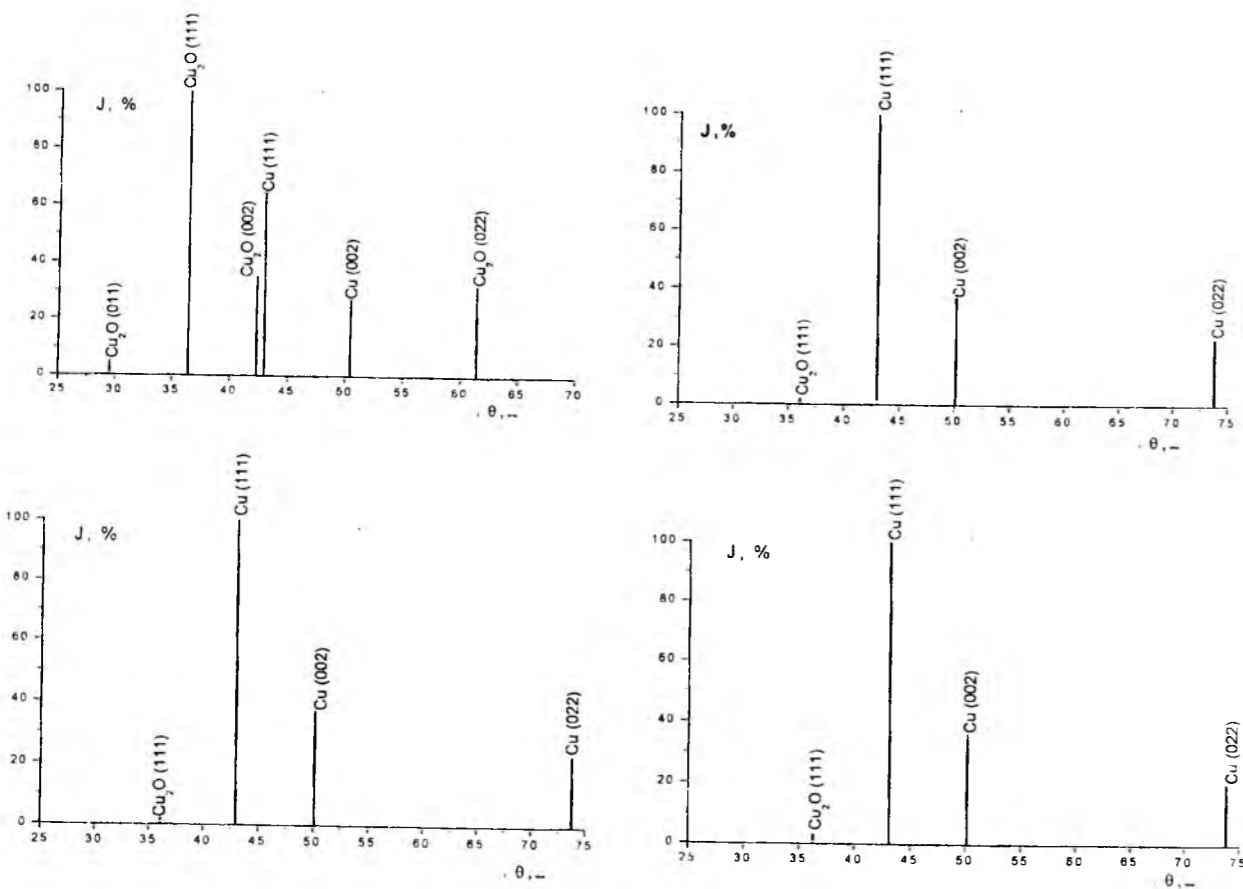


Рис. 6. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8 (а,б,в) і текарм (г), покритого двома шарами: за формальдегідною (перший шар) та цинковою (другий шар) (а), за цинковою (перший шар) та формальдегідною (другий шар) (б) технологіями, і трьома шарами: за цинковою (перший і другий шар) та формальдегідною (третій шар) (в,г) технологіями.

зі сталими ґратки: а, б, с = 0,42694(3)нм, $\gamma = 90^\circ$, а для Cu^0 інтенсивність піків була менша ($J_4 = 64\%$ для $2\theta_4 = 43,310^\circ$; $J_5 = 27\%$ для $2\theta_5 = 50,440^\circ$) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36154(0)нм, $\gamma = 90^\circ$. (табл.1).

Як видно з рис.6б, для двошарового покриття на карбоновому волокні УТМ-8, яке утворено за цинковою (перший шар) та модифікованою формальдегідною (другий шар) технологіями, домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 43,031^\circ$; $J_3 = 37\%$ для $2\theta_3 = 50,152^\circ$; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809^\circ$) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36303(16)нм, $\gamma = 90^\circ$. (табл.1). На дифрактограмі рис.6б виявлений лише один пік малої інтенсивності Cu_2O (hkl 111) ($J_1 = 2\%$ для $2\theta_1 = 36,128^\circ$) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,43025(0)нм, $\gamma = 90^\circ$. (табл.1).

Якщо карбонове волокно УТМ-8 покрито трьома шарами (перший і другий шар – за цинковою, а третій – за модифікованою формальдегідною технологіями), то вміст фази Cu^0 ще більше зростає (рис. 6в), при цьому ця дифрактограма близька до дифрактограми, що

зображена на рис.6б. Таким чином, чергування покриття КВ міддю за цинковою, а потім модифікованою формальдегідною технологіями приводить до майже повного відновлення Cu_2O . Ці процеси відбуваються в однаковій мірі на двох типах карбонових волокон УТМ-8 (рис.6а,б,в) і текарм (рис.6г), які відрізняються вихідними органічними волокнами і технологією термообробки. Тришарове покриття на карбоновому волокні текарм (перший і другий шари – за цинковою, а третій – за модифікованою формальдегідною технологіями) складається (рис.6г) майже з однієї фази Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю піків $J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 43,110^\circ$; $J_3 = 36\%$ для $2\theta_3 = 50,297^\circ$; $J_4 = 20\%$ для $2\theta_4 = 73,809^\circ$. зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36273(15)нм, $\gamma = 90^\circ$. (табл.1); на дифрактограмі (рис.6г) спостерігається один пік малої інтенсивності, що віднесений до Cu_2O (hkl 111): $J_1 = 3\%$ для $2\theta_1 = 36,273^\circ$. (сталі ґратки: а, б, с = 0,42859(0)нм, $\gamma = 90^\circ$).

Висновки

Вміст міді Cu^0 у покритті $\text{Cu}^0 - \text{Cu}_2\text{O}$ можна збільшити за рахунок двошарового покриття

почергово цинковою та модифікованою формальдегідною технологіями.

Література

1. Бурга А.И., Дубкова В.А., Кобета А.В. Антифрикционные материалы на основе термопластов, армированных металлоуглеродными волокнами // *Материалы Международ. Симпозиума «Трение фрикционных материалов»*, т.1. - Ярославль, 1991. - С. 45-49.
2. Гаркунов Д.Н. Триботехника. - М.: Машиностроение, 1985. - С. 267-319.
3. Поляков А.А., Гаркунов Д.Н. Избирательный перенос // *Трение, изнашивание и смазка. Справочник, Кн.2 / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Аликина.* - М.: Машиностроение, 1979. - С.23-48.
4. Повышение износостойкости на основе избирательного переноса / Под ред. Д.Н. Гаркунова. - М.: Машиностроение, 1977. - 215с.
5. Способ получения антифрикционной композиции «флубон»: А.с. №1736171 (СССР) / Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник. Заяв. №4741996 від 3.10.89. Оуб. 22.01.92.
6. Сиренко Г.О. Створення антифрикційних композиційних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. ...доктора техн. наук. - К.: Ін-т матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 1997. - 431с.
7. Сиренко Г.О., Федоришин О.І., Мідак Л.Я. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // *Фізика і хімія твердого тіла.* - 2006. – т.7, № 2. - С. 274-288.
8. Шалкаускас М., Вашкаліс А. Химическая металлизация пластмас. - Л.: Химия, 1985. – 144 с.
9. Способ химического меднения углеродных материалов: А.с. №1604862 (СССР) / В.Н. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко. Заяв. №4465219 від 16.05.88. Оуб. 7.11.90.
10. Сиренко Г.О., Шийчук О.В. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнення полімерів // *Композиційні полімерні матеріали.* - 2003. – т.25, № 1. - С. 49-53.
11. Антифрикционные термостойкие полимеры / Г.А.Сиренко, В.П.Свидерский, В.Д.Герасимов, В.З.Никонов. – К.: Техніка, 1978. – 246 с.
12. Кириченко В.И., Сиренко Г.А., Кириченко Л.М. Получение и работоспособность антифрикционных материалов с медненным наполнителем // *Вопросы химии и химической технологии.* - 1991. - № 94. - С. 113-118.
13. Кириченко В.І., Сиренко Г.О., Кириченко Л.М. Трибоактивація хімічних процесів у нових високоефективних композитних матеріалах // *Тези допов. наук.-практ. конф. «Науково-місткі технології подвійного призначення».* - К., 1994. - с. 76.

Квич М.Б. – аспірантка кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Сиренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Кириченко В.І. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Хмельницького національного університету.

О.М. Верста-Ядлош

Вплив похідних четвертинних солей хінолінію на стійкість до штамів бактерій овочів

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна.

Стаття містить дослідження фунгіцидної активності заміщених 3-метиллепідинієвих солей із метальним, гідроксильним чи метоксизамісниками в лепідинієвому ядрі. Показано, що найвища активність у препаратів із замісниками в 6-положенні хінолінієвого ядра та з алкільними замісниками біля атома Нітрогену лепідинієвого ядра.

Ключові слова: хіноліні, триметиніндохінокарбоціаніни, лепідин, індоленін, фітофтороз, сenna паличка, синегнійна, стафілокок, фенотіазин, акредин, фенантретин.

O.M. Versta-Yadloch

Influence of Derivative Quarter Salts of Hinolinium is on Firmness to the Cultures of Bacteria of Vegetables

'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.

This article contains the research of fungicide activity of some indoquinocarbon anions. Some of them have middle fungicide properties against mentioned diseases of plants.

Key words: hinolin, trimethynindohinocarbotsianine, lepidine, indolenine, fitoflorose, stafilococos, acredine.

Стаття постуила до редакції 15.01.2008; прийнята до друку 31.03.2008.

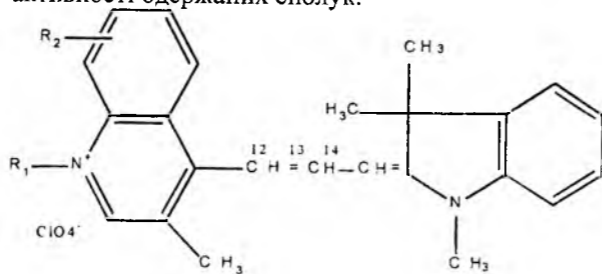
Вступ

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

Антигельмінтні властивості заміщених алкіламінофенілхінолінієвих солей були виявлені групою американських вчених [3]. М.С. Козлов [4] вказує на високу антивірусну активність похідних бензо-(f)-хінолінію. С.В.Шинкаренко і Г.Т.Пілюгін [5] вказують на біологічну активність азометинів хінальдінію, особливо відмічається дизенфікуюча активність синтезованих сполук. О.П.Опанасенко, Г.К.Палій і П.В.Присяжнюк [6] випробували на антимікробну активність деякі хіностирили і виявили високу активність

синтезованих сполук по відношенню до стафілокока, штаму сибірської язви тощо. Широке дослідження похідних хінолінію, солей фенантридинію, акрединію провели науковці Івано-Франківської області [7-9]. Вони виявили високу активність синтезованих сполук проти золотистого стафілокока, сенної палички, синегнійної палички, кишківної палички та грибкових бактерій типу Кандіда.

Метою роботи є дослідження фунгіцидної активності одержаних сполук:



I. Експериментальна частина

Фізико-хімічні властивості синтезованих автором сполук приведені у табл.1. Дослідження фізико-хімічних та фунгіцидних властивостей проводились у Московському інституті хімічних засобів захисту рослин. Результати досліджень фунгіцидних властивостей представлені в табл.2 у відсотках подавлення росту міцелію грибів та бактерій.

II. Результати та обговорення

За результатами випробувань (табл.2) встановлено, що такі сполуки як феніл-(бензо-f)-похідне індохінокарбоціаніну та сполуки з фенільним та нафтильним замісниками біля атома Нітрогену пригнічують ріст Rhiz. sol. Так індохінотриметинкарбоціанін, який містить бензильний замісник біля атома Нітрогену 3-метиллепідинієвого ядра, на 40% пригнічує ріст Rhiz. sol., на 25% відбувається пригнічення росту грибів під впливом сполуки з метильним замісником біля азоту лепідинієвого ядра та з гідроксильним замісником в 6-положенні ядра лепідинію; на 14 % пригнічує ріст цього мікроорганізму сполука з N-бензильним радикалом та 6- метокси- замісником в лепідинієвому ядрі і такий же результат спостерігається під впливом сполуки з фентіолепідинієвим циклом (14%). Проте дещо

нижчу активність проти цих грибів проявляє сполука з N-бензил-6-метильним – (а не 6-метоксильним замісником), а саме 10% пригнічення росту шкідливої мікрофлори.

Припинення росту Fusarium mop. не відбувається в присутності фенотіазінового похідного триметиніндохінокарбоціаніну. Похідні індохінокарбоціанінів з алкільними замісниками біля азоту хінолінієвого ядра з N-метильним, N-етильним, N-фенільним та N-бензил-6-метокси радикалами в лепідинієвим циклі досліджених сполук пригнічують ріст цих грибів на 25% кожний. Особливу активність проявляє триметиніндохінокарбоціанін з N-нафтильним замісником в ядрі хінолінію – на 50%. Сполуки з N-метил-6-гідроксизамісниками в ядрі лепідинію та N-бензильним замісником пригнічують ріст Fus. mop. лише на 14 %. Отже, окремі із синтезованих препаратів можуть використовуватись як фунгіцидні препарати.

Найбільш активними сполуками проти грибів Xant. malv. виявились ті препарати, котрі містять кисневмісні замісники в 6-положенні хінолінієвого ядра, а саме: з N-метил-6-гідрокси радикалами та сполука з N-бензил-6-метокси-замісниками в лепідинієвим ядрі. Вони пригнічують ріст цих грибів на 40% і 30 % відповідно. А от сполуки з N- бензильним та сполука з N- нафтильним замісниками біля атома Нітрогену хінолінієвого ядра можуть пригнічувати ріст цих грибів лише на 20%. Ще нижчу активність проти Xant.malv. виявили

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості перхлоратів

1-Alk(Ar)-3-метил-4-триметин-[1-3,3-триметил-2-формілметилен]індохінокарбоціанінів

№сп.	R ¹	R ²	T _{топ.} °C	Брутто форм.	Знайдено Cl \ N	Обчислено Cl \ N	Вихід в г	Макс.погл. в нм в бутанолі
1	Metyl	H	128-130	C ₂₅ H ₂₇ N ₂ ClO ₄	7,24/6,24	7,13/6,16	57	589(3,48)
2	Metyl	OH	150-152	C ₂₅ H ₂₇ N ₂ ClO ₅	7,37/6,03	7,53/5,94	68	587(3,28)
3	Etyl	H	135-137	C ₂₆ H ₂₉ N ₂ ClO ₄	7,62/5,79	7,56/5,98	71	602(3,59)
4	Benz.	H	145-147	C ₃₁ H ₃₁ N ₂ ClO ₄	6,54/5,04	6,68/5,28	94	600(3,12)
5	Benz.	6-metyl	159-162	C ₃₂ H ₃₃ N ₂ ClO ₄	6,38/5,24	6,54/5,17	51	594(3,69)
6	Benz.	6-metox	158-162	C ₃₂ H ₃₃ N ₂ ClO ₅	6,47/5,07	6,36/4,98	80	608(3,14)
7	Phen.	H	137-139	C ₃₀ H ₂₉ N ₂ ClO ₄	6,97/5,30	6,86/5,42	52	610(3,87)
8	Napht	H	180-182	C ₃₄ H ₃₁ N ₂ ClO ₄	8,79/4,81	8,68/4,92	35	-
9	Phen.	Benzo-f-	176-178	C ₃₄ H ₃₁ N ₂ ClO ₄	8,62/4,87	8,68/4,92	32	650(3,73)
10	o-phe-	Nylen-S -	163-165	C ₃₀ H ₂₇ N ₂ ClO ₄ S	6,37/5,22	6,25/5,12	55	683(4,02)

Таблиця 2

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

сполуки з: а) N-феніл-; б) N-фенілбензо-f- ; в) N – фентіо- замісниками в ядрі лепідинію, вони пригнічують ріст цих грибів на 10%.

Висновки

1. Результати експерименту показують, що вищу активність проти досліджених штамів бактерій проявляють заміщені 3-метиллепідинієвих солей із метильним, гідроксильним чи метоксизамісниками в лепідинієвім ядрі.

2. Дослідження активності синтезованих препаратів проти *Fusarium monilif* довело, що найвища активність у препаратів із замісниками в 6-положенні хінолінієвого ядра та з алкільними замісниками біля атома азоту лепідинієвого ядра.

3. Найвищу активність проти *Xant. malv* показали досліджені препарати, які містять Оксиген (а саме гідрокси- чи метокси групи в 6-положенні хінолінового ядра).

4. Активними проти *Rhiz. sol.* виявились сполуки із N-бензильними замісниками в хінолінієвім ядрі та з фенотіазинієвим ядром.

Література

1. Сельскохозяйственные бактерициды: Пат. 1438 Япония, МКИ 30 F 371. 3Ж 21/ А01П / Сэто Ю., Янагути Х., Сакадзума К., Мисато А. – Опубл.14.01.71.РжХим.-1971.-23Н646П.
2. Изучение антиферментных свойств бензо-(f)-хинолина / Н.С.Козлов, И.Г.Щербак, О.Д. Жихарева и др. // Весті Академії Навук БССР. Серія хім. н. - 1982. - №1 .- С.23-25.
3. Chinolinantihelmyk / 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(f)хинолина / Н.С.Козлов, В.А.Серганина, М.Н. Шашихина и др. // Весті Академії Навук БССР . Серія хім.н. – 1978. - №1. – С.70-74.
5. Шинкоренко С.В., Пилогин Г.Т. Синтез и некоторые биологические свойства азометиниов хинальдиния // 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., Гуцулак Б.М. Синтез и противомикробная активность солей октотетрагидроакрединия // Хим-фарм. журнал. - 1979. - № 12 . – С.36-40.
8. Протимікробна активність симетричних і несиметричних триметинхіноціанінів / Б.М.Гуцулак, С.Т.Дзюбак, О.М.Верста і ін. // Фарм. журнал . – 2001. - № 3. – С.64-67.
9. Возняк С.В., Савицкая Л.Г., Непорадный Д.Д. Противомикробная активность четвертинных солей 4-(п-диметиламиностирил)хинолина // Хим.-фарм. журнал . – 1984. - № 8.- С. 951-954.

Верста-Ядлош О.М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

- 1.1. Засновник Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія (далі Вісник) – Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».
- 1.2. Вісник зареєстрований Міністерством юстиції України: Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації серія КВ №13140-2024 від 25.07.2007 р.
- 1.3. Вісник є науковим збірником і приймає до розгляду наукові статті за результатами досліджень (від 3 до 16 сторінок) і наукові оглядові статті (до 20 сторінок), рецензії та матеріали на правах дискусії за такою тематичною спрямованістю:
 - неорганічна хімія;
 - органічна хімія;
 - аналітична хімія;
 - фізична і колоїдна хімія;
 - хімія високомолекулярних сполук;
 - пластичні маси;
 - радіохімія;
 - трибохімія;
 - хімія і технологія мастильних матеріалів;
 - композиційні матеріали;
 - хімічна технологія;
 - біоорганічна хімія (хімічні науки);
 - фізика і хімія твердого тіла (хімічні науки);
 - математичні методи в хімії та хімічній технології;
 - українська хімічна термінологія та номенклатура.
- 1.4. Вісник видається українською та англійською мовами і має статус вітчизняного, сфера розповсюдження – загальнодержавна. Вісник є фаховим виданням з хімічних, фізико-математичних і технічних наук.
- 1.5. Вісник адресується такій категорії читачів: викладачі, студенти, наукові співробітники вищих навчальних закладів, наукові співробітники науково-дослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академії галузевих Міністерств України.
- 1.6. Вісник друкує переважно статті викладачів, аспірантів і студентів Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника і, в першу чергу, його базових підрозділів з хімії – кафедри теоретичної і прикладної хімії, органічної та аналітичної хімії, кафедри фізики і хімії твердого тіла, Фізико-хімічного інституту.
- 1.7. Окрім статей і оглядів Вісник публікує: повідомлення обсягом від 1 до 3 сторінок, які містять абсолютно нові результати і потребують термінового оприлюднення для захисту пріоритету, статті на замовлення (не більше 1 статті у випуск, обсягом до 10 сторінок), які є узагальненням і узгодженням власних досліджень і публікацій і становлять загальний інтерес для широкого кола читачів, а також новітні навчальні програми або науково-методичні та навчально-методичні розробки з хімії і хімічної технології. Вісник не публікує серійні (з продовженням) статті.
- 1.8. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Серія Хімія, починаючи з V випуску 2008 р., є правонаступником Вісника Прикарпатського університету. Серія Хімія, випусків I (2001 р.), II (2002 р.), III (2002 р.), IV (2004 р.).
- 1.9. Стаття, яка подається для публікації, повинна містити: текст статті, рисунки, підписи до них, таблиці, реферати українською і англійською мовами, відомості про установу (установи), де виконана робота та її адресу, відомості про авторів (науковий ступінь, вчене звання, посада).
- 1.10. Два примірника надрукованої статті українською або англійською мовами (допускаються статті на латині, німецькою, іспанською або польською мовами) подаються разом з комп'ютерним диском (дискетою), який містить ідентичну електронну версію статті.

Текст статті повинний бути збережений у MS Word (*.rtf,*.doc) форматі; рисунки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, CDR, Mathcad, Microcal Origin (*.obj). Рисунки, що виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищенаведені графічні формати.

- 1.11. Усі статті, повідомлення, огляди тощо, які подаються у Вісник, рецензуються в редакції членами редакційної колегії. Автори – члени редколегії – публікують статті без рецензій і експертного висновку і несуть повну відповідальність за подану інформацію. Всі решта авторів подають разом із статтею до редакції експертний висновок про можливість відкритої публікації статті (для авторів з України та країн СНД) та лист-направлення установи, у якій виконані дослідження і результати яких представлені у статті. При відсутності експертного висновку всю відповідальність за подану інформацію несуть автори.
- 1.12. Рукописи надсилаються за адресою: Редакція Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Інститут природничих наук, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7-й поверх), Івано-Франківськ, 76000, Україна. E-mail: ktph@pu.if.ua або lyubustok@bigmir.net. Tel.: +380342714926; +380342776415; Mob. Tel.: +380968139353.

2. Рукопис статті повинний бути виконаний згідно наступних правил:

- 2.1. Обсяг звичайної статті не може перевищувати 16 сторінок формату А4, набраний через 1 інтервал без переносів, з полями 25 мм зі всіх боків.
- 2.2. Загальна структура статті:
перша сторінка:
 - Коди УДК або PACS.
 - Ініціали та прізвище(а) автора(ів).
 - Назва статті (16 кегль) відзначається жирним шрифтом.
 - Установа, де виконана робота (назва установи, відомча приналежність, індекс і повна поштова адреса, телефони, факс, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.
 - Резюме українською мовою: обсягом до 200 слів. Ключові слова: до 12 слів. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох або трьох слів.
 - Резюме англійською мовою: обсягом до 200 слів. Перед текстом резюме вказується ініціали, прізвища всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів). Ключові слова (Key words).
 - У разі представлення статті німецькою, польською, іспанською мовою або на латині додатково подається резюме на мові оригіналу.
 - Під текстом резюме розміщується: стаття поступила до редакції (дата); прийнята до друку (дата). Дати визначає редакційна колегія.
 - Текст: використовується шрифт Times New Roman 10-12 кегль через 1 інтервал. Заголовки розділів (14 кегль), заголовки підрозділів (11 кегль) відзначаються жирним шрифтом. Текст розміщується на аркуші А4 з полями 25 мм у дві колонки розміром 80 мм кожна з відстанню між ними 8 мм.
Текст статті повинен містити такі складові частини:
 - Вступ, в якому висвітлюється історія питання, критичний аналіз попередніх досліджень, проблематика та мета досліджень.
 - I. Експериментальна частина, у якій дається опис вихідних матеріалів для досліджень, їх ступінь чистоти та агрегатний і фазовий стани; технологія приготування проміжних і кінцевих продуктів; прилади, методи та методологія досліджень; математичні методи планування експерименту та статистичної обробки експериментальних даних.
 - II. Результати та обговорення.
 - Висновки та рекомендації; наукова новизна та практична цінність отриманих даних.

- Література. Посилання на літературу повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті у квадратних дужках, наприклад [5], [1-7], [1, 5, 10-15] тощо.

Бібліографічний опис літератури оформлюється (у квадратних дужках [1]) згідно: ГОСТ 7.1–84. СИБИД. «Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления»; ДСТУ 3582–97 «Інформація та документація. Скорочення слів в українській мові в бібліографічному описі. Загальні вимоги та правила»; ГОСТ 7.12–93 «Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила»; ДСТУ 3008–95 «Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення»; «Довідник здобувача наукового ступеня» (2000 р., с. 23–24, 28–30), Бюлетень Вищої атестаційної комісії України. Спеціальний випуск», 2000, с. 15–16; «Бюлетень Вищої атестаційної комісії України», форма 23.–2007.–№6.–С. 23–25.

За останніми вимогами *приклади оформлення бібліографічного опису* у списку джерел, який наводять у статті:

Монографії: один, два або три автори:

1. Сімонюк В.П. Семантико-функціональний аналіз іншомовної лексики в сучасній українській мовній картині світу / Нац. юрид. акад. України. – Х.: Основа, 2000. – 331 с. – Бібліогр.: с.291-329.
2. Василенко М.В. Теорія коливань: Навч.посіб. – К.: Вища шк., 1992. – 430 с.
3. Отраслевые проблемы текстильной промышленности: Причины и пути решения (Монография) / Р.Р. Ларина, О.Е.Ройтман; Донец.гос.акад.упр. – Севастополь: Изд.предприятие «Вебер»; Донецк. Б.и., 2002. – 131 с.: ил., табл. – Библіогр.с.: 121-124.
4. Костіна Н.І. Моделювання фінансів / Н.І.Костіна, А.А.Алексеев, П.В.Мельник; Держ.податк.адмін.України, Акад.держ.податк.служби України. – Ірпінь: Акад.ДІС України, 2002. – 224 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с.217-222.

Більше трьох авторів:

1. Карбоцепные синтетические волокна / Э.И. Пакшвер, К.Е.Перепелкин, В.Д. Фихман и др. / Под ред. К.Е.Перепелкина. – М.: Химия, 1973. – 598 с.: ил., табл.

Багатомні видання:

1. История русской литературы: В 4 т. / АН СССР. Ин-т руслит. (Пушкин.дом). – М., 1982. – Т.3: Расцвет реализма. – 876 с.
2. Інтелектуальна власність в Україні: Правові засади та практика: У 4 т. / Акад.прав.наук України, Держ.патент.відомство України, Держ.агенство України з авт. і суміж.прав; За заг.ред.О.Д.Святоцького. – К.: Вид.Дім «Ін Юре», 1999. – Т.1-4. – 1200 с.

Перекладні видання:

Гайек Ф.А. Право, законодавство і свобода: Нове визначення ліберальних принципів справедливості і політичної економії / Пер. з англ. В.Дмитрук; під ред. І.К. Ісика. – К.: Аквілон-Прес, 2000. – 447 с.

Довідники:

Шишков М.М. США. Марочник статей и сплавов ведущих промышленных стран мира: [Справочник] / М.М.Шишков, А.М.Шишков. – Донецк: ООО «Юго-Восток», 2002. – 234 с.: ил., табл.

Словники:

Библиотечное дело: Терминологическое слов. / Сост.: И.М.Сулова, Л.Н.Уланова. – 2-е изд. – М.: Книга, 1986. – 224 с.

Законодавчі, нормативні акти:

Господарський процесуальний кодекс України: Офіц.текст із змін.станом на 1 лип.2002 р. / М-во юстиції України. – К.: Вид.дім «Ін Юре», 2002. – 129 с. – (Кодекси України).

Стандарти:

ГОСТ 7.1-84. СИБИД. Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления. – Взамен ГОСТ 7.1-76; Введ.01.01.86. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 77 с.

Збірники наукових праць:

1. Пластичные смазки и твердые смазочные покрытия: Труды Всесоюз. науч.-исследов. ин-та нефтеперерабат. промышл. / Под ред. Е.М. Никонорова. – М.: Химия. – 1969. – Вып. XI. – 288 с.
2. Обчислювальна і прикладна математика: Зб. наук. праць. – К.: Либідь, 1993. – 99 с.
3. Сиренко Г.А., Свидерський В.П., Тараненко С.Н. Теплофизические и антифрикционные свойства композитов на основе термостойких полимеров // Проблемы изнашивания: Респ. межвед. науч.-техн. сб. – К.: Техніка, 1992. – Вып. 42. – С. 36 – 38.

Депоновані наукові праці

1. Меликов А.З., Константинов С.Н. Обзор аналитических методов расчета и оптимизации мультимедийных систем обслуживания / Науч.-произв. Корпорация «Киев.ин-т автоматики». – К., 1996. – 44 с. – Рус. – Деп. в ГНТБ Украины 11.11.96, № 2210. – Укр96. – Реф.в: Автоматизация производственных процес сов. – 1996. - № 2.

Складові частини:

а) книги:

Литвин В.М. Акт проголошення незалежності України // Енциклопедія історії України. – К., 2003. – Т.1: А-В. – С.57-58.

б) збірника:

Василенко Н.Є. Громадсько-політична та культурно-освітня діяльність І.М.Труби // Пігання історії України. Історико-культурні аспекти: Зб.наук.праць. – Дніпропетровськ, 1993. – С.72 – 79.

в) журналу:

1. Шийчук А.В. Прямое определение числа разрывов макромолекул по измерениям характеристической вязкости // Украин. хим. журнал. – 1994. – Т.60, № 1. – С. 106 - 108.
2. Giltrow J.P. The influence of temperature on the wear of carbon fiber reinforced resins // ASLE Trans. - 1973. – Vol. 16, N 2. – P. 83 – 90.
3. Влияние динамических нагрузок на изнашивание полимеров, наполненных дисперсными и волокнистыми материалами / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, И.И. Новиков и др. // Трение и износ. – 1986. – Т. 7. - № 1. – С. 136 – 147.
4. Wear transfer films formed by carbon fiber reinforced epoxy resin on stainless steel / W. Bonfield, B.C. Edwards, A.J. Markham, J.R. White // Wear. - 1976. – Vol. 8, N 1. – P. 113 – 121.

Тези доповідей

Литвин В.М. Втрати України в Другій світовій війні // Українська історична наука на сучасному етапі розвитку: II Міжнар.наук.конгрес укр.істориків. – Кам'янець-Подільський, 17-18 верес.2003 р. – Кам'янець-Подільський – Київ – Нью-Йорк: Острог, 2005. – Т.1. – С.23-36.

Дисертації:

Петров П.П. Активність молодих зірок сонячної маси: Дис...доктора фіз.-мат.наук: 01.03.02; - Захищена 09.12.2005; Затв.09.03.2006. – К., 2005. – 276 с.: іл. – Бібліогр.: с.240-276.

Автореферати дисертацій

Петров П.П. Активність молодих зірок сонячної маси: Автореф.дис...кандидата фіз.-мат.наук / Головна астроном.обсерват.НАНУ. – К., 2005. – 35 с.

Препринти

Зелинский Ю.Б. О нелинейных выпуклых областях и аналитических полиэдрах / Ю.Б.Зелинский, В.Л.Мельник. – К.: Ин-т математики АН України, 1993. – 21с. – (Препринт/АН України. Ин-т математики; 93,94).

Посібники

Система оперативного управления предприятием «GroosBeeXXI» Версия 3.30.Рук.пользователя. Ч.5, гл.9. Подсистема учета производства / Сост. С.Беслик. – Днепропетровск: Арт-Прес, 2002. – 186 с.: ил., табл.

Звіт про науково-дослідну роботу

Проведение испытаний и исследований тепротехнических свойств камер КХС-2-12-ВЗ и КХС-2-12-КЗЮ: Отчет о НИР (промежуточ.) / Всесоюз.заоч.ин-т пищ.пром-ти. – ОЦО 102ТЭ; № ГР 800571; Инв. № В 119692. – М., 1981. – 90 с.

Авторські свідоцтва

Линейный импульсный модулятор: А.с. 1626362, Украина. МКИ НОЗК7/02 / В.Г.Петров. - № 4653428/21; Заявл.23.03.92; Опубл.30.03.93, Бюл. № 13. – 4 с.: ил.

Патенти на винаходи

1. Масляна композиція: Пат. 18077А, Україна. МКІ С10М1/28; С10М1/18 / Г.О. Сиренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свидерський. – № 95031240; Заявл. 20.03.95; Опубл. 17.06.97. Бюл. № 5. – 5 с.
2. Microfilming system with zone controlled adaptive lighting: Пат. 4601572, США. МКІ G 03 В 27 / D.S.Wise (США); McGraw-Hill Inc. - № 721205; Заявл. 09.04.85; Опубл. 22.06.86, НКІ 355/68. - 3 с.

Каталоги

Каталог іонообмінних смол / НАНУ. Ін - т ВМС; Під ред. І.М. Громила. – К.: Наукова думка, 1998. – 456 с.

Електронний ресурс

1. Розподіл населення найбільш численних національностей за статтю та віком, шлюбним станом, мовними ознаками та рівнем освіти [Електронний ресурс]: За даними Всеукр.перепису населення 2001 р. / Держком.статистики України. Ред.О.Г.Осауленко. – К.: CD-вид-во «Інфодиск», 2004. – 1 електрон.опт.диск (CD-ROM). цв; 12 см. – (Всеукр.перепис населення, 2001). – Систем.вимоги: Pentium-266; 32 Mb RAM; CD-ROM Windows 98/2000/NT/XP. – Заголовок з титул.екрану.
2. Спадщина [Електронний ресурс]: Альм.Українознав. Самвидав.1988-2000 рр. Вип.1-4 / Ред.альм. М.І.Жарких. – Електрон.текстові дані (150 Мб). – К.: Корона тор, 2005. – 1 електрон.опт.диск (CD-ROM): цв; 12 см. – Систем.вимоги: Windows 95/98/ME/NT4/2000/XP. Acrobat Reader. – Заголовок з титул.екрану.
3. Бібліотека і доступність інформації у сучасному світі: електронні ресурси науки, культури та освіти: (Підсумки 10-ї Міжнар.конф. «Крим-2003»). [Електронний ресурс] / Л.Й.Костенко, А.О.Чекмарьов, А.Г.Бровкін, І.А.Павлуша // Бібл.Вісн. – 2003. - № 4. – С.43. – Режим доступу до журн. <http://www.nbuv.gov.ua/articles/2003/03klinko.htm>.
4. Форум: Електрон.інформ.бюл. – 2005. № 118. – Режим доступу <http://www.mcforum.vinnitsa.com/mail-list/118.html>. - Заголовок з екрану.

Скорочена назва міста видавництва: К.(Київ); М.(Москва); Л.(Ленінград); Спб.(Санкт-Петербург); М.-Л.(Москва-Ленінград); Київ-Харків; Львів; Харків, Івано-Франківськ тощо.

- Відомості про автора (авторів): прізвище, ім'я, по-батькові, наукова ступінь, вчене звання, посада, повна поштова адреса, адрес для листування, роб. і дом. тел., моб.тел., факс, e-mail.

Зауваги до тексту:

- У назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих.
- **Всі одиниці** розмірностей повинні бути у Міжнародній системі одиниць (SI).
- **Рівняння** необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor та давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше. Допускається написання формул на А-4 над двома колонками. Всі математичні та хімічні рівняння повинні мати наскрізну нумерацію в дужках (...) справа.
- **Таблиці** повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Нумерація таблиць (таблиця 1) без крапки, під нею – назва таблиці, якщо таблиця переноситься на наступну сторінку, то над таблицею друкують: «Продовження табл.1» і повторюють назви колонок. Назви колонок друкують із заголовної літери. Допускається розміщення таблиць на А-4 над двома колонками тексту.
- **Рисунки** виконуються шириною до 80 мм або до 160 мм. Кожен рисунок подається на окремому аркуші (на зворотній стороні вказують номер рисунка, прізвище першого автора та скорочену назву до рисунку). Товщина вісі на графіках повинна складати ~ 0,5 pt.

товщина кривих ~ 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та скалі ~ 10 та 12 pt при вказаних розмірах відповідно. Допускається розміщення рисунка до 80 мм над однією з колонок тексту, а до 160 мм над двома колонками тексту.

- **Підписи до рисунків і таблиць** (у кінці тексту крапка не ставиться) друкуються на окремому аркуші через 1 інтервал 10-12 кеглем, наприклад:

Рис.1. Залежність температури екзоефекту від часу отвердження епоксидного компаунду за температури ванни: 1 – 343 К; 2 – 393 К

Таблиця 1

Коефіцієнти кореляцій величин фізико-механічних показників властивостей з параметрами об'ємного розподілу вуглецевих волокон за довжинами

- **Ілюстрації** приймаються до друку тільки високоякісні, підписи і символи в які повинні бути вдруковані. Не приймаються до друку негативи і слайди.
- **Світлинні (фотографії)** повинні надаватися у вигляді оригінальних відбитків.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ЗМІСТ

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ	4
А.В.Луцась, М.П.Матківський. Утворення феритів при термообробці сумісно осаджених магній, ферум та хром гідроксидів.....	4
Т.Р. Татарчук, Н.Б. Гаманюк, Д.В.Процький. Механізм взаємодії MgO, ZnO та Fe ₂ O ₃ при утворенні магній-цинкових феритів.....	10
ОРГАНІЧНА ХІМІЯ	14
Н.С.Леочко, І.Д.Сиротинська, М.З.Павуш, В.Л.Старчевський, М.К. Старчевський. Кінетичні закономірності окиснення аліфатичних альдегідів, каталізованих гігантськими кластерами паладію.....	14
АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ	21
Н.Широка, О.М.Верста. Пошук ізомерів в синтезованих похідних четвертинних солей хінолінію: хроматографічний аналіз.....	21
О.С.Курта, В.С.Луців, С.А.Курта, І.І.Керестій. Кількісне визначення гідроксильних груп високодисперсних кремнеземів методом ІЧ-спектроскопії...	24
ФІЗИЧНА І КОЛОЇДНА ХІМІЯ	28
А.О. Шийчук. Спектральні зміни при адсорбції барвника Basic Blue 41 на поверхні частинок каоліну і бентоніту	28
Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі.....	31
ПЛАСТИЧНІ МАСИ	47
Л.В.Базюк, В.П.Свідерський. Вплив типу і форми наповнювачів на теплофізичні властивості композитів на основі політетрафторетилену і ароматичного поліаміду.....	47
РАДІОХІМІЯ	54
Л. Петрина. Вплив величини дози та потужності випромінення на швидкість зміни вмісту РНК і ДНК в тимусі тварин.....	54
ТРИБОХІМІЯ	59
Н.І. Луцишин, Г.О. Сіренко. Антифрикційні властивості металічних поверхонь при мащенні перфторполіетерами, загущених твердими мікрочастинками комплексів металів	59
ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ	65
О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко. Зношування твердих тіл при наявності на їх	65

поверхнях наноплівки мастильних матеріалів.....	
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ	73
Л.Я. Мідак, Г.О. Сіренко. Вплив технологічних параметрів на фізико-механічні властивості композиційного матеріалу на основі політетрафторетилену та карбонового волокна.....	73
ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ	84
М.Б. Квич, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна.....	84
БІООРГАНІЧНА ХІМІЯ	92
О.М.Верста-Ядлош. Вплив похідних четвертинних солей хінолінію на стійкість до штамів бактерій овочів.....	92
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ.....	95

CONTENT

INORGANIC CHEMISTRY	4
A.V.Lutsas, M.P.Matkivsky. Formation of ferrites at heat treatment compatible of besieged magnesium, ferrum and chrome hydroxides.....	4
T.R. Tataarchuk, N.B. Gamanyuk, D.V. Protsky. The Mechanism of Interaction between MgO, ZnO and Fe ₂ O ₃ at Formation of Magnesium-Zinc Ferrites	10
ORGANIC CHEMISTRY	14
N.S. Leochko, I.D. Syrotynska, M.Z. Pavush, V.L.Starchevsky, M.K.Starchevsky. Kinetic Regularities of Oxidation of Aliphatic Aldehydes in the Presence of Catalysts of Giant Palladium Clusters	14
ANALITICAL CHEMISTRY	21
N.Shyroka, O.M.Versta. Search of isomers in the synthesise derivatives of fourth salts of the hinolinium: the chromatographic analysis.....	21
O.S.Kurta, V.S.Lutsiv, S.A.Kurta, I.I.Keresty. The determination of concentration hydroxyl group on the pyrogenic silica surface.....	24
PHYSICAL AND COLLOIDAL CHEMISTRY	28
A.O.Shyichuk. Alternations in Spectra of Cationic dye Basic Blue 41 Adsorbed on Surface of Kaoline and Bentonite Particles	28
H.A. Sirenko, O.I. Fedoryshyn, L.Ya. Midak. The Influence of the Temperature Treat on the Gas Distinguished from the Carbon Fibers in the High Vacuum	31
PLASTIC MATERIAL	47
L.V. Bazyuk, V.P. Svidersky. Influence of Type and Form of the Fillers on Thermophysical Properties for composite Materials on the base of the Polytetrafluoroetelene and Aromatic Polyamide	47
RADIATION CHEMISTRY	54
L. Petryna. The influence of dose and intensity of the irradiation on the rate of changing the nucleic acid content	54
TRYBOLOGY CHEMISTRY	59
N.I. Lutsyshyn, H.A. Sirenko. Antifriction Properties of Metallic Surfaces at Painting of Perfluoropolyethers, Complexes of Metals Inter by Hard Microparticles.....	59
CHEMISTRY AND ENGINEERING OF LUBRICATING OIL	65
O.V. Kuzyshyn, H.A. Sirenko. Wearability of Solids When the Nanofilms of Lubrication Materials on Their Surfaces are Given	65

COMPOSIT MATERIALS	73
L.Ya. Midak, H.A. Sirenko. The Influence of Solid Oil and Technological Factors on Antifriction and other Mechanical Properties of Composite Material Based on Polytetrafluoretylene and Carbon Fiber	73
CHEMICAL TECHNOLOGY	84
M.B. Kvych, H.A. Sirenko, V.I. Kyrychenko. The Copper Reduction in Surface Layers of the Metallized Carbon Fibres	84
BIOORGANIC CHEMISTRY	92
O.M. Versta-Yadlosh. Influence of Derivative Quarter Salts of Hinolinium is on Firmness to the Cultures of Bacteria of Vegetables	92
RULES FOR AUTHORS.....	95

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Наукове видання

ВІСНИК
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Серія Хімія. Випуск V. 2008.
Видається з 1995р.

Адреса редакційної колегії:
76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7 поверх).
Тел. +38.0342.71.49.26; +38.0342.77.64.15; +38.096.813.93.53.

Ministry of Education and Science of Ukraine
Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk
Herald. Chemisry. Part V. 2007.
Published since 1995
Editorial address:
Institute of Natural Sciences, Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,
201, Galytska str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine
Tel. +38.0342.71.49.26; +38.0342.77.64.15; +38.096.813.93.53.

Листування
Кафедра теоретичної і прикладної хімії,
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна.
E-mail: ktph@pu.if.ua

Correspondence
Department Theoretical and Applied Chemistry,
Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk, 57,
Shevchenko str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

Головний редактор Миронюк І.Ф.
Відповідальний за випуск: Татарчук Т.Р.
Літературний редактор: Сіренко Г.О.
Комп'ютерний набір, правка і верстка: Базюк Л.В., Квич М.Б., Кузишин О.В.,
Луцишин Н.І., Малахова І.В., Мідак Л.Я.
Редактор: Татарчук Т.Р.
Технічний редактор: Квич М.Б.
Під загальною редакцією доктора технічних наук, професора Сіренка Г.О.

Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України.
Свідоцтво про державну реєстрацію серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007р.

Передполіграфічна підготовка – Третяк І.Я.
Підписано до друку 20.04.2008р. Формат 60×84. Папір офсетний. Гарнітура «Times New Roman». Умовн. друк. арк. – 10,4. Обл. вид. арк. – 10,9. Замов. 50. Наклад 300 примір.
Видавництво «Гостинець». Видавець: Третяк Ігор Ярославович.
76010, м. Івано-Франківськ, вул. Короля Данила, 14-Б, пом. 45.
Тел. +38.0342.50.15.33; +38.03422.4.51.82; +38.050.373.95.47.
Tretyak@optima.com.ua

Видруковано у видавництві «Гостинець»
Свідоцтво про державну реєстрацію України ІФ №12 від 29.03.2001р.

