

# УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№5

Том 71  
май  
2005

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

## Зміст

### Шпальта редколегії

- ЛПАТОВ Ю.С., ТОДОСІЙЧУК Т.Т., ЧОРНА В.М. Поверхнева сегрегація при адсорбції в сумішах полімерів і властивості адсорбційних шарів . . . . . 3

### Неорганічна та фізична хімія

- КОСТРОМІНА Н.А., ЦАРИК Н.В., ПЕХНЬО В.І., КОВАЛЬ Л.Б. Комплекси нікелю та цинку з оксі-етилідендифосфоновою кислотою в гетерогенних системах водний розчин—осад . . . . . 12
- БІЛОУС А.Г., ПАШКОВА О.В., В'ЮНОВ О.І., ДАНИЛЬЧЕНКО К.П., ЯНЧЕВСЬКИЙ О.З., ТОВСТОЛИТКІН О.І., ХОМЕНКО Б.С., ДУРИЛІН Д.О. Вплив способу отримання на фазові претворення, структуру та магніторезистивні властивості манганітів  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3+\gamma}$  . . . . . 17
- АНТОНОВИЧ В.П., МЕШКОВА С.Б., ТУРТА К.І., ПРОДІУС Д.Н., МЕРЕАКРЕ В.М., КІРІЯК Г.В. Синтез та спектрально-люмінесцентні властивості чотириядерних кластерів  $\text{Fe}_3\text{LnO}_2$  з аніонами трихлороцтової кислоти та тетрагідрофураном . . . . . 23
- СТЕРЧО І.П., ЦИГИКА В.В., СІДЕЙ В.І., ПЕРЕШ Є.Ю. Фізико-хімічна взаємодія компонентів у системах з двоїонним заміщенням на основі тернарних галогенідів  $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$  . . . . . 29
- РЕНСЬКИЙ І.О., РУДНИЦЬКА Г.А., ФІАЛКОВ Ю.Я. Про температурний компенсаційний ефект у термодинаміці активації в'язкої течії рідин . . . . . 33
- ТРАЧ Ю.Б., БУЛГАКОВА Л.В. Початкові стадії рідкофазного окиснення октену-1 у присутності боридів хрому і молібдену . . . . . 38

### Електрохімія

- ХОБОТОВА Е.Б., ЛАРІН В.І., ДАЦЕНКО В.В. Продукти хімічної і електрохімічної обробки поверхні міді та її сплавів . . . . . 42
- УМІНСЬКИЙ М.В., КОЛЕСНИКОВА І.П., КОЛЕСНИКОВ А.В. Залежність електрокаталітичних властивостей нікелькобальтової шпінелі від температури синтезу . . . . . 46

### Хімія високомолекулярних сполук

- БРАТИЧАК М.М., ЧЕРВІНСЬКИЙ Т.І., ГАГІН М.Б., ГЕВУСЬ О.І., КІНАШ Н.І. Хімічна модифікація епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи 18-краун-6 +  $\text{ZnCl}_2$  . . . . . 50
- ГОЛОВКО Л.І., РУМ'ЯНЦЕВ Л.Ю., КРОЛЕНКО А.В. Вплив ступеня наповнення на адгезію поліуретанових покриттів . . . . . 55
- КУЦЕВОЛ Н.В., МЕЛЬНИК Н.П., ВИСОЦЬКА В.І., ГЕНЕ Ж.-М., СИРОМЯТНИКОВ В.Г. Вплив температури та добавок диметилформаміду на стан інtermолекулярного полікомплексу на основі полівінілового спирту та поліакриламідy . . . . . 59

70

## Содержание

### Колонка редколегии

|                                                                                                                                               |   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| ЛИПАТОВ Ю.С., ТОДОСИЙЧУК Т.Т., ЧОРНАЯ В.Н. Поверхностная сегрегация при адсорбции в смесях полимеров и свойства адсорбционных слоев . . . . . | 3 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|

### Неорганическая и физическая химия

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| КОСТРОМИНА Н.А., ЦАРИК Н.В., ПЕХНЬО В.И., КОВАЛЬ Л.Б. Комплексы никеля и цинка с оксиэтилендифосфоновой кислотой в гетерогенных системах водный раствор—осадок . . . . .                                                                                                                                                                                                       | 12 |
| БЕЛОУС А.Г., ПАШКОВА Е.В., ВЫОНОВ О.И., ДАНИЛЬЧЕНКО К.П., ЯНЧЕВСКИЙ О.З., ТОВСТОЛЫТКИН А.И., ХОМЕНКО Б.С., ДУРИЛИН Д.А. Влияние способа получения на фазовые превращения, структуру и магниторезистивные свойства манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ . . . . .                                                                                 | 17 |
| АНТОНОВИЧ В.П., МЕШКОВА С.Б., ТУРТА К.И., ПРОДИУС Д.Н., МЕРЕАКРЕ В.М., КИРИЯК А.В. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства четырехъядерных кластеров $\text{Fe}_3\text{LnO}_2$ с анионами трихлоруксусной кислоты и тетрагидрофураном . . . . .                                                                                                                           | 23 |
| СТЕРЧО И.П., ЦИГИКА В.В., СИДЕЙ В.И., ПЕРЕШ Е.Ю. Физико-химическое взаимодействие компонентов в системах с двухионным замещением на основе тернарных галогенидов $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$ РЕНСКИЙ И.А., РУДНИЦКАЯ А.А., ФИАЛКОВ Ю.Я. О температурном компенсационном эффекте в термодинамике активации вязкого течения жидкостей . . . . . | 29 |
| ТРАЧ Ю.Б., БУЛГАКОВА Л.В. Начальные стадии жидкофазного окисления октена-1 в присутствии боридов хрома и молибдена . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                   | 33 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 38 |

### Электрохимия

|                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ХОБОТОВА Э.Б., ЛАРИН В.И., ДАЦЕНКО В.В. Продукты химической и электрохимической обработки поверхности меди и ее сплавов . . . . .                     | 42 |
| УМИНСКИЙ М.В., КОЛЕСНИКОВА И.П., КОЛЕСНИКОВ А.В. Зависимость электрокаталитических свойств никелькобальтовой шпинели от температуры синтеза . . . . . | 46 |

### Химия высокомолекулярных соединений

|                                                                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| БРАТЫЧАК М.Н., ЧЕРВИНСКИЙ Т.И., ГАГИН М.Б., ГЕВУСЬ О.И., КИНАШ Н.И. Химическая модификация эпоксидных смол гидропероксидами в присутствии каталитической системы 18-краун-6 + $\text{ZnCl}_2$ . . . . .                        | 50 |
| ГОЛОВКО Л.И., РУМЯНЦЕВ Л.Ю., КРОЛЕНКО А.В. Влияние степени наполнения на адгезию полиуретановых покрытий . . . . .                                                                                                             | 55 |
| КУЦЕВОЛ Н.В., МЕЛЬНИК Н.П., ВЫСОЦКАЯ В.И., ГЕНЕ Ж.-М., СЫРОМЯТНИКОВ В.Г. Влияние температуры и добавок диметилформамида на состояние интерполимерного поликомплекса на основе поливинилового спирта и полиакриламида . . . . . | 59 |

## Contents № 5

### Editorial board's column

|                                                                                                                                                  |   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| LIPATOV Yu.S., TODOSIUCHUK T.T., CHORNAYA V.N. Surface segregation of adsorption in polymer blends and properties of adsorption layers . . . . . | 3 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|

### Inorganic and Physical Chemistry

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| KOSTROMINA N.A., TSARIK N.V., PECHNJO V.I., KOVAL L.B. Nickel and zinc complexes with oxy-ethylidenediphosphonic acid in heterogenic systems water solution—precipitate . . . . .                                                                                                                                    | 12 |
| BELOUS A.G., PASHKOVA Ye.V., VJUNOV O.I., DANILCHENKO K.P., YANCHEVSKII O.Z., TOVSTOLYTKIN A.I., KHOMENKO B.S., DURILIN D.A. Effect of processing conditions on the phase transformations, structure and magnetoresistive properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ manganites . . . . . | 17 |
| ANTONOVICH V.P., MESHKOVA S.B., TURTA K.I., PRODIUS D.N., MERAKRE V.M., KIRIYAK A.V. Synthesis and spectral-luminescent properties of tetranuclear clusters $\text{Fe}_3\text{LnO}_2$ with trichloroacetate-anions and tetrahydrofuran . . . . .                                                                     | 23 |
| STERCHO I.P., TSYHYKA V.V., SIDEI V.I., PERESH Ye.Yu. Physicochemical interaction between components in systems with two-ion replacement based on ternary halides $\text{Rb}_3(\text{Cr}_3)\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$ . . . . .                                                                             | 29 |
| RENSKII I.A., RUDNITSKA A.A., FIALKOV Yu.Ya. On the temperature compensation effect in the thermodynamics of activation of viscous flow of liquids . . . . .                                                                                                                                                         | 33 |
| TRACH Yu.B., BULGAKOVA L.V. The initial stages of liquid phase oxidation of octene-1 in the presence of chromium and molybdenum borides . . . . .                                                                                                                                                                    | 38 |

### Electrochemistry

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| KHOBOTOVA E.B., LARIN V.I., DATSENKO V.V. Products of chemical and electrochemical treatments of the surface of copper and its alloys . . . . .            | 42 |
| UMINSKII M.V., KOLESNIKOVA I.P., KOLESNIKOV A.V. The dependence of the nickel-cobalt spinel electrocatalytic properties on synthesis temperature . . . . . | 46 |

### Chemistry of High-Molecular Compounds

|                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| BRATYCHAK M.N., CHERVINSKII T.I., GAGIN M.B., GEVUS O.I., KINASH N.I. Chemical modification of epoxide resins with hydroperoxides in the presence of the catalytic system 18-crown-6 + $\text{ZnCl}_2$ . . . . . | 50 |
| GOLOVKO L.I., RUMYANTSEV L.Yu., KROLENKO A.V. Effect of the degree of fill on the adhesion of polyurethane coatings . . . . .                                                                                    | 55 |
| KUTSEVOL N.V., MELNIK N.P., VYSOTSKAYA V.I., GUENET J.-M., SYROMYATNIKOV V.G. The temperature and DMF additives effect on the state of interpolycomplex based on polyvinyl alcohol and polyacrylamide . . . . .  | 59 |

Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов.  
Авторы ответственны за содержание статей и сообщений.

УДК 541.64.:536.7.:532.73

Ю.С. Липатов, Т.Т. Тодосийчук, В.Н. Чорная

**ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ ПРИ АДсорбЦИИ  
В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ И СВОЙСТВА АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ**

Рассмотрен процесс поверхностной сегрегации при адсорбции из смешанной полимерной системы. Приведены данные об изменении энергетического состояния адсорбционной системы (энергии адсорбционного взаимодействия, теплоты адсорбции) в зависимости от соотношения компонентов смеси и концентрационного режима раствора. Сформулированы особенности самоорганизации адсорбционных нанослоев в смесях полимеров. Показано, что режим раствора, количество адсорбента в системе определяют изменение молекулярно-массового распределения в полимерах при адсорбции, толщину и мозаичную структуру адсорбционного слоя, сформированного полимерами различной химической природы.

В наполненных полимерных системах — смесях линейных полимеров, взаимопроникающих полимерных сетках (ВПС) и полу-ВПС — важная роль принадлежит поверхностной сегрегации, то есть процессу перераспределения компонентов бинарных полимерных смесей вблизи границы раздела с твердым телом [1—4]. Этот эффект обусловлен различным термодинамическим сродством полимерных компонентов к поверхности и определяется термодинамическими параметрами парных взаимодействий  $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{AS}$ ,  $\chi_{BS}$ . В результате на межфазной границе образуются переходные слои с градиентом концентраций того или иного компонента, определяющие свойства всей наполненной полимерной системы [1].

Наиболее удобной моделью для изучения поверхностной сегрегации является адсорбция в смешанных полимерных системах. Основные ее закономерности изложены в ранее опубликованных нами работах [5—7]. Адсорбция полимеров есть частный случай поверхностной сегрегации, происходящей в бинарных полимерных системах на границе раздела с твердым телом. В расплавах поверхностная сегрегация определяется энергией адсорбционного взаимодействия каждого компонента с поверхностью и энергией взаимодействия между полимерами. В случае адсорбции из растворов смесей полимеров процесс поверхностной сегрегации усложняется взаимодействиями каждого компонента с общим растворителем и взаимодействием растворитель — адсорбент.

В теории характеристиками этих энергий

являются термодинамические параметры взаимодействия Флори–Хаггинса [8]. Если для адсорбции одного компонента из раствора изменение энергии, согласно Силбербергу, описывается соотношением:

$$\Delta U_S = -\chi_S kT,$$

где  $\chi_S$  — параметр взаимодействия полимер—поверхность, то для адсорбции из растворов смесей каждый полимер характеризуется значениями своих параметров,  $\chi_{SA}$  и  $\chi_{SB}$ , определяемых из соотношений:

$$\Delta U_{SA} = (U_{AS} - U_{SL} - U_{AB}) = -\chi_{SA} kT;$$

$$\Delta U_{SB} = (U_{BS} - U_{SL} - U_{AB}) = -\chi_{SB} kT,$$

где  $U_{AS}$  и  $U_{BS}$  — энергии взаимодействия сегментов полимеров с поверхностью;  $U_{SL}$  — энергия взаимодействия поверхности и растворителя;  $U_{AB}$  — энергия взаимодействия разнородных полимеров в растворе, характеризующая их совместимость [5].

Величины  $\chi_S$ ,  $\chi_{SA}$  и  $\chi_{SB}$  являются энергетическими параметрами адсорбции. К сожалению, их экспериментальное определение сопряжено со значительными трудностями и поэтому для оценки энергии адсорбции используются другие, калориметрические и спектральные методы.

Ранее [7] нами была показана возможность описания изменения свободной энергии адсорбции с учетом этих параметров. Адсорбция является самопроизвольным процессом, сопровождающимся уменьшением свободной энергии адсорбционной системы. Однако эта величина для

полимерных систем зависит от условий адсорбции в соответствии с развитыми нами ранее представлениями об агрегативной или кластерной адсорбции [6, 7]. Таким образом, конечный результат адсорбции и структура адсорбционных слоев зависят от режима раствора, что указывает на существование различных метастабильных равновесий в системе.

В настоящей работе рассматриваются вопросы, связанные со структурой адсорбционных слоев при адсорбции из растворов смесей в зависимости от теплоты адсорбции в смешанных полимерных системах. Основными рассматриваемыми факторами, определяющими адсорбционное взаимодействие в системе полимер 1—полимер 2—растворитель—адсорбент, являются режим раствора, соотношение компонентов смеси и изменение молекулярно-массового распределения в растворах после адсорбции.

Изучена адсорбция из бинарных растворов и растворов смесей в системе полистирол (ПС) — полибутилметакрилат (ПБМА)— $\text{CCl}_4$ —аэросил при 25 °С, соотношении полимерных компонентов 1:1 и трех соотношениях адсорбент—раствор (А/В) — 10, 20, 40 мг/мл. Адсорбционные исследования выполнены в широком интервале концентраций (0.05—4.00 г/100 мл), который включает разбавленные ( $c < c^*$ ), полуразбавленные ( $c \approx c^*$ ) и концентрированные ( $c > c^*$ ) растворы. Для исследованных полимеров с использованием метода, приведенного в работе [7], были определены критические концентрации перекрывания полимерных клубков:  $c^*_{\text{ПС}} = 0.9$  г/100 мл,  $c^*_{\text{ПБМА}} = 1.05$  г/100 мл. Исследовали промышленные образцы ПБМА ( $M_w = 2.7 \cdot 10^5$ ,  $M_w/M_n = 3.28$ ) и ПС ( $M_w = 2.2 \cdot 10^5$ ,  $M_w/M_n = 1.95$ ).

Адсорбционные измерения в системе проводили после установления адсорбционного равновесия (3—4 ч). Перед проведением измерений аэросил прокаливали при 800 °С в течение 5 ч и затем вакуумировали при 300 °С в течение 5 ч. Такая обработка позволяет получить поверхность адсорбента с высокой плотностью свободных гидроксильных групп, что подтверждается данными ИК-спектроскопии [9].

Концентрацию полимеров в растворах определяли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрофотометре Nexus-477 (с Фурье-преобразованием), а также на приборе Specord 75IR. Погрешность измерений составляла не более 5 % с высокой воспроизводимостью результатов.

Для оценки молекулярных характеристик

сформированных адсорбционных слоев методом жидкостной хроматографии изучено изменение молекулярно-массового распределения (ММР) каждого из полимеров при адсорбции из бинарных и тройных растворов. ММР в растворах полимеров до и после адсорбции определялось методом жидкостной хроматографии с использованием Du Pont LC System 8800 с бимодальными вытесняющими колонками Zorbax. Использование двух датчиков — ультрафиолетового с длиной волны 280 нм (регистрация фенильных колец ПС) и инфракрасного с длиной волны 7.58 мкм (регистрация С=О групп ПБМА) позволяет определить ММР каждого компонента в смеси. Коэффициент экстинкции для ПС был определен при изучении бинарных растворов. Погрешность определения времени удерживания составляла  $\pm 1$  %, погрешность расчетных величин распределения —  $\pm 3$  %.

Кривые ММР для каждого полимера представлены в координатах  $p_i, \% - \lg M_w$ , где  $p$  — процентное содержание  $i$ -й фракции в образце ( $p_i^0$  в исходном образце,  $p_i$  — в образце после адсорбции),  $M_w$  — средневесовая молекулярная масса. По содержанию  $i$ -й фракции в исходном растворе ( $p_i^0$ ) и в растворе после адсорбции ( $p_i$ ) было рассчитано ММР в адсорбционном слое по следующему уравнению:

$$\Delta p = p_i^0 - p_i. \quad (1)$$

Теплота адсорбции как составляющая свободной энергии адсорбции является одним из важнейших параметров, описывающих процессы адсорбции полимеров из растворов на твердой поверхности. В связи с этим остановимся несколько подробнее на методах ее определения. Основным экспериментальным методом, позволяющим определить теплоту адсорбции, является метод прямых калориметрических измерений. Однако для смесей полимеров данный метод не применим, так как не позволяет оценить вклад каждого полимерного компонента в энергетику адсорбции. Для определения вклада каждого компонента в теплоту адсорбции в наших исследованиях были использованы два экспериментальных метода. Первый основан на использовании уравнения Клаузиуса—Клапейрона [10]. Это хорошо известный метод определения изостерических теплот адсорбции по температурной зависимости адсорбции:

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{H_0 - H_1}{R} = \frac{d \ln \frac{a_1}{a_0}}{d \frac{1}{T}}, \quad (2)$$

где  $H_0$  и  $H_1$  — парциальные молярные энтальпии адсорбции полимеров на поверхности адсорбента и в растворе;  $a_0$  и  $a_1$  — соответствующие активности полимеров. Если принять, как в работе [10], что  $a_1 = C_1$  и не учитывать температурную зависимость активности макромолекул для равных значений адсорбции, получим:

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{d \ln C}{d \frac{1}{T}}. \quad (3)$$

Этот метод был впервые использован нами для одновременной оценки изостерических теплот адсорбции каждого из компонентов смеси. Напомним, что изостерическая теплота адсорбции есть изменение величины энтальпии адсорбата ( $\Delta H$ ) при его переходе из раствора на поверхность адсорбента, то есть эта величина — только одна из составляющих суммарной теплоты адсорбции и этот метод позволяет определить отдельно дифференциальную энтальпию адсорбции каждого компонента.

Второй метод, использованный нами в настоящей работе для оценки энергии адсорбционного взаимодействия в смесях полимеров, был предложен А.В. Киселевым [11] и уточнен Дицем [12]. Он основан на смещении полосы валентных колебаний гидроксильных групп в ИК-спектрах адсорбента.

Преимуществом этого метода является возможность одновременного определения теплот адсорбции каждого компонента смеси из данных по энергии взаимодействия ОН-групп адсорбента с функциональными группами адсорбата.

Энергию адсорбционного взаимодействия рассчитывали по предложенному в работе [12] уравнению (1) и данным ИК-спектроскопии по смещению полос валентных колебаний ОН-групп адсорбента, свободных и связанных с функциональными группами полимеров:

$$Q = 4.18 \cdot [-1.6 + 0.41(\Delta \nu_{\text{ОН}})^{0.5}], \quad (4)$$

где  $Q$  — энергия адсорбционного взаимодействия функциональных групп адсорбированного полимера со свободными группами ОН на поверхности адсорбента, кДж/моль сегментов;  $\Delta \nu_{\text{ОН}}$  — смещение валентной полосы в ИК-спектрах при переходе от свободных ОН-групп к связанным,  $\text{см}^{-1}$ .

ИК-спектры аэросила с адсорбированными

полимерами изучали в области  $2880\text{—}4000\text{ см}^{-1}$  по методу, предложенному в работах [13, 14]. Ошибка определения  $\Delta \nu_{\text{ОН}}$  не превышала  $\pm 5\%$ .

Суммарная теплота адсорбции была рассчитана с учетом доли сегментов каждого полимера, связанных с активными центрами поверхности по уравнению:

$$Q_{\text{ads}} = Q \cdot p, \text{ кДж/моль}, \quad (5)$$

где  $Q$  — энергия адсорбционного взаимодействия функциональных групп адсорбированного полимера со свободными группами ОН на поверхности адсорбента, кДж/моль;  $p$  — доля связанных сегментов.

Долю связанных сегментов  $p$  оценивали по методу, предложенному Фонтаном и Томасом [9].

**Изостерические теплоты адсорбции.** Для оценки изостерических теплот адсорбции компонентов смеси ПС—ПБМА— $\text{CCl}_4$ —аэросил использовали уравнение Клаузиуса—Клапейрона [15], позволяющее рассчитать изменение величины энтальпии каждого из полимеров при их переходе из раствора на поверхность адсорбента как одну из составляющих суммарной теплоты адсорбции.

В табл. 1 представлены экспериментальные значения дифференциальной энтальпии адсорбции ПС и ПБМА из бинарных и тройных растворов при различных величинах адсорбции. Из таблицы видно, что при адсорбции из бинарных и тройных растворов изостерическая теплота как

Т а б л и ц а 1

Значения дифференциальной энтальпии адсорбции полимеров из бинарных растворов и растворов их смесей при различных количествах адсорбированного полимера

| $\Gamma_i \cdot 10^6$ ,<br>г/см <sup>2</sup> | $\Delta H$ , кал/моль |                    |                     |                    |
|----------------------------------------------|-----------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
|                                              | Полибутилметакрилат   |                    | Полистирол          |                    |
|                                              | Бинарный<br>раствор   | Тройной<br>раствор | Бинарный<br>раствор | Тройной<br>раствор |
| 0.6                                          | 1800                  | 3200               | 3000                | 3500               |
| 1.2                                          | 2100                  | 3300               | 3100                | 3600               |
| 1.8                                          | 2500                  | 3400               | 3200                | 3800               |
| 2.4                                          | 2600                  | 3500               | 3300                | 4000               |
| 3.0                                          | 2700                  | 3600               | 3400                | 4200               |
| 3.6                                          | 2900                  | 3700               | 3400                | —                  |

для ПС, так и для ПБМА имеет положительный знак, то есть энтальпия полимеров при адсорбции возрастает. При этом для предпочтительно адсорбирующегося ПБМА значения  $\Delta H$  существенно меньше, чем для ПС, что создает более благоприятные условия для его перехода на твердую поверхность и объясняет его предпочтительную адсорбцию; величина изменения энтальпии зависит от соотношения компонентов в растворе. Таким образом, данные по изостерическим теплотам адсорбции указывают на особенности структуры адсорбционных слоев, образованных при одновременной адсорбции двух компонентов. Эти особенности заключаются в неравновесном состоянии макромолекул обоих полимеров на поверхности и в зависимости степени неравновесности от режима адсорбции. Приведенные в таблице величины адсорбции полимеров из смесей существенно меньше по сравнению с соответствующими значениями для бинарных растворов. С увеличением адсорбции (или степени покрытия поверхности адсорбента), как видно из табл. 1, энтальпия для обоих полимеров увеличивается, что делает энергетическое состояние макромолекул в адсорбционном слое менее выгодным, особенно в случае смесей полимеров. Это обусловлено одновременным присутствием в адсорбционном слое двух компонентов, термодинамически не совместимых друг с другом. Линейность зависимости изменения энтальпии каждого компонента с изменением его адсорбции показывает, что компоненты в адсорбционном слое не взаимодействуют друг с другом, что позволяет сделать заключение о мозаичной структуре адсорбционного слоя. Вывод о мозаичной структуре адсорбционного слоя подтвержден нами прямым изучением структуры слоя методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [16].

**Теплоты адсорбции по данным спектроскопии.** Одновременно для системы ПС—ПБМА— $\text{CCl}_4$  [17] для случаев адсорбции из разбавленных, полуразбавленных и концентрированных растворов были определены доли связанных сегментов каждого полимера при совместной адсорбции и теплоты адсорбции каждого компонента смеси из данных по энергии взаимодействия функциональных групп полимеров с поверхностью адсорбента [11].

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость доли связанных сегментов ПБМА и ПС для бинарных и тройных растворов. Как видно из рисунка, значение доли связанных сегментов для преимущественного адсорбирующегося

ПБМА существенно выше как для бинарных, так и тройных растворов; при этом из растворов смесей с ПС величина  $p$  ПБМА меньше, чем для бинарного раствора, что объясняется присутствием второго компонента в адсорбционном слое. Аналогичная зависимость наблюдается для ПС с более резко выраженным уменьшением значений  $p$  в смеси с ПБМА. Такое изменение доли связанных сегментов в исследованных растворах хорошо согласуется с экспериментально определенными значениями энтальпии ПС и ПБМА и определяется энергией взаимодействия полимеров с поверхностью адсорбента.

Значения энергии адсорбционного взаимодействия ПС и ПБМА с поверхностью адсорбента и теплоты их адсорбции на аэросиле, определенные по данным ИК-спектроскопии, приведены в табл. 2. Как видно, эти величины определяются только химической природой взаимодействующих групп и слабо зависят от условий адсорбции и присутствия в смеси второго компонента. Из табл. 2 также следует, что теплота адсорбции зависит от ее величины и максимальна для случая адсорбции из разбавленных растворов, где доля связанных сегментов велика (рис. 1). Зависимость доли связанных сегментов каждого полимера от присутствия в растворе второго компонента определяет изменение теплоты адсорбции одного полимера в присутствии другого.

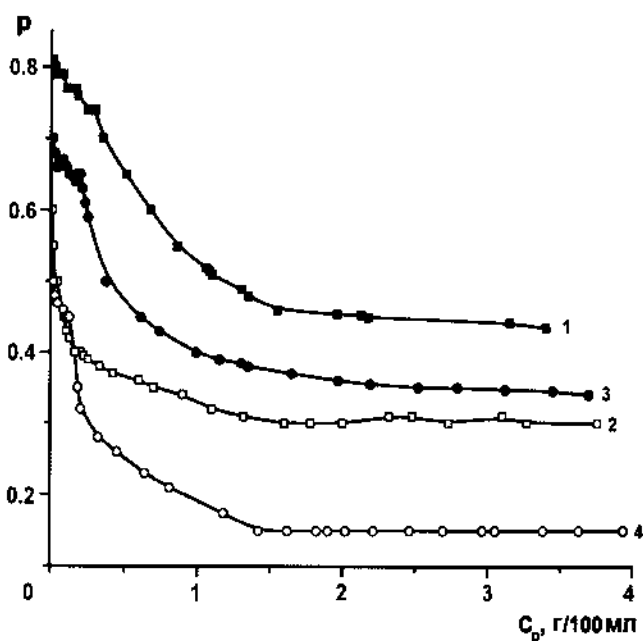


Рис. 1. Зависимость доли связанных сегментов от концентрации при адсорбции из бинарных (1, 2) и тройных растворов (3, 4): 1, 3 — для ПБМА; 2, 4 — для ПС.

Т а б л и ц а 2

Зависимость энергии адсорбционного взаимодействия ( $Q$ ) и теплоты адсорбции ( $Q_{\text{ads}}$ ) ПБМА и ПС на аэросиле от концентрации раствора

| $c$ , г/100 мл                                                        |                                                   | $Q$ , кДж/моль сегментов |      |                  |      | $Q_{\text{ads}}=Qp$ , кДж/моль |      |                  |     |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------|------|------------------|------|--------------------------------|------|------------------|-----|
| Бинарные растворы *<br>ПБМА+CCl <sub>4</sub> ,<br>ПС+CCl <sub>4</sub> | Тройные растворы<br>ПБМА+ПС+<br>+CCl <sub>4</sub> | Бинарные растворы        |      | Тройные растворы |      | Бинарные растворы              |      | Тройные растворы |     |
|                                                                       |                                                   | ПБМА                     | ПС   | ПБМА             | ПС   | ПБМА                           | ПС   | ПБМА             | ПС  |
| 0.05                                                                  | 0.05+0.05                                         | 25.6                     | 16.8 | 25.0             | 16.5 | 21.8                           | 10.1 | 17.5             | 8.3 |
| 0.4                                                                   | 0.4+0.4                                           | 24.9                     | 16.5 | 24.3             | 16.2 | 18.7                           | 8.3  | 15.8             | 6.5 |
| 1.2                                                                   | 1.2+1.2                                           | 24.8                     | 16.4 | 24.1             | 16.0 | 16.1                           | 7.4  | 13.5             | 4.8 |
| 2.0                                                                   | 2.0+2.0                                           | 24.4                     | 15.7 | 23.9             | —    | 14.6                           | 6.3  | 12.0             | —   |
| 3.0                                                                   | 3.0+3.0                                           | 24.4                     | 15.7 | 23.5             | —    | 12.2                           | 5.5  | 9.4              | —   |
| 4.0                                                                   | 4.0+4.0                                           | 24.1                     | 15.7 | 23.5             | —    | 10.8                           | 4.7  | 8.2              | —   |

\* Концентрации полимерных компонентов в бинарных растворах одинаковы.

Суммарные теплоты адсорбции обоих полимеров ниже в случае адсорбции из тройных растворов. Увеличение концентрации раствора и переход на поверхность адсорбента, наряду с изолированными молекулами, молекулярных кластеров уменьшает прочность их связывания с твердой поверхностью (доля связанных сегментов уменьшается).

Полученные данные показывают, что поверхностная сегрегация из тройных растворов при равновесной адсорбции характеризуется различным энергетическим состоянием. Соответственно изменение свободной энергии адсорбции зависит от условий протекания процесса (его пути), что, согласно закону Гесса, указывает на неравновесное состояние адсорбционного слоя, образованного вследствие поверхностной сегрегации. Так, например, в случае изотерм с максимумом [7] оказалось, что одной и той же величине адсорбции может соответствовать различная равновесная концентрация раствора, соответствующая, однако, различным режимам растворов.

Таким образом, из данных по теплотам адсорбции следует также зависимость структуры адсорбционного слоя от режима адсорбции и его термодинамическая неравновесность. Чем больше теплота адсорбции, тем более стабильным является адсорбционный слой. Данные по теплотам адсорбции показывают, что каждый компонент смеси адсорбируется независимо друг от друга, что является признаком поверхностной сегрегации, определяющей мозаичную структуру

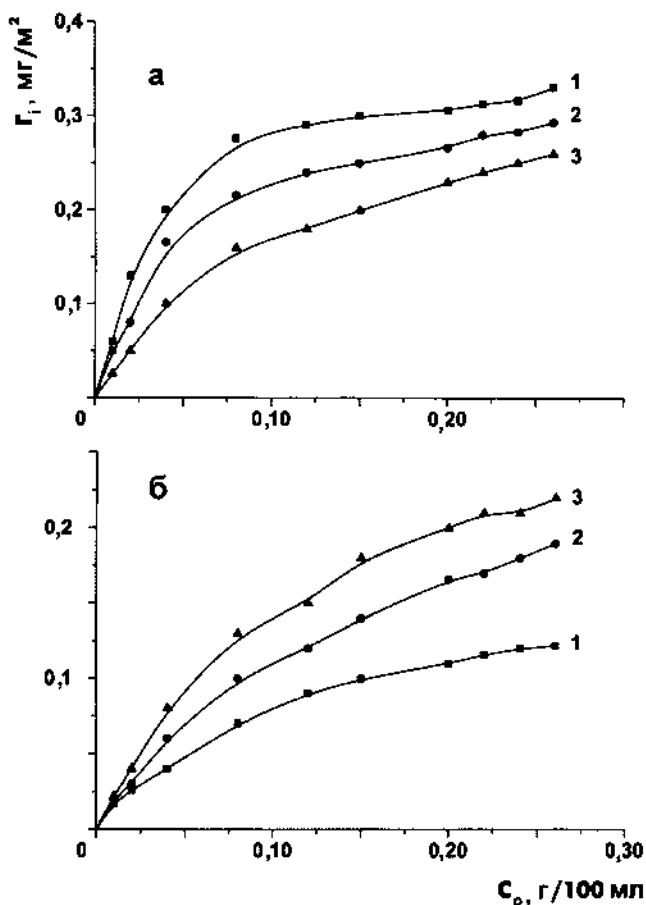


Рис. 2. Изотермы адсорбции ПБМА (а) и ПС (б) из тройных растворов при трех соотношениях адсорбент/раствор ( $A/V$ ): 1 — 10, 2 — 20, 3 — 40 мг/мл.



адсорбционного слоя.

**Зависимость адсорбции от соотношения  $A/V$ .** Адсорбция полимеров из растворов, в отличие от адсорбции низкомолекулярных веществ, зависит от соотношения количества адсорбента к объему раствора ( $A/V$ ), из которого проводится адсорбция. Впервые этот эффект был обнаружен нами в 1977 году для адсорбции из умеренно концентрированных растворов и объяснен в рамках кластерной модели адсорбции [13]. В последующих работах многих авторов существование этого эффекта было подтверждено и объяснено полидисперсностью полимеров и предпочтительной адсорбцией высокомолекулярных фракций [14]. Следовательно, структура адсорбционного слоя зависит от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения адсорбата. При неизменной энергии адсорбционного взаимодействия сегмента макромолекулы с поверхностью теплота адсорбции должна зависеть от молекулярной массы.

Впервые изучение влияния эффекта  $A/V$  на адсорбцию из растворов смесей полимеров было проведено в нашей работе [18]. Влияние соотношения  $A/V$  на адсорбцию из смесей ПБМА—ПС видно из данных, представленных на рис. 2. Обнаруженные эффекты были объяснены в рамках представления об одновременном влиянии при адсорбции из смесей двух факторов — преимущественной адсорбции одного из компонентов и преимущественной адсорбции высокомолекулярных фракций. В результате этих эффектов в адсорбционной системе устанавливаются два типа равновесий — по молекулярным массам и по природе полимера. Наложение двух типов равновесий определяет сложный характер зависимости адсорбции от отношения поверхности адсорбента к объему раствора.

Эффект соотношения  $A/V$  является важным фактором формирования структуры адсорбционных слоев. Вместе с тем он влияет на термодинамическую равновесность адсорбционной системы в целом. Для более детального изучения этого эффекта были проведены исследования изменения молекулярно-массового распределения (ММР) ПБМА и ПС при адсорбции из бинарных и тройных растворов при разных соотношениях  $A/V$  [19]. Эти эффекты оказались достаточно сложными, что следует из полученных изменений ММР при адсорбции полимеров как из бинарных, так и из тройных растворов при различных соотношениях адсорбент—раствор (рис. 3, 4). Из рисунков видно, что характер ММР при адсорбции определяется сродством полимерных

компонентов к поверхности адсорбента. Для полярного полимера ПБМА в основном необратимо адсорбируются низкомолекулярные фракции и фракции средних молекулярных масс, имеющих наибольшую поверхностную активность. При адсорбции неполярного ПС поверхность адсорбента обогащается высокомолекулярными фракциями, которые вытесняют первоначально адсорбирующиеся макромолекулы меньшей молекулярной массы [19].

**Толщина адсорбционных слоев.** Толщины адсорбционных слоев могут быть легко найдены

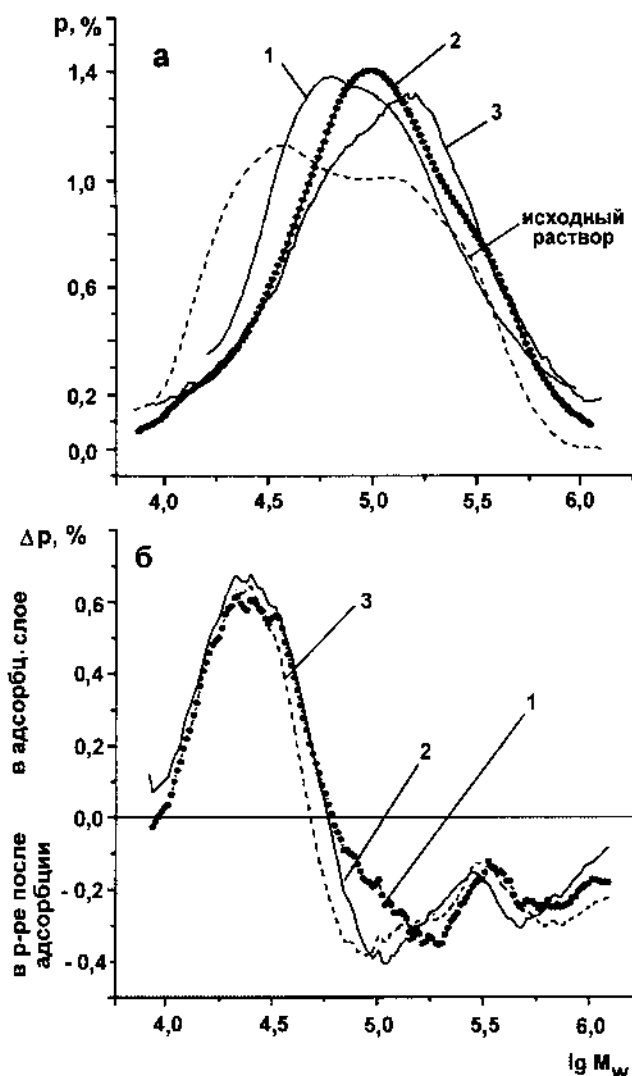


Рис. 3. Изменение ММР ПБМА (0.05 г/100 мл) при адсорбции из смеси с ПС (0.35 г/100 мл) при трех соотношениях адсорбент/раствор: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 40 мг/мл. а — кривые ММР исходного ПБМА и после адсорбции; б — разность между ММР исходного ПБМА и ММР после адсорбции.

с учетом следующих положений. Известно, что при адсорбции из очень разбавленных растворов происходит насыщение поверхности адсорбента при очень низких концентрациях раствора. Между тем после такого насыщения дальнейшее увеличение концентрации раствора приводит (являясь причиной) к дальнейшему увеличению адсорбции, которое связано с реорганизацией структуры адсорбционного слоя в результате изменения конформаций адсорбированных цепей и адсорбции макромолекулярных агрегатов. Можно предположить, что все процессы реорганизации адсорбционного слоя происходят при уже полностью покрытой поверхности адсорбента. Это дает возможность рассчитывать толщину слоя при любой концентрации раствора по значениям адсорбции и поверхности адсорбента.

Для случаев адсорбции из бинарных растворов толщина адсорбционных слоев была рассчитана по уравнению:

$$\delta = A/\rho S_{\text{ads}}, \quad (6)$$

где  $\delta$  — толщина адсорбционного слоя, см;  $\rho$  — плотность полимера в адсорбционном слое, г/см<sup>3</sup>;  $S_{\text{ads}}$  — удельная поверхность адсорбента, см<sup>2</sup>/г;  $A$  — величина адсорбции, г/г.

Для тройных систем суммарная толщина адсорбционного слоя, сформированного обоими полимерами, может быть найдена как:

$$\delta_{\text{mix}} = (A_A/\rho_A + A_B/\rho_B)/S_{\text{ads}}, \quad (7)$$

где  $\delta_{\text{mix}}$  — толщина адсорбционного слоя, сформированная обоими полимерами;  $\rho_i$  — плотности полимеров;  $S_{\text{ads}}$  — удельная поверхность адсорбента;  $A_A$  и  $A_B$  — величины адсорбции компонентов  $A$  и  $B$  соответственно.

Значения толщин адсорбционных слоев при адсорбции из бинарных и тройных растворов ПС—ПБМА—CCl<sub>4</sub>—аэросил представлены в табл. 3, из которой видно, что с ростом концентрации толщины адсорбционных слоев увеличиваются. При максимальных концентрациях толщины адсорбционных слоев превышают размеры макромолекулярных клубков исследуемых полимеров и сопоставимы с размерами кластеров (порядка 30—100 нм). Таким образом, при адсорбции формируются наноразмерные адсорбционные слои.

Повышение температуры по-разному влияет как на толщину адсорбционного слоя, так и на величину суммарной адсорбции. В разбавленных растворах  $\delta_{\text{mix}}$  превышает эти значения для бинарных растворов, для более концентрированных растворов

Т а б л и ц а 3

**Значения толщины (Å) адсорбционных слоев, образованных при адсорбции из бинарных и тройных растворов при разных температурах**

| $C_p$ ,<br>г/100 мл | 10 °C                  |                      |                       | 25 °C                  |                      |                       | 60 °C                  |                      |                       |
|---------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|
|                     | Бинарный раствор       |                      | Тройной раствор       | Бинарный раствор       |                      | Тройной раствор       | Бинарный раствор       |                      | Тройной раствор       |
|                     | $\delta_{\text{ПБМА}}$ | $\delta_{\text{ПС}}$ | $\delta_{\text{mix}}$ | $\delta_{\text{ПБМА}}$ | $\delta_{\text{ПС}}$ | $\delta_{\text{mix}}$ | $\delta_{\text{ПБМА}}$ | $\delta_{\text{ПС}}$ | $\delta_{\text{mix}}$ |
| 0.05                | 150                    | 200                  | 230                   | 190                    | 280                  | 320                   | 270                    | 440                  | 470                   |
| 0.1                 | 170                    | 210                  | 250                   | 220                    | 280                  | 330                   | 300                    | 440                  | 500                   |
| 0.2                 | 205                    | 220                  | 270                   | 280                    | 300                  | 340                   | 380                    | 460                  | 570                   |
| 0.5                 | 220                    | 220                  | 350                   | 350                    | 300                  | 460                   | 470                    | 480                  | 510                   |
| 0.7                 | 250                    | 240                  | 510                   | 440                    | 350                  | 510                   | 500                    | 540                  | 590                   |
| 0.9*                | 380                    | 310                  | 600                   | 540                    | 440                  | 620                   | 630                    | 600                  | 650                   |
| 1.1*                | 470                    | 430                  | 670                   | 600                    | 540                  | 650                   | 700                    | 700                  | 700                   |
| 1.3                 | 470                    | 440                  | 630                   | 660                    | 630                  | 630                   | 760                    | 760                  | 750                   |
| 1.5                 | 490                    | 440                  | 540                   | 700                    | 670                  | 670                   | 820                    | 790                  | 800                   |
| 1.7                 | 490                    | 460                  | 510                   | 730                    | 700                  | 670                   | 850                    | 830                  | 820                   |
| 1.9                 | 490                    | 460                  | 510                   | 760                    | 730                  | 700                   | 880                    | 860                  | 860                   |
| 2.1                 | 470                    | 460                  | 510                   | 790                    | 760                  | 670                   | 920                    | 870                  | 890                   |

\* Область перекрывания макромолекулярных клубков ( $c^*$ ).

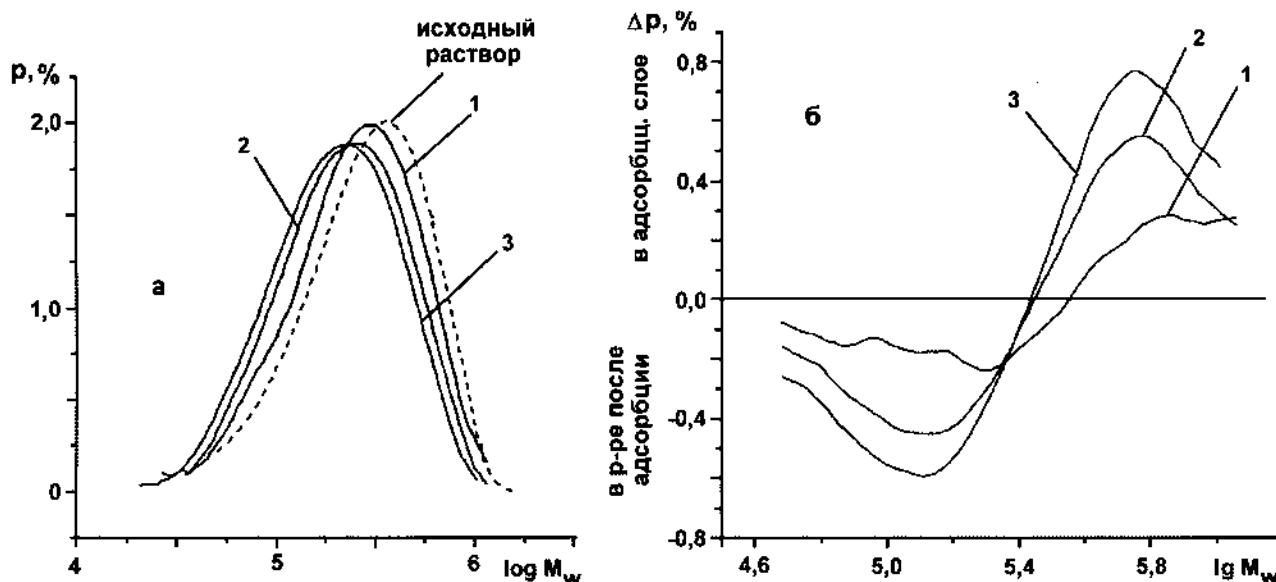


Рис. 4. Изменение ММР ПС (0,35 г/100 мл) при адсорбции из смеси с ПБМА (0,05 г/100 мл) при трех соотношениях адсорбент/раствор: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 40 мг/мл. а — Кривые ММР исходного ПС и после адсорбции; б — разность между ММР исходного ПС и ММР после адсорбции.

$\delta_{\text{mix}}$  меньше  $\delta_{\text{ПС}}$  и  $\delta_{\text{ПБМА}}$  в бинарных системах. Влияние температуры на адсорбцию из смесей различно для каждого из исследованных полимеров в зависимости от концентрации и определяется температурным фактором термодинамического качества растворителя.

Формирование адсорбционных слоев протекает, как уже неоднократно указывалось, в неравновесных условиях. Это позволяет рассматривать эти процессы как самоорганизацию смешанных нанослоев. По определению [19], самоорганизация — это спонтанное образование и развитие сложных упорядоченных структур в открытых системах (неравновесных), а теория самоорганизации является частью синергетики.

Все полученные результаты позволили четко сформулировать особенности самоорганизации макромолекул в адсорбционных нанослоях, образовавшихся при адсорбции из смесей полимеров. Нанослои характеризуются толщинами в пределах 50—300 нм и зависят от условий адсорбции. При адсорбции из разбавленных растворов на поверхность переходят изолированные макромолекулы, образуя слои с толщинами порядка 20—50 нм в зависимости от молекулярной массы и гибкости цепей. В случае полуразбавленных и концентрированных растворов эти величины возрастают вследствие изменения конформационного состояния макромолекул в растворе и протекания в растворах самоорганизации макро-

молекул с образованием макромолекулярных кластеров флуктуационной природы (их размеры лежат также в указанных пределах), которые переходят на поверхность [5].

Существенно то, что при адсорбции из смесей термодинамически несовместимых полимеров на поверхности адсорбента происходит поверхностная сегрегация компонентов, определяющая возникновение мозаичной структуры адсорбционных слоев.

Таким образом, поверхностная сегрегация при адсорбции различных по природе и молекулярной массе полимеров характеризуется изменением с концентрацией раствора конформаций адсорбирующихся частиц и строения адсорбирующихся кластеров (наночастиц), а сама структура нанослоя определяется режимом адсорбции. В зависимости от природы растворителя и концентрации раствора меняются размеры цепей, степень их связывания с поверхностью и доля ассоциированных молекул. Соответственно меняется как структура адсорбционного слоя, так и его толщина. Таким образом, структура нанослоя задается режимом раствора.

Насыщение поверхности твердого тела обычно достигается при очень малых величинах покрытия в области разбавленного раствора. Последующее увеличение концентрации раствора приводит к росту адсорбции и толщины адсорбционного слоя вследствие изменения условий

самоорганизации (образования кластеров) на поверхности и реорганизации структуры слоя.

Условия самоорганизации зависят также от того, совместимы или нет макромолекулы различной природы в растворе. Адсорбция различных по природе макромолекул, не взаимодействующих друг с другом, определяет мозаичную структуру слоя, толщина которого зависит от режима раствора и соотношения компонентов. Образование неравновесных нанослоев, состоящих одновременно из двух полимеров, на поверхности твердого тела — это важный фактор формирования свойств многокомпонентных композитных материалов, который действует одновременно с другими факторами, вызывающими неравновесность многокомпонентных систем (незавершенное фазовое разделение, образование переходных слоев и пр.).

Еще одна принципиальная особенность формирования адсорбционных нанослоев заключается в том, что варьируя соотношение компонентов при адсорбции, можно изменять характер мозаичной структуры, в которой различные области характеризуются разными свойствами. Такой характер структуры нанослоя может быть получен исключительно методами адсорбции из смешанных полимерных систем.

**РЕЗЮМЕ.** Розглянуто процес поверхневої сегрегації при адсорбції із змішаних полімерних систем. Представлено дані про зміну енергетичного стану адсорбційної системи (енергії адсорбційної взаємодії, теплоти адсорбції) в залежності від співвідношення компонентів суміші та концентрації розчину. Сформульовано особливості самоорганізації адсорбційних наночастинок у сумішах полімерів. Показано, що режим розчину, кількість адсорбенту в системі визначають зміну молекулярно-масового розподілу в полімерах при адсорбції, товщину і мозаїчну структуру адсорбційного шару, який сформований полімерами різної хімічної природи.

**SUMMARY.** Process of the surface segregation under adsorption from the mixed polymeric systems is discussed in the paper. The data on change of the energetic state of adsorption system depending on the ratio of the mixture components and concentration regime of the solution are presented. Features of the self-assembling of adsorption nanolayers in polymer blends have been formulated. It was shown that solution concentration and

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

amount of adsorbent in the system govern the change of the molecular mass distribution in the polymers under adsorption, as well as thickness and mosaic structure of the adsorption layer, which was formed by the polymers of various chemical natures.

1. Lipatov Y.S. // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. -Marcel Dekker, 2004. -P. 1—16.
2. Lipatov Y.S. // Prog. Polym. Sci. -2002. -27. -P. 1721—1801.
3. Foster M.D., Greenberg C.C., Teale D.M. et al. // Macromol. Symp. -2000. -149, № 2. -P. 263—268.
4. Cifra P., Bruder F., Brenn R. // J. Chem. Phys. -1993. -99, № 5. -P. 4121—4127.
5. Lipatov Y.S. // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. -Marcel Dekker, 2003. -P. 1—18.
6. Lipatov Y.S. Colloid Chemistry of Polymers. -Elsevier: Amsterdam, 1988.
7. Lipatov Y.S., Todosijchuk T.T., Chornaya V.N. // In Polymer Interfaces and Emulsions. -Marcel Dekker, 1999. -P. 429—465.
8. Lipatov Y.S., Nesterov A.E. Thermodynamics of polymer blends. -Lancaster; Basel: Technomic, 1997.
9. Fontana B.J., Thomas J.R. // J. Phys. Chem. -1961. -65, № 3. -P. 480—488.
10. Koral I., Ulman R., Eirich F. // Ibid. -1958. -62, № 6. -P. 541—550.
11. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений, адсорбированных веществ. -М.: Наука, 1972.
12. Dietz E. // Macromolekul. Chem. -1976. -177. -P. 2113.
13. Липатов Ю.С., Храмова Т.С., Тодосийчук Т.Т., Сергеева Л.М. // Коллоид. журн. -1977. -39, № 1. -С. 174—177.
14. Csengez F., Csoki K., Kovacs P., Nagy M. // Colloid and Surface. -1995. -101, № 1. -P. 113—121.
15. Lipatov Y.S., Todosijchuk T.T., Chornaya V.N. // J. Colloid and Interface Sci. -2000. -232, № 2. -P. 364—369.
16. Lipatov Y.S., Bliznyuk V.N., Todosijchuk T.T. et al. // Abstr. Int. conf. "Theoretical aspects of polymeric nanostructures formation", 6—8 October 2004, Tashkent. -P. 15.
17. Lipatov Y.S., Chornaya V.N., Menzheres G. Y., Todosijchuk T.T. // Ibid. -2004. -272, № 2. -P. 281—287.
18. Lipatov Y.S., Chornaya V.N., Menzheres G., Todosijchuk T.T. // J. Colloid and Interface Sci. -2002. -246, № 1. -P. 29—33.
19. Липатов Ю.С., Чорная В.Н., Тодосийчук Т.Т., Дударенко Г.В. // Докл. НАН Украины -2004. -№ 7. -С. 146—151.
20. Третьяков Д.Д. // Успехи химии. -2003. -72, № 8. -С. 731—763.

Поступила 24.02.2005

УДК 541.49

Н.А. Костромина, Н.В. Царик, В.И. Пехньо, Л.Б. Коваль

**КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ И ЦИНКА С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ ВОДНЫЙ РАСТВОР—ОСАДОК**

Методом остаточных концентраций и pH-потенциометрически в пределах pH 1–12 изучены системы  $MCl_2$ —ОЭДФ( $H_5L$ )—KOH,  $MCl_2$ : ОЭДФ=2:1, 1:1 и 1:2 ( $M = Zn^{2+}, Ni^{2+}$ ). Установлено образование комплексов  $M_xH_yL_z$  и  $K_kMH_yL_z$ , ( $k = 1-3$ ;  $x = 2, 1$ ;  $y = 3-0$ ;  $z = 1, 2$ ). Построены диаграммы распределения ионов металла и лиганда в осадке и растворе в зависимости от количества эквивалентов добавленной щелочи.

Интерес исследователей к комплексам металлов с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ,  $H_5L$ ) обусловлен их применением в различных областях промышленности, сельского хозяйства, в медицине [1].

В состав ОЭДФ входят две фосфоновые (6O) группы и одна спиртовая (1O), которая является потенциальным гептадентатным лигандом. Обычно ее относят к классу комплексонов. Однако в отличие от комплексонов, для которых характерно образование соединений с максимальной дентатностью, ОЭДФ в растворе последовательно образует комплексы с промежуточными протонированными формами лиганда ( $H_3L^{2-}$ ,  $H_2L^{3-}$ ,  $HL^{4-}$ ) [1, 2]. Структурные исследования комплексов с двухзарядными металлами показали, что в твердом состоянии число связей молекулы ОЭДФ с одним атомом металла не больше трех [1, 3]. Несвязанные в комплекс 1:1 донорные группы ОЭДФ могут присоединять металл с образованием гомо- или гетерополиядерных и разнолигандных комплексов [3].

Второй особенностью ОЭДФ является образование относительно устойчивых комплексов со щелочными металлами, константа устойчивости комплекса  $KNL^{3-}$  в водном растворе ( $\lg K = 1.7$ ) [4]. Структурные исследования комплекса  $KN_4L \cdot nH_2O$  показали, что в кристаллах металл связывается хелатно с тремя атомами кислорода "своего" лиганда и четырьмя — "соседних" молекул ОЭДФ [5]. Вполне возможно, что аналогичное связывание щелочных металлов происходит и в комплексах  $M_2^I[M^{II}(H_nL)]_2$ , где  $M^I = Na^+, K^+$ ,  $M^{II} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ , которые исследованы рентгеноструктурно [6]. Однако в этих исследованиях при анали-

зе кристаллохимических данных однозарядные катионы рассматриваются как внешнесферные.

При исследовании состава комплексов, образующихся в системах  $M^{2+}$ —ОЭДФ—KOH, где  $M^{2+} = Ca, Sr$ , установлено, что из растворов, кроме электронейтральных  $MH_3L^0$ ,  $M_2HL^0$ , выделяются соединения калия с комплексными анионами:  $KMH_2L$ ,  $K_2MHL$ ,  $K_2Ca(H_3L)_2$ ,  $K_3Sr(H_3L)(H_2L)$ ,  $K_3CaL$ ,  $K_2Sr_3(HL)_2$ , которые при промывании водой полностью или частично разлагаются с образованием нерастворимого или растворимого комплекса  $M^{2+}$  с ОЭДФ, при этом ион калия переходит в раствор [7].

Таким образом, мооядерные анионные комплексы можно рассматривать как матрицы, на которых формируются полиядерные комплексы.

Цель настоящей работы — исследование состава комплексов никеля и цинка с ОЭДФ в системах  $M^{2+}$ —ОЭДФ—KOH в условиях формирования и выделения осадков. Для решения этой задачи был выбран метод остаточных концентраций (ОК) в сочетании с pH-потенциометрическим методом.

В качестве исходных веществ использовали ОЭДФ (ч.),  $ZnCl_2$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2$  (ч.д.а.). Для исследования готовили по три серии растворов с постоянными соотношениями  $MCl_2$ : ОЭДФ, равными 1:1, 2:1, 1:2 ( $C_{MX_2} = 0.2$  и  $0.1$  моль/л,  $C_{OЭДФ} = 0.1$  и  $0.2$  моль/л). В каждой серии концентрация KOH изменялась от 0.5 до 4–5 экв. по отношению к ОЭДФ. Предварительно устанавливали, что в соответствующих системах  $MCl_2$ —KOH и ОЭДФ—KOH не выпадали осадки.

В сериях  $ZnCl_2$ —ОЭДФ—KOH при всех соотношениях компонентов осадки выделялись сра-

зу после смешивания растворов, в системах с никелем — только при соотношении  $Ni : OЭДФ = 2:1$ . В течение недели выделялись также осадки в системах 1:1 и 1:2 при добавлении двух и четырех-пяти эквивалентов КОН по отношению к ОЭДФ.

Установление равновесия контролировали измерением pH растворов, которое проводили сразу после смешивания растворов и через определенные промежутки времени (сутки, 5, 10, 20, 30 сут). Постоянное значение pH устанавливалось примерно через месяц. Осадки отфильтровывали, промывали спиртом, высушивали при 60 °С. Проводили анализ фильтратов и осадков на содержание Zn и Ni (атомно-абсорбционный анализ), фосфора (в виде фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса), калия (пламенная фотометрия).

Установлено, что концентрации компонентов в фильтратах и осадках не зависят от порядка смешивания реагентов после достижения равновесия, однако равновесие устанавливается медленнее, если к смеси растворов  $MCl_2 + ЭДФ$  добавлять КОН. Данные для систем с  $Ni(NO_3)_2$  и  $NiCl_2$  совпадают в пределах ошибки определения, реагирующим ионом является  $Ni^{2+}$ .

Рассчитанные по результатам анализа растворов данные (в мг/л) пересчитывали на молярные концентрации и использовали для определения концентрации соответствующих компонентов ( $Ni^{2+}$ ,  $K^+$ , ОЭДФ) в осадке методом остаточных концентраций по разности:

$$c_{исх} - c_{фильтр} = c_{ос}.$$

Концентрации компонентов систем  $Ni^{2+}—OЭДФ—KOH$  в растворах и осадках и значения pH в зависимости от числа эквивалентов добавленной щелочи приведены в табл. 1 и на рис. 1.

На рис. 2 нанесены кривые pH-метрического титрования ОЭДФ и фильтратов различного состава после отделения осадков. Кривые титрования фильтратов во всей области исследо-

Т а б л и ц а 1

Результаты анализа, pH растворов и состав комплексов, образующихся в системах  $Ni^{2+}—OЭДФ—KOH$  в твердой фазе

| Ni :<br>ОЭДФ | Экв.<br>KOH :<br>экв.<br>ОЭДФ | pH<br>раствора | Концентрация<br>компонентов в осадке |                 |                    | Формула<br>комплексов    |
|--------------|-------------------------------|----------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------|--------------------------|
|              |                               |                | $Ni^{2+}$ ,<br>г-ион/л               | ОЭДФ,<br>моль/л | $K^+$ ,<br>г-ион/л |                          |
| 2:1          | 0.5                           | 1.23           | 0                                    | 0               | 0                  | $KNiH_2L^0$              |
|              | 1.0                           | 1.42           | 0                                    | 0               | 0                  |                          |
|              | 1.5                           | 1.76           | 0                                    | 0               | 0                  |                          |
|              | 2.0                           | 2.90           | 0.044                                | 0.035           | 0.039              |                          |
|              | 2.5                           | 3.43           | 0                                    | 0               | 0                  |                          |
|              | 3.0                           | 3.76           | 0.037                                | 0.021           | 0.012              |                          |
|              | 3.5                           | 4.14           | 0.152                                | 0.081           |                    | $Ni_2HL^0$ , $KNi_2L^0$  |
|              | 4.0                           | 5.07           | 0.168                                | 0.084           | 0.087              |                          |
|              | 4.5                           | 6.71           | 0.191                                | 0.089           | 0.091              |                          |
| 1:1          | 5.0                           | 8.22           | 0.035                                | 0.013           | 0.031              | $NiH_3L^0$ , $KNiH_2L^0$ |
|              | 0.5                           | 1.41           | 0                                    | 0               | 0                  |                          |
|              | 1.0                           | 1.62           | 0                                    | 0               | 0                  |                          |
|              | 1.5                           | 1.94           | 0                                    | 0               | 0                  |                          |
|              | 2.0                           | 3.14           | 0.043                                | 0.044           | 0.04               |                          |
|              | 2.5                           | 4.17           | 0                                    | 0               | 0                  |                          |
|              | 3.0                           | 4.75           | 0                                    | 0               | 0                  |                          |
|              | 3.5                           | 6.23           | 0                                    | 0               | 0                  |                          |
|              | 4.0                           | 8.42           | 0                                    | 0               | 0                  |                          |
| 1:2          | 4.5                           | 10.93          | 0                                    | 0               | 0                  | $K_3NiL^0$               |
|              | 5.0                           | 11.91          | 0.020                                | 0.019           | 0.07               |                          |
|              | 0.5                           | 1.29           | 0                                    | 0               | 0                  | $K_2Ni(H_3L)_2^0$        |
|              | 1.0                           | 1.50           | 0                                    | 0               | 0                  |                          |
|              | 1.5                           | 1.92           | 0.056                                | 0.111           | 0.121              |                          |
|              | 2.0                           | 2.89           | 0.086                                | 0.169           | 0.154              |                          |
|              | 2.5                           | 4.60           | 0.032                                | 0.05            | 0.131              |                          |
|              | 3.0                           | 6.47           | 0                                    | 0               | 0                  |                          |
|              | 3.5                           | 8.24           | 0                                    | 0               | 0                  |                          |
|              | 4.0                           | 9.82           | 0                                    | 0               | 0                  |                          |

вания pH (от 1 до 13) расположены при более низких значениях pH по отношению к ОЭДФ, что обусловлено образованием комплексов с отщеплением водородных ионов. Наблюдаются скачки pH при  $n = 2, 3$  и 4, что соответствует образованию комплексов с  $H_3L^{2-}$ ,  $H_2L^{3-}$ ,  $HL^{4-}$ -ионами [2].

В системах  $Ni^{2+}—OЭДФ—KOH$  области об-

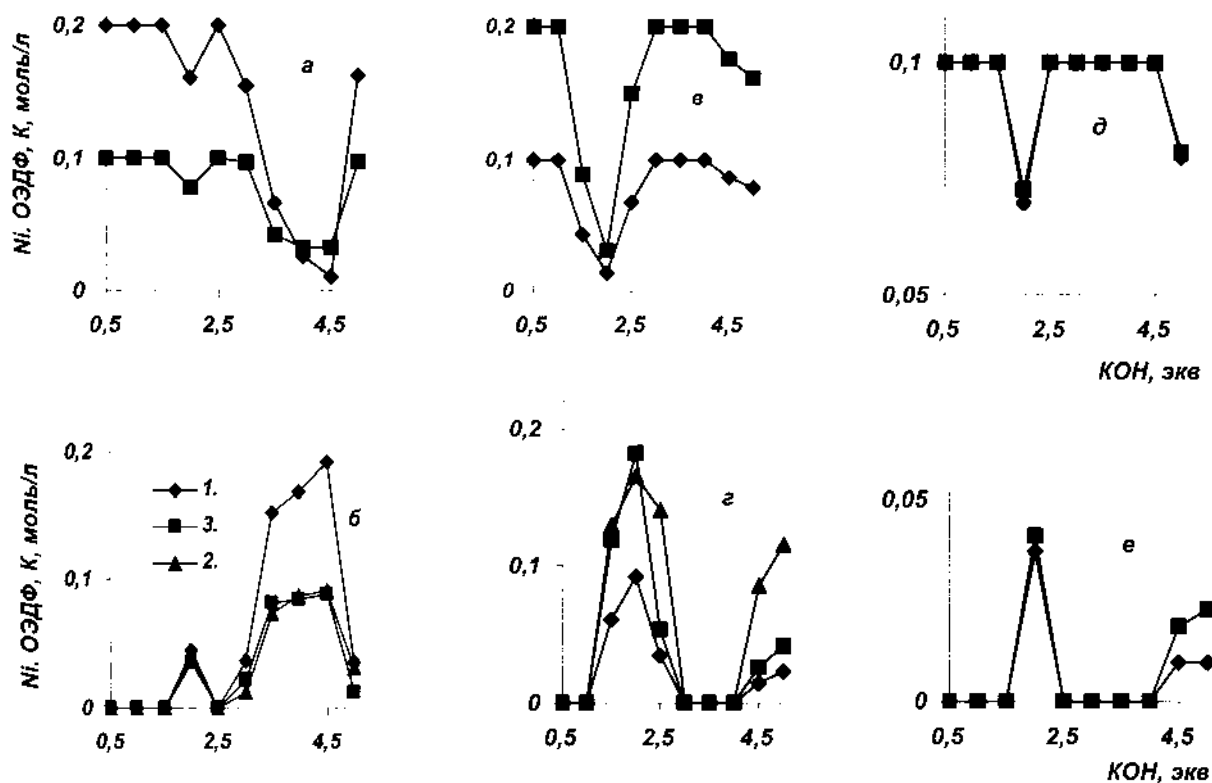


Рис. 1. Концентрации  $\text{Ni}^{2+}$  (1),  $\text{K}^+$  (2), ОЭДФ (3) в растворах (а, б, д) и в осадках (б, з, е) при различных соотношениях  $\text{Ni}:\text{ОЭДФ}$ , равных 2:1 (а, б); 1:1 (д, е); 1:2 (б, з).

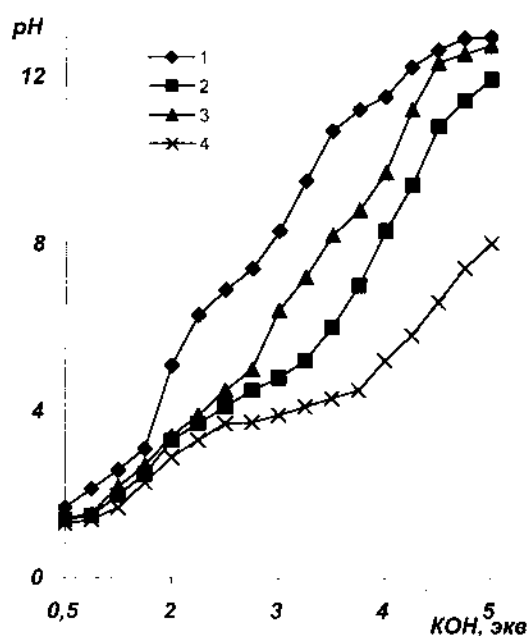
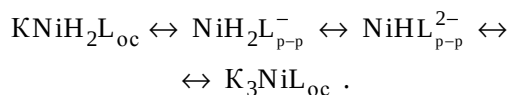


Рис. 2. Кривые pH-потенциометрического титрования ОЭДФ (1) и фильтратов систем ОЭДФ с  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в соотношениях 1:1 (2); 1:2 (3); 2:1 (4).

разования осадков четко разграничены наличием растворов, в которых не образуется твердая фаза. Состав комплексов определяли по соотношению концентраций компонентов в осадке, форму лиганда — по числу эквивалентов  $\text{KOH}$  ( $n$ ), при котором выделялся осадок.

В системе 1:1 осадок выделялся при  $n=1.5-2.5$  ( $\text{pH } 2-4$ ), соотношение  $\text{Ni}:\text{ОЭДФ}:\text{K} = 1:1:1$ , что соответствует образованию комплекса  $\text{KNiH}_2\text{L}$ . Согласно литературным данным, в этой области происходит образование полимеров [8]. Максимальная концентрация никеля в осадке составляет  $\sim 50\%$  от исходного количества, что можно объяснить образованием в растворе более устойчивых анионных комплексов  $\text{NiH}_2\text{L}^-$  и  $\text{NiHL}^{2-}$ , которые при  $\text{pH} \sim 12$  ( $n=5$ ) переходят в выделяющийся в осадок комплекс  $\text{K}_3\text{NiHL}$  (соотношение компонентов 3:1:1).

Общая схема комплексообразования:

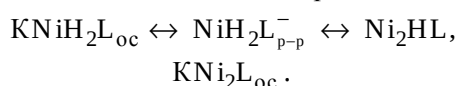


Образование комплекса с замещением кали-

ем протона спиртовой группы согласуется с данными по синтезу при pH ~ 12 калиевой соли ОЭДФ ( $K_5L \cdot H_2O$ ) [9].

В системе 2:1 осадки выделяются при  $n=1.5—2.5$  (pH 1.8—3.4) и  $n=3.5—4.5$  (pH 4.1—6.7) (рис. 1, табл. 1). Соотношение Ni : ОЭДФ : К при  $n=2$  соответствует образованию комплекса эквимольного состава с 20 %-м выходом. При  $n=4$  в осадок выделяется комплекс состава  $KNi_2L$  (выход 90 %).

Общая схема комплексообразования:



В системе 1:2 осадок выделяется при  $n=1.5—2.5$  (pH 1.9—4.6). Соотношение Ni : ОЭДФ : К = 2:1:2 соответствует комплексу  $K_2Ni(H_3L)_2$  (выход 90 %), который растворяется при добавлении трех эквивалентов КОН.

Выделены комплексы состава  $K_2Ni(H_3L)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $K_2Ni(H_3L)_2 \cdot 8H_2O$  и  $Ni_2KL \cdot 12H_2O$ .

На рис. 3 и в табл. 2 показано изменение состава комплексов в осадках для систем Zn—ОЭДФ—КОН при трех соотношениях Zn : ОЭДФ в зависимости от числа эквивалентов добавленной щелочи.

В системе 2:1 при  $n=0.7—1.5$  (pH 1.3—1.7) образуется комплекс  $ZnH_3L$  (концентрации цинка и ОЭДФ в осадке равны). При дальнейшем повышении pH ( $n=2.16—3.6$ ) концентрация цинка в осадке увеличивается (рис. 3), что обусловлено образованием комплекса  $Zn_2HL$ . По суммарной концентрации  $Zn^{2+}$  и ОЭДФ можно рассчитать концентрации комплексов  $ZnH_3L$  и  $Zn_2HL$ , используя уравнения:

$$C_{Zn} = [ZnH_3L] + 2[Zn_2HL]; \quad (1)$$

$$C_{OЭДФ} = [ZnH_3L] + [Zn_2HL]; \quad (2)$$

$$C_{Zn} - C_{OЭДФ} = [Zn_2HL]. \quad (3)$$

Рассчитанные концентрации комплексов приведены на рис. 3.

В системе 1:1 при  $n=1—2.16$  (pH 1.7—3.6) из раствора в осадок выделяется комплекс состава  $ZnH_3L^0$ . При  $n=2$  в осадке обнаруживается небольшое количество калия, что мо-

жно объяснить частичным образованием комплекса  $KZnH_2L$ . Добавление третьего и четвертого эквивалента КОН приводит к образованию комплекса с менее протонированной формой лиганда ( $HL^4$ ). В этих условиях концентрация цинка в осадке превышает концентрацию ОЭДФ и в осадке обнаруживается калий. Соотношение концентрации К, Zn, ОЭДФ равно 1:2:1, что соответствует образованию комплекса  $KZn_2L$ .

В системе 1:2 согласно соотношению концентраций компонентов при  $n=1.4—2.2$  (pH 1.7—4) образуется комплекс  $KZn(H_4L)(H_3L)$ , который растворяется при pH > 5.34 (2.5 эквивалентов КОН).

Выделены комплексы  $ZnH_3L \cdot 5H_2O$ ,  $KZnH_2L \cdot 5H_2O$ ,  $Zn_2L \cdot 5H_2O$ ,  $KZn(H_3L)(H_4L)$ .

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа, pH растворов и состав комплексов, образующихся в системах  $Zn^{2+}$ —ОЭДФ—КОН в твердой фазе

| Zn :<br>ОЭДФ | Экв.<br>КОН :<br>экв.<br>ОЭДФ | pH<br>раствора | Концентрация компонентов<br>в осадке ( $c_{исх} - c_{p-ра}$ ) |                 |                    | Формула<br>комплексов          |
|--------------|-------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------|--------------------------------|
|              |                               |                | $Zn^{2+}$ ,<br>г-ион/л                                        | ОЭДФ,<br>моль/л | $K^+$ ,<br>г-ион/л |                                |
| 2:1          | 1.08                          | 1.53           | 0.034                                                         | 0.036           |                    | $Zn(H_3L)^0$                   |
|              | 1.80                          | 1.97           | 0.062                                                         | 0.071           |                    |                                |
|              | 2.16                          | 2.44           | 0.095                                                         | 0.071           |                    | $Zn(H_3L)^0$ ,<br>$Zn_2(HL)^0$ |
|              | 2.52                          | 2.78           | 0.114                                                         | 0.071           |                    | $Zn_2(HL)^0$                   |
|              | 2.88                          | 3.52           | 0.133                                                         | 0.085           |                    |                                |
|              | 3.20                          | 3.60           | 0.158                                                         | 0.079           | 0.020              |                                |
| 1:1          | 1.08                          | 1.71           | 0.042                                                         | 0.038           |                    | $Zn(H_3L)^0$                   |
|              | 1.44                          | 1.86           | 0.043                                                         | 0.044           |                    |                                |
|              | 1.80                          | 2.34           | 0.076                                                         | 0.066           | 0.020              |                                |
|              | 2.16                          | 3.65           | 0.0913                                                        | 0.09            | 0.016              |                                |
|              | 2.52                          | 3.81           | 0.0913                                                        | 0.066           | 0.012              | $Zn(H_3L)^0$                   |
|              | 2.88                          | 5.61           | 0.0918                                                        | 0.06            | 0.048              | $KZnH_2L^0$                    |
| 1:2          | 3.00                          | 5.65           | 0.0926                                                        | 0.065           | 0.020              | $Zn_2(HL)^0$                   |
|              | 3.20                          | 5.84           | 0.045                                                         | 0.028           |                    |                                |
|              | 0.72                          | 1.62           | 0.009                                                         | 0.010           |                    |                                |
|              | 1.08                          | 1.75           | 0.040                                                         | 0.040           |                    | $KZnH_2L$                      |
|              | 1.44                          | 2.20           | 0.072                                                         | 0.150           | 0.096              | $KZn(H_{2.5}L)_2$              |
|              | 1.80                          | 3.36           | 0.088                                                         | 0.140           | 0.072              |                                |
|              | 2.16                          | 4.00           | 0.071                                                         | 0.070           | 0.047              |                                |



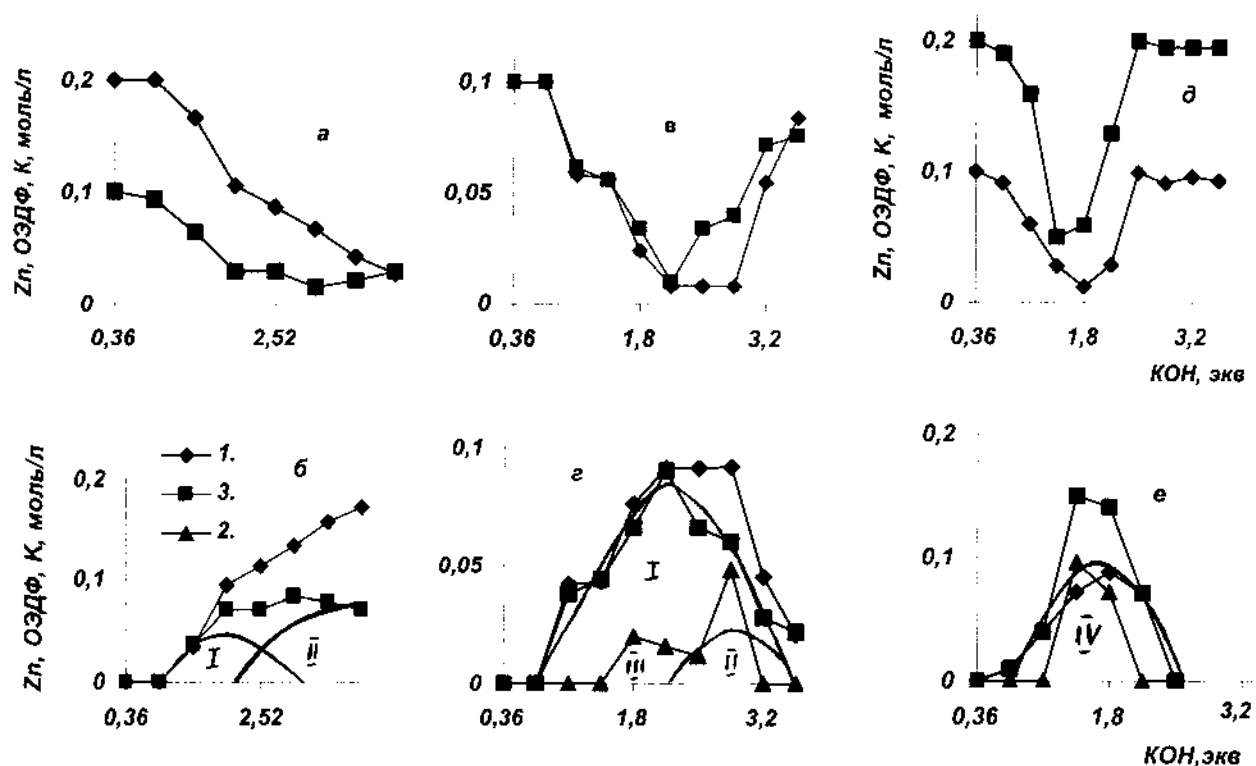


Рис. 3. Концентрации  $Zn^{2+}$  (1),  $K^+$  (2), ОЭДФ (3) в растворах (а, б, д) и в осадках (б, з, е) при различных соотношениях  $Zn : OEDP$ , равных 2:1 (а, б); 1:1 (б, з); 1:2 (д, е). I —  $ZnH_3L$ ; II —  $Zn_2HL$ ; III —  $KZnH_2L$ ; IV —  $KZn(H_4L)(H_3L)$ .

Эти системы отличаются от соответствующих систем с никелем по следующим данным: осадки комплексов цинка образуются при более низких значениях pH и выделяются сразу после смешивания исходных растворов во всех трех системах; области образования комплексов различного состава перекрываются; максимальное количество цинка в осадке при всех соотношениях достигает 80—90 %.

**РЕЗЮМЕ.** Методом залишкових концентрацій і pH-потенціометрично вивчено системи  $MCl_2-OEDP(H_3L)-KOH$ , де  $M = Zn^{2+}, Ni^{2+}$ ,  $MCl_2 : OEDP = 2:1, 1:1$  і  $1:2$  в широких межах pH (1—12). Встановлено утворення комплексів  $M_xH_yL_z$  і  $K_lMH_yL_z$ , де  $l=1-3$ ,  $x=2$  і  $1$ ,  $y=3-0$ ,  $z=1$  і  $2$ . Побудовано діаграми розподілу металу та ліганду в осаді і в розчині в залежності від кількості доданого лугу.

**SUMMARY.** By means of residual concentration, and pH-potentiometric methods the systems  $MCl_2-OEDP(H_3L)-KOH$ , where  $M = Zn^{2+}, Ni^{2+}$ ,  $MCl_2 : OEDP = 2:1, 1:1, 1:2$  were studied in a wide pH-range (1—12).

The formation of the complexes  $M_xH_yL_z$  and  $K_lMH_yL_z$ , where  $l=1-3$ ,  $x=2$  and  $1$ ,  $y=3-0$ ,  $z=1$  and  $2$  has been established. The diagrams of distribution of metal and ligand in solution and precipitates depending on the number of  $KOH$  — equivalents added have been constructed.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
2. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А. // Журн. общ. химии. -1987. -57, № 7. -С. 1526—1533.
3. Сергиенко В.Н., Сережкин А.Б., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. -2000. -45, № 4. -С. 592—598.
4. Wada H., Fernando Q. // Anal. Chem. -1972. -44. -Р. 1640.
5. Barnett B.L., Strickland L.C. // Acta Cryst. -1979. -35. -Р. 212.
6. Сергиенко В.С., Афонин Б.Г., Александров Г.Г. // Журн. неорган. химии. -1998. -43, № 6. -С. 1002—1007.
7. Костромина Н.А., Левчук О.В. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 8. -С. 71—74.
8. Крятова О.П., Костромина Н.А., Трачевский В.В. // Там же. -1999. -65, № 8. -С. 83—91.
9. Голуб А.М., Черниченко Т.Ф., Михайличенко Н.И. // Там же. -1977. -43, № 4. -С. 346—349.

А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова, О.И. Вьюнов, К.П. Данильченко, О.З. Янчевский,  
А.И. Товстоыткин, Б.С. Хоменко, Д.А. Дурилин

# ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, СТРУКТУРУ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$

Исследовано влияние условий синтеза на фазовые превращения, структурные особенности, микроструктуру и магниторезистивные свойства манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ . Определены фазовые соотношения и последовательность твердофазных реакций при синтезе стехиометрических манганитов ( $(\text{La}+\text{Sr})/\text{Mn}=1$ ) в зависимости от условий гомогенизации компонентов (механическое смешивание и химическое осаждение). Показано, что химическое осаждение компонентов также, как и длительная термообработка их механической смеси, способствует образованию однородной микроструктуры.

В данной работе мы продолжаем исследование твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  полученных методом твердофазного синтеза, при котором осуществляется механическая гомогенизация компонентов [1]. Известно, что недостатком этого метода является наличие остаточной химической неоднородности продуктов твердофазного синтеза. Для систем на основе  $\text{LaMnO}_3$  это усугубляется возможными ошибками шихтовки, связанными с большой гигроскопичностью исходного оксида лантана, а также присутствием марганца в степени окисления, отличающейся от расчетной [2, 3]. Широко используемые в последнее время методы получения различных порошковых материалов, основанные на химической гомогенизации исходных компонентов в растворах с последующим их осаждением в виде труднорастворимых солей и (или) гидроксидов, выгодно отлича-

ются простотой и доступностью от других известных способов выделения твердой фазы — замены растворителя, распылительной сушки, криохимической кристаллизации, золь-гель процесса [4]. Однако известно, что даже незначительное изменение условий синтеза влечет за собой существенные изменения свойств конечного продукта.

Цель нашей работы — изучение влияния условий синтеза на фазовые превращения, структуру и магниторезистивные свойства манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ .

Исследовали порошковые и керамические (объемные) образцы, отвечающие составу  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  полученные с использованием двух способов гомогенизации исходных компонентов — механическом (А) и химическом (В). Маркировка образцов и условия их получения приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Маркировка керамических образцов манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  в зависимости от условий получения

| Образец | Условия смешивания компонентов                                                 | Условия предварительного обжига (синтеза) | Условия спекания |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------|
|         |                                                                                | К/ч                                       |                  |
| A1      | Смешивание $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{SrCO}_3$ | 1320/2                                    | 1570/16          |
| A2      | То же                                                                          | 1220/8 + 1320/8                           | 1570/2           |
| A3      | "                                                                              | 1220/8 + 1320/8 + 1320/8                  | 1570/2           |
| A4      | "                                                                              | 1220/8 + 1320/8 + 1320/8                  | 1570/5           |
| B1      | Совместное осаждение карбонатов La, Sr, Mn                                     | 1320/8                                    | 1570/2           |
| B2      | Соосаждение карбонатов Sr и Mn на карбонат La                                  | 1320/8                                    | 1570/2           |
| B3      | Соосаждение карбонатов Sr и Mn на гидроксид La                                 | 1320/8                                    | 1570/2           |
| B4      | Осаждение гидроксида Mn на соосажденные оксалаты La и Sr                       | 1320/8                                    | 1570/2           |

© А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова, О.И. Вьюнов, К.П. Данильченко, О.З. Янчевский, А.И. Товстоыткин,

При первом способе (А) в качестве исходных реагентов использовали  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (ос. ч.),  $\text{SrCO}_3$  (х.ч.). Гомогенизирующий помол осуществляли в шаровой мельнице с бидистиллированной водой. Полученную шихту упаривали, дополнительно сушили при температуре 370—390 К, пропускали через капроновое сито и предварительно обжигали при 1220—1320 К (2—24 ч). Длительный обжиг проводили поэтапно с перетираванием после каждого этапа (см. табл. 1, А1—А4).

При химическом способе (В) в качестве исходных реагентов использовали водные растворы солей  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , а в качестве осадителей при различных вариантах осаждения (см. табл. 1, В1—В4) — растворы  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Для обеспечения полноты осаждения марганца применяли концентрированные растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Образцы шихты В1 получали при соосаждении карбонатов La, Sr и Mn; В2 и В3 — при соосаждении карбонатов Mn и Sr на предварительно осажденные карбонат и гидроксид La соответственно; В4 — при осаждении гидроксида Mn на предварительно соосажденные оксалаты La и Sr. Во избежание образования растворимых аммиачных комплексов Mn(II) в конце осаждения образцов В1—В4 приливали раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  в количествах, обеспечивающих полноту осаждения. Осадки отмывали от  $\text{NO}_3^-$ -ионов, сушили при 350 К и прокаливали при 1320 К в течение 8 ч. Синтезированный порошок после помола в шаровой мельнице прессовали в заготовки диаметром 12 мм и толщиной 3—4 мм, а затем спекали при температуре 1570 К в течение 2—16 ч для образцов серии А и 2 ч — для образцов серии В. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение; 40 кВ, 20 мА). При идентификации фаз использовали базу данных JCPDS. Микроструктуру керамики в сколе исследовали на сканирующем электронном микроскопе JCHA Superprobe 733. Перед съемкой на керамические образцы с помощью аппарата Fine Coat, Ion Sputter JFC-1100 (Jeol, Japan) напыляли Au-пленки. Рентгенофлуоресцентный анализ проводили с помощью спектрометра VRA-30 (Carl Zeiss, Jena). Погрешность определения содержания металлов не превышала 0.6 % ат. Количественное содержание  $\text{Mn}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  устанавливали по методике [5]. Электросопротивление поликристаллических образцов измеряли четырехзондовым методом в температурном интервале 77—

370 К. Образцы для исследований вырезали в форме прямоугольных заготовок  $2 \times 3 \times 10$  мм. Контакты наносили путем вжигания серебряно-содержащей пасты. Магнитосопротивление  $MR$  измеряли в полях до 15 кЭ и определяли как  $MR = (R_0 - R_H)/R_0$ , где  $R_0$  — сопротивление в нулевом, а  $R_H$  — в приложенном внешнем магнитном поле  $H$ .

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, состав всех исследуемых образцов отвечает заданному (в пределах погрешности метода).

Результаты рентгенофазового анализа порошковых образцов манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  в зависимости от условий гомогенизации компонентов и температуры прокаливания в течение 2 ч представлены в табл. 2. Образование фазы типа перовскита при термообработке образцов шихты, полученной при механической гомогенизации компонентов (серия А), начинается при 970 и завершается при 1370 К. На дифрактограммах этих образцов, прокаленных в интервале температур 970—1370 К, кроме исходных компонентов ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ), продуктов гидратации  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{La}(\text{OH})_3$ ), а также продуктов диссоциации  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{SrCO}_3$  ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{SrO}$ ), присутствует только фаза перовскита и небольшое количество фазы  $\alpha\text{-SrMnO}_3$  с гексагональной структурой (пр.гр.  $P6_3/mmc$ ), которая в процессе термообработки трансформируется в структуру типа перовскита  $\beta\text{-SrMnO}_3$  (пр.гр.  $Pm3m$ ) [6]. Известно [6—9], что при синтезе материалов системы  $\text{Mn}-\{\text{Ca}, \text{Sr}\}-\text{O}$  образуется большое количество промежуточных соединений. Авторами работы [10] при синтезе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  глициннитратным методом были обнаружены малые количества промежуточных фаз  $(\text{La}, \text{Sr})\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{MnO}_4$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Наличие таких фаз в образцах серии А нами не обнаружено (рис. 1, а, б и рис. 2). Как следует из рис. 2, на котором представлены фрагменты дифрактограмм образцов  $0.35\text{La}_2\text{O}_3-0.3\text{SrCO}_3-0.5\text{Mn}_2\text{O}_3$  (А), прокаленных при 1320 К в кинетическом режиме, образование перовскитной фазы в этих условиях происходит с большой скоростью. Так, перовскит является основной фазой при термообработке в течение 5—7 мин, а в течение 90 мин процесс его образования завершается. Из анализа количественного соотношения фаз следует, что заметное взаимодействие оксидов лантана и марганца начинается при температуре  $\sim 1170$  К, то есть первичная фаза со структурой перовскита обогащена  $\text{SrMnO}_3$ . Очевидно, что  $\text{LaMnO}_3$ , об-

Т а б л и ц а 2

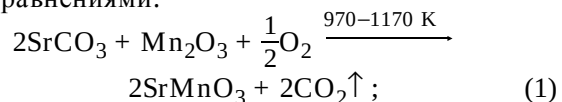
Фазовый состав порошковых образцов манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm g}$  в зависимости от условий гомогенизации компонентов и температуры прокаливания (2 ч)\*

| T, K | $0.35\text{La}_2\text{O}_3\text{--}0.3\text{SrCO}_3\text{--}0.5\text{Mn}_2\text{O}_3$ (A)**                                                                         | $0.35\text{La}_2(\text{CO}_3)_3\text{--}0.3\text{SrCO}_3\text{--}\text{MnCO}_3$ (B1, B2)***                                                                                                          | $0.7\text{La}(\text{OH})_3\text{--}0.3\text{SrCO}_3\text{--}\text{MnCO}_3$ (B3)                                                                     | $0.35\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{--}0.3\text{SrC}_2\text{O}_4\text{--MnOOH}$ (B4)****                                                                                                          |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 970  | $\text{Mn}_2\text{O}_3(100)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(78)$ , $\text{SrCO}_3(57)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(32)$ *****, $\text{SrO}(32)$ , P(8), $\text{SrMnO}_3(8)$ | P(100), $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(44)$ , $\text{Sr}_2\text{MnO}_5(32)$ , $\text{Sr}_2\text{MnO}_4(16)$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3(14)$ , $\text{SrCO}_3(3)$                                    | P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(16)$ , $\text{Sr}_2\text{MnO}_4(6)$ , $\text{SrCO}_3(6)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(4)$                     | P(100), $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(90)$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3(64)$ , $\text{SrCO}_3(28)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(21)$                                                                           |
| 1070 | $\text{La}_2\text{O}_3(100)$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3(97)$ , P(72), $\alpha\text{-SrMnO}_3(13)$                                                                     | P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(12)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(11)$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3(9)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(7)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(5)$ | P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(8)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(7)$ , $\text{SrCO}_3(3)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(1.5)$ | P(100), $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(67)$ , $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(33)$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3(23)$ , $\text{SrCO}_3(20)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(11)$              |
| 1170 | P(100), $\text{Mn}_2\text{O}_3(33)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(14)$ , $\alpha\text{-SrMnO}_3(5)$ , $\text{SrCO}_3(3)$ , $\text{SrO}(3)$                              | P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(7)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(4)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(4)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(1)$                                | P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(6)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(7)$ , $\text{SrCO}_3(1)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(1)$   | P(100), $\text{La}(\text{OH})_3(21)$ , $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(9)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(7)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(1)$                                      |
| 1270 | P(100), $\text{La}_2\text{O}_3(11)$ , $\alpha\text{-SrMnO}_3(3)$ , $\text{Mn}_3\text{O}_4(1.5)$                                                                     | P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(4)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(2)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(0.7)$                                                            | P(100), $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(6)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(1)$                                                                | P(100), $\text{La}(\text{OH})_3(8)$ , $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(5)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(3)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(0.7)$                                     |
| 1320 | P(100), $\text{La}_2\text{O}_3$ (следы)                                                                                                                             | —                                                                                                                                                                                                    | —                                                                                                                                                   | —                                                                                                                                                                                                           |
| 1370 | P(100)                                                                                                                                                              | P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(4)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(1.7)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(0.6)$                                                          | P(100), $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(6)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(1)$                                                                | P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(2.5)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(1.5)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(1)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (следы)                              |
| 1470 | То же                                                                                                                                                               | P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(3)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(1.2)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(0.6)$                                                          | P(100), $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(4)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(1)$                                                                | P(100), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(2)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(1)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(0.5)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(0.5)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (следы) |
| 1570 | То же                                                                                                                                                               | P(100), $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(1)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (следы)                                                                                                 | P(100), $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(3)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(0.5)$                                                              | P(100), $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(0.8)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (следы)                                                                                                      |
| 1620 | То же                                                                                                                                                               | P(100)                                                                                                                                                                                               | P(100)                                                                                                                                              | P(100)                                                                                                                                                                                                      |

\* Цифры в скобках — относительная интенсивность наибольших рефлексов соответствующих фаз в %; \*\* маркировка исходной шихты при механическом перемешивании — А, при химическом осаждении — идентична маркировке объемных образцов в табл. 1; \*\*\* дифрактограммы образцов B1 и B2 практически идентичны; \*\*\*\* фазовый состав исходной шихты установлен рентгенографически; \*\*\*\*\* появление  $\text{La}(\text{OH})_3$  связано с поглощением  $\text{La}_2\text{O}_3$  воды из воздуха при хранении прокаленного образца в период от термообработки до рентгеновской съемки; P — перовскит.

разующийся в интервале температур 1170—1370 К, взаимодействует со  $\text{SrMnO}_3$  с образованием твердых растворов манганитов лантана и стронция. Процесс образования  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm g}$  при стехиометрическом соотношении ка-

тионов  $(\text{La}+\text{Sr})/\text{Mn}=1$  можно описать следующими уравнениями:



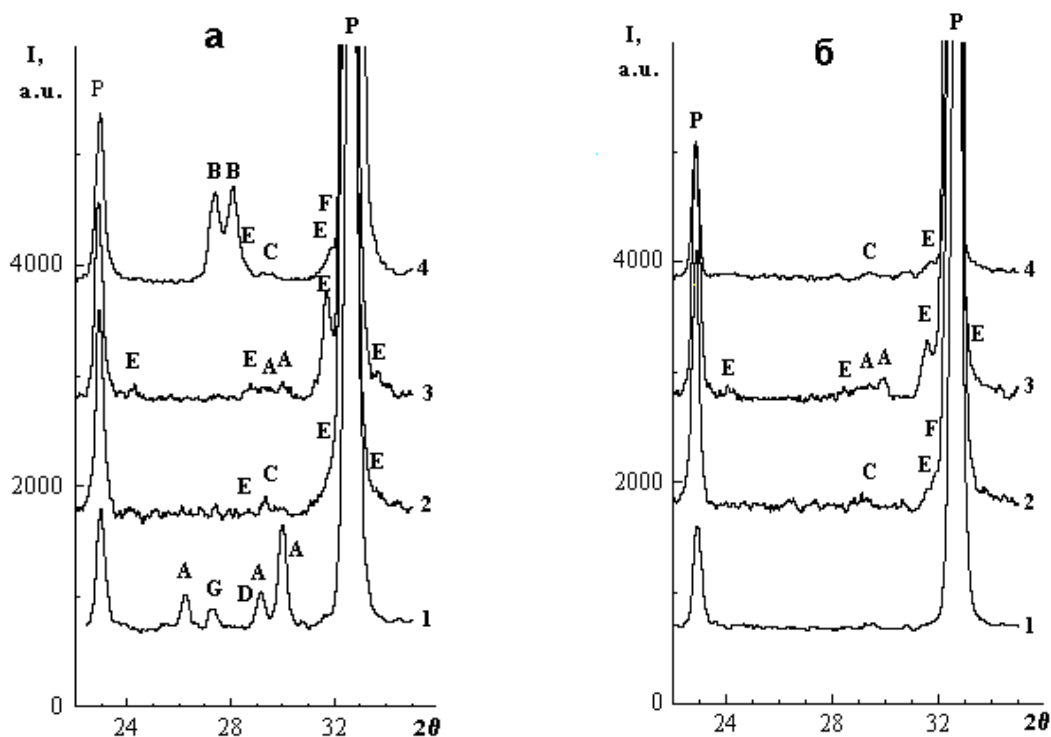
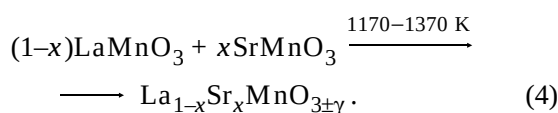
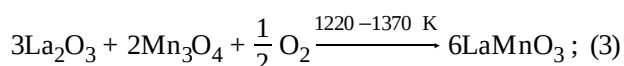
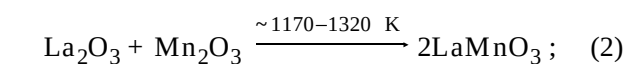


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм порошков  $0.35\text{La}_2\text{O}_3\text{—}0.3\text{SrCO}_3\text{—}0.5\text{Mn}_2\text{O}_3$ , прокаленных при температурах 1270 (а) и 1570 К (б) при различных условиях гомогенизации: 1 — А; 2 — В1, В2; 3 — В3; 4 — В4 (здесь и далее использована маркировка образцов, приведенная в табл. 1). А —  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; В —  $\text{La}(\text{OH})_3$ ; С —  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ; D —  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; Е —  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ ; F —  $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ; G —  $\alpha\text{-SrMnO}_3$ ; P — перовскит.



При всех исследуемых способах химической гомогенизации компонентов (серия В) образование фазы перовскита также начинается при температуре 970 К. Высокая активность получающейся в этих условиях шихты обеспечивает весьма интенсивное, особенно для образцов В3, образование фазы перовскита. Так, при грубой оценке выход фазы перовскита при температурах 970 и 1270 К для образцов А, В1—В2, В3 и В4 составляет ~ 7, 40, 70, 30 и 80, 90, 90, 90 % соответственно. Очевидно, что при повышении температуры выше 1270 К для образцов серии В образование перовскита лимитируется как промежуточной фазой термостабильного монооксидкарбоната лантана ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ), об-

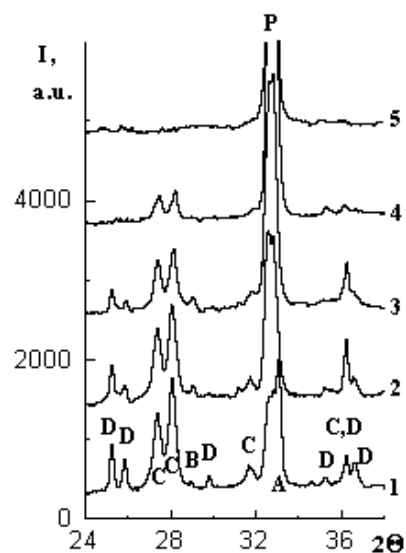


Рис. 2. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм порошков  $0.35\text{La}_2\text{O}_3\text{—}0.3\text{SrCO}_3\text{—}0.5\text{Mn}_2\text{O}_3$ , прокаленных при температуре 1320 К в кинетическом режиме: 1 — 3 мин; 2 — 5; 3 — 7; 4 — 15; 5 — 90 мин. А —  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; В —  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; С —  $\text{La}(\text{OH})_3$ ; D —  $\text{SrCO}_3$ ; P — перовскит.

разрушающегося при термическом разложении карбонатов (B1, B2) и оксалата лантана (B4) [11], так и побочными фазами  $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$  и  $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4$  (см. табл. 2). Образующаяся при 970 К  $\beta$ -модификация  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  характеризуется перовскитоподобной структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , аналогичной структуре  $\text{La}_2\text{MnO}_4$ , что создает условия для образования твердых растворов замещения типа  $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4$  (для к.ч.=9  $R_{\text{Sr}^{+2}}=1.310$ ,  $R_{\text{La}^{+3}}=1.216$ ) [2, 10]. Как следует из анализа табл. 2, образование перовскита при термообработке образцов серии В сопровождается реакциями (1), (2), (4), проходящими в интервале температур 970—1170 К, а также более сложными и более медленными процессами взаимодействия, приводящими к образованию  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  в интервале температур  $\sim 1270\text{--}1620$  К. Следует отметить, что при термообработке шихты В, спрессованной в брикеты, побочные фазы исчезают уже при 1570 К.

В табл. 3 представлены результаты исследования влияния условий синтеза на степень окисления марганца (количественное содержание  $\text{Mn}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  и рассчитанные на основании этих результатов формальный заряд марганца (ФЗ Мп) и коэффициент нестехиометрии  $\gamma$ ). Как следует из табл. 3, степень окисления марганца в зависимости от способа получения манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  для образцов А1—А4 и В1—В3 практически не изменяется (ФЗ Мп = 3.41—3.42;  $\gamma = 0.055\text{--}0.06$ ). Это подтверждает наши выводы о достижении равновесия  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  в процессе термообработки ман-

ганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$   $T \leq 1520$  К [1]. Более низкую степень окисления в образце В4 (ФЗ Мп = 3.34,  $\gamma = 0.02$ ) можно объяснить реализацией вос-

Т а б л и ц а 3

**Влияние условий образования манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  на степень окисления Мп**

| Образец | Mn <sub>общ</sub> | Mn <sup>3+</sup> | Mn <sup>4+</sup> | Φ3 Mn | γ     |
|---------|-------------------|------------------|------------------|-------|-------|
|         | %                 |                  |                  |       |       |
| A1      | 24.4              | 14.35            | 10.05            | 3.42  | 0.060 |
| A2      | 24.4              | 14.35            | 10.05            | 3.42  | 0.060 |
| A3      | 24.4              | 14.4             | 9.98             | 3.41  | 0.055 |
| A4      | 24.4              | 14.4             | 9.98             | 3.41  | 0.055 |
| B1      | 24.4              | 14.4             | 10.0             | 3.41  | 0.055 |
| B2      | 24.4              | 14.4             | 10.0             | 3.41  | 0.055 |
| B3      | 24.4              | 14.4             | 10.0             | 3.41  | 0.055 |
| B4      | 24.6              | 16.3             | 8.3              | 3.34  | 0.020 |

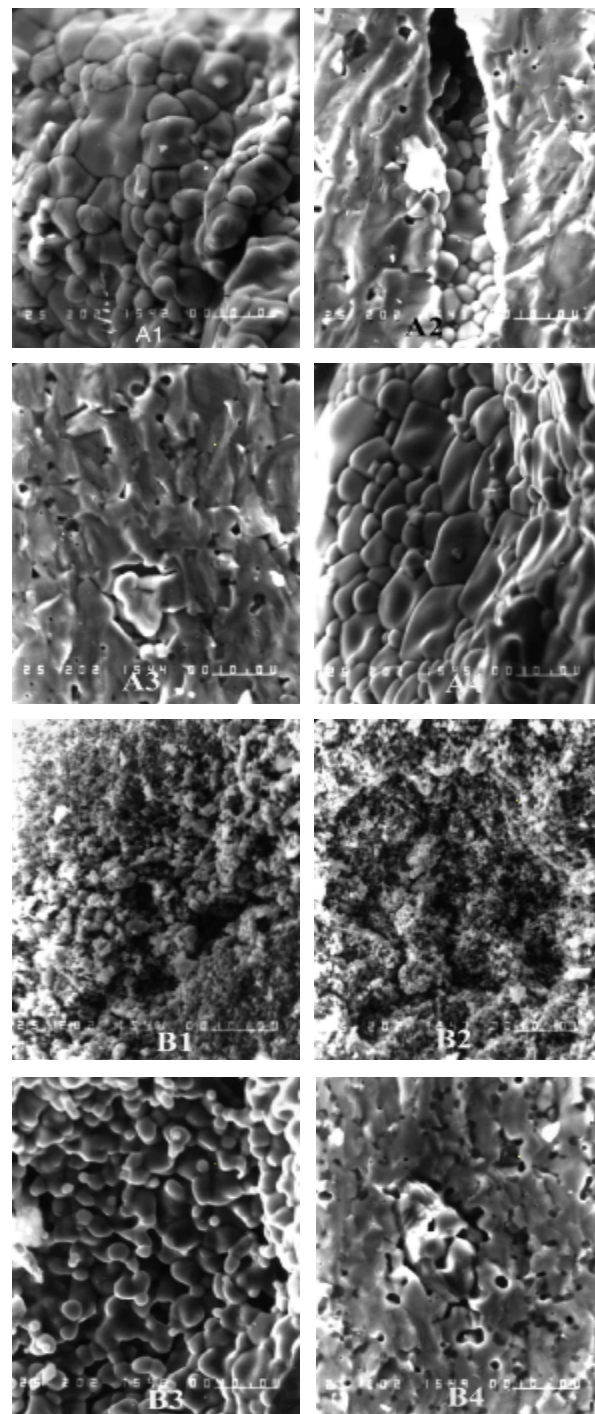


Рис. 3. Микрофотографии образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , полученных разными способами: А1—А4 — механическое смешивание; В1—В4 — химическое осаждение компонентов.

становительной среды в объеме шихты, обусловленной термическим разложением исходного оксалата лантана согласно уравнению [11]:



На рис. 3 приведены микрофотографии образцов, полученных при указанных выше условиях (табл. 1). При карбонатном способе (образцы В1, В2) микроструктура мелкозернистая и однородная ( $D=0.1\text{--}0.15\text{ мкм}$ ), при карбонатно-гидроксидном (образец В3)  $D$  изменяется от 0.15 до 0.7 мкм, при оксалатном (образец В4) — микроструктура крупноблочная с размытыми границами зерен. Микроструктура последнего визуально похожа на микроструктуру образцов, полученных с использованием механического смешивания компонентов (образцы А2 и А3). Из анализа микроструктур образцов А1—А4 следует, что увеличение продолжительности предварительного обжига способствует формированию однородной микроструктуры (образцы А2, А3), увеличение же времени спекания приводит к усилению процессов рекристаллизации и появлению очень больших зерен и неоднородной микроструктуры с  $D=0.2\text{--}2\text{ мкм}$  (образец А4). На рис. 4 и 5 показаны температурные зависимости электро- (а) и магнитосопротивления (б) образцов серий А и В соответственно (см. табл. 1). Из рис. 4 следует, что продолжительная термообработка в два этапа с промежуточным перетиранием способствует сдвигу температуры, при которой достигается максимальное значение удельного сопротивления ( $\rho$ ) на 40 К ( $T_{\text{max}}=342\text{ К}$ ), что очень важно для расширения рабочего диапазона температур при практическом применении манганитов. Дальнейшее увеличение времени как синтеза, так и

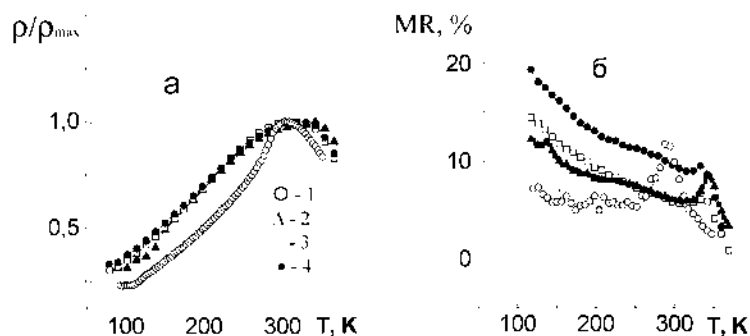


Рис. 4. Температурная зависимость нормированного электросопротивления (а) и магнитосопротивления (б) образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , полученных керамическим методом при разных условиях термообработки: 1 — А1; 2 — А2; 3 — А3; 4 — А4.

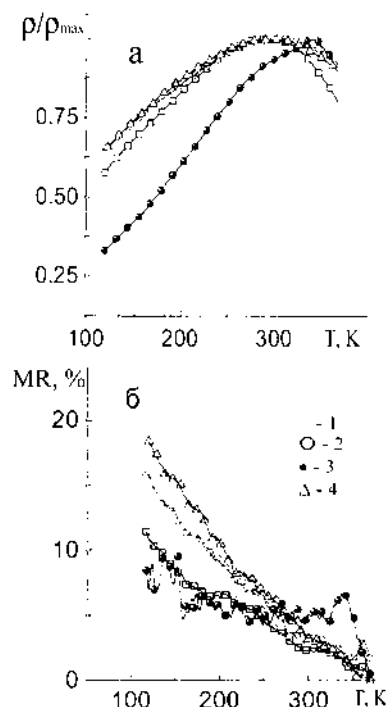


Рис. 5. Температурная зависимость нормированного электросопротивления (а) и магнитосопротивления (б) образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , полученных химическими методами: 1 — В1; 2 — В2; 3 — В3; 4 — В4.

спекания, на зависимость  $\rho\text{--}T$  и  $MR\text{--}T$  практически не влияет (рис. 4). Лучшие результаты получены на образце В3 (карбонатно-гидроксидный способ). Зависимости  $\rho/\rho_{\text{max}}\text{--}T$  и  $MR\text{--}T$  образцов В3 практически идентичны соответствующим зависимостям образцов серии А, полученных при оптимальных условиях термообработки (рис. 5). Учитывая более продолжительную термообработку (см. табл. 1) и сложность получения стехиометрических соединений при механическом смешивании компонентов, а также отсутствие нежелательной фазы  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , карбонатно-гидроксидный метод (образец В3) можно считать перспективным при синтезе магниторезистивных материалов на основе  $\text{LaMnO}_3$ . Кроме того, из практики получения керамических материалов известно, что даже незначительное изменение условий синтеза на отдельном этапе может вызвать их существенное изменение на последующих. В рамках же данной работы сравнение вариантов гомогенизации компонентов проведе-

но при одинаковых условиях спекания.

Таким образом, образование небольшого количества побочных фаз  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$  и  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  при термообработке химически осажденных компонентов лимитирует процесс образования однофазного перовскита. Степень окисления марганца в манганитах  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$  практически не зависит от условий синтеза. Химическое осаждение компонентов также, как и длительная термообработка механически смешанных компонентов, способствует образованию однородной микроструктуры. Гидроксидно-карбонатный метод перспективен при синтезе сложных магниторезистивных материалов на основе  $\text{LaMnO}_3$ .

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено вплив умов синтезу на фазові перетворення, структурні особливості, мікроструктуру та магніторезистивні властивості манганітів  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$ . Визначено фазові співвідношення і послідовність твердофазних реакцій при синтезі стехіометричних манганітів ( $(\text{La}+\text{Sr})/\text{Mn}=1$ ) в залежності від умов гомогенізації компонентів (механічне змішування та хімічне осадження). Показано, що хімічне осадження компонентів також, як і довготривала термообробка їх механічної суміші, сприяє утворенню однофазної мікроструктури.

**SUMMARY.** The effect of synthesis conditions on the phase transformations, structural features, microstructure and magnetoresistive properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$

manganites has been investigated. Phase ratios and sequence of solid-state reactions during the synthesis of stoichiometric manganites ( $(\text{La}+\text{Sr})/\text{Mn}=1$ ) for different conditions of components homogenization (mechanical mixing and chemical precipitation) have been determined. Chemical precipitation of components as well as prolonged heat treatment of mechanically mixed components has been shown to favor in the formation of homogeneous microstructure.

1. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Пашкова Е.В., и др. // Неорган. материалы. -2003. -**39**, № 2. -С. 212—222.
2. Черепанов В.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Екатеринбург, 2001.
3. Роде Е.И. Кислородные соединения марганца. -М.: Изд.-во АН СССР, 1952.
4. Лукин Е.С. Огнеупоры и техническая керамика. -1996. -№ 9. -С. 2—10.
5. Методика определения марганца двуокиси для химических источников тока. ТУ ГОСТ 25823-83.
6. Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Voronin V.I. // J. Solid State Chem. -1997. -**134**. -Р. 38—44.
7. Слободин Б.В., Васильев В.Г., Носов А.П. // Журн. неорган. химии. -1997. -**42**, № 10. -С. 1602—1604.
8. Majewski P., Eppe L., Aldinger F. // J. Amer. Cer. Soc. -2000. -**83**, № 6. -Р. 1513—1517.
9. Powder Diffraction File, 1997. - PDF-2, Database Sets. -Р. 1—47.
10. Zheng F., Pederson L.R. // J. Electrochem. Soc. -1999. -**146**, № 8. -Р. 2810—2816.
11. Комиссарова П.И., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты. -М.: Наука, 1984.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев  
Институт магнетизма НАН Украины, Киев

Поступила 05.05.2004

УДК 535.37:541.49:546.65

**В.П. Антонович, С.Б. Мешкова, К.И. Турта, Д.Н. Продиус, В.М. Мереакре, А.В. Кирияк**

## **СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ $\text{Fe}_3\text{LnO}_2$ С АНИОНАМИ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ \***

В УФ-, видимой и ближней ИК-областях изучены спектры диффузного отражения твердых образцов и спектры поглощения водных растворов трихлорацетатов (ТХА) лантанидов (Ln) и железа (III), а также их четырехъядерных кластеров  $\text{Fe}_3\text{LnO}_2$ , включающих тетрагидрофуран (THF). В аналогичных условиях рассмотрены спектры 4f-люминесценции лантанидов в этих соединениях. Установлено тушащее действие Fe (III) на интенсивность люминесценции ионов европия (III), самария (III) и неодима (III).

\* Работа выполнена в рамках гранта INTAS-2000-00565.

© В.П. Антонович, С.Б. Мешкова, К.И. Турта, Д.Н. Продиус, В.М. Мереакре, А.В. Кирияк, 2005



Гетероядерные  $f-d$  комплексы привлекают внимание исследователей благодаря их необычным магнитным свойствам [1—7]. Однако  $4f$ -спектры поглощения и люминесценции лантанидов (Ln) в таких комплексах изучены недостаточно. Известно лишь, что в кристаллах и в растворах разнометалльных  $f-d$ -комплексов в подавляющем большинстве случаев наблюдается тушение люминесценции Eu (III), Tb (III) ионами Cu (II) и Fe (II) [8, 9]. Ионы Zn (II) в зависимости от типа соединения либо не влияют на люминесценцию Ln [8], либо усиливают ее [10, 11]. Описано полное тушение  $4f$ -люминесценции Tb (III) ионами Cu (II) в карбоксилатных  $f-d$ -кластерах (ацетатах, трифторацетатах, оксидацетатах) [12].

Целью данной работы было выяснение влияния ионов Fe (III) на характеристические  $4f$ -спектры поглощения и люминесценции четырехъядерных кластеров  $\text{Fe}_3\text{LnO}_2$ , где Ln = Pr (III), Nd (III), Sm (III), Eu (III), Gd (III) с трихлорацетат-анионом и тетрагидрофураном.

Трихлорацетаты Ln были синтезированы согласно работе [13] растворением оксидов  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в трихлоруксусной кислоте с последующей перекристаллизацией из воды.

Соединение  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO}$  было получено реакцией между  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и избытком  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  при  $120^\circ\text{C}$  с последующей рекристаллизацией из смеси воды и метанола. Реакцией между  $[\text{Fe}_2\text{BaO}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{THF})_6]$  и  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в воде и после-

дующей рекристаллизацией из ТГФ было получено соединение  $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8(\text{THF})_4]$ . Соединение  $[\text{Fe}_3\text{EuO}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8\text{H}_2\text{O}(\text{THF})_3]\text{THF}$  было получено по реакции, приведенной в работе [14], между  $[\text{Fe}_2\text{BaO}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{THF})_6]$  (1.5 г, 1.89 ммоль) и  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.27 г, 0.60 ммоль) в 30 мл ацетона при перемешивании и с последующим удалением растворителя на водяной бане ( $\approx 50^\circ\text{C}$ ). Из сухого остатка продукт экстрагировали несколькими порциями тетрагидрофурана. Через несколько дней выпали призматические кристаллы темно-красного цвета, которые отфильтровали, промыли бензолом и высушили на воздухе. Выход составил 85 %. Вещество хорошо растворимо почти во всех органических растворителях, нерастворимо в гексане и толуоле. Таким же методом, используя нитраты других лантанидов Pr (III), Nd (III), Sm (III), Gd (III), были получены кристаллические соединения состава  $[\text{Fe}_3\text{LnO}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8\text{H}_2\text{O}(\text{THF})_3]\text{THF}$ , где Ln = Pr (III), Nd (III), Sm (III), Gd (III). Структура комплексов Fe (III) и тетраядерных  $\text{Fe}_3\text{LnO}_2$  подтверждена данными РСА.

Состав полученных соединений установлен методом элементного анализа и подтвержден рентгеноструктурными данными.

Регистрацию спектров диффузного отражения и поглощения трихлорацетатов Ln и Fe, а также тетраядерных  $\text{Fe}_3\text{LnO}_2$  кластерных соединений, включающих также тетрагидрофуран, в твердом виде и в растворах проводили

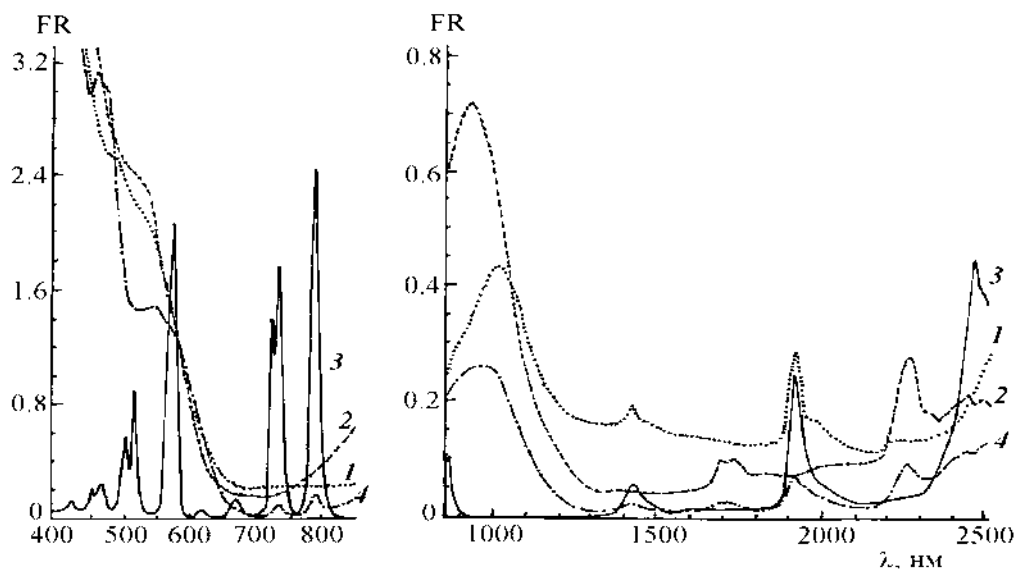


Рис. 1. Спектры диффузного отражения: 1 —  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO}$ ; 2 —  $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8(\text{THF})_4]\text{THF}$ ; 3 —  $\text{Nd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ ; 4 —  $[\text{Fe}_3\text{NdO}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8(\text{THF})_4]\text{THF}$ .

Т а б л и ц а 1

Положение максимумов и интенсивность полос в спектрах диффузного отражения исследуемых соединений \*

| Соединение                                                                                           | Область спектра                                                                                                          |                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                      | UV                                                                                                                       | VIS                                                                                                                                                             | NIR                                                                                                                                        |
|                                                                                                      | $\lambda$ , нм (FR)                                                                                                      |                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                            |
| $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3\text{CCl}_3\text{COO}]$<br>(I) | 300–350 (5.2)                                                                                                            | 420 (5.2); 500 (2.5);<br>550 (2.2)                                                                                                                              | 1011 (0.44); 1421 (0.19);<br>1921 (0.28)                                                                                                   |
| $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8(\text{THF})_4]$<br>(II)                            | 300–350 (4.9)                                                                                                            | 420 (4.2); 470 (3.6);<br>550 (2.4)                                                                                                                              | 869 (0.64); 916 (0.72); 1729<br>(0.10); 2261 (0.28); 2442 (0.22)                                                                           |
| $\text{Pr}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$<br>(III)                             | 200–270 (>1.0)                                                                                                           | <u>443</u> (0.31); <u>469</u> (0.14); <u>482</u><br>(0.13); <u>589</u> (0.08)                                                                                   | 1455 (0.1); <u>1540</u> (0.2); 1933<br>(0.17); 2130 (0.18); 2469 (0.24)                                                                    |
| $[\text{Fe}_3\text{PrO}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8(\text{THF})_4]\text{THF}$<br>(IV)                | 300–350 (4.8)                                                                                                            | <u>465</u> (3.14); <u>549</u> (1.77)                                                                                                                            | 991 (0.43); 1467 (0.12); <u>1557</u><br>(0.19); 1688 (0.08); 1970<br>(0.13); 2267 (0.26); 2435 (0.18)                                      |
| $\text{Nd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$<br>(V)                               | 200–230 (>1.0);<br><u>354</u> (0.15)                                                                                     | <u>476</u> (0.06); <u>512</u> (0.14); <u>524</u><br>(0.22); <u>583</u> (0.51);<br><u>683</u> (0.04); <u>736</u> (0.34); <u>745</u><br>(0.44); <u>801</u> (0.61) | <u>870</u> (0.09); 1436 (0.06); 1924<br>(0.25); 2461 (0.44)                                                                                |
| $[\text{Fe}_3\text{NdO}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8(\text{THF})_4]\text{THF}$<br>(VI)                | 300–350 (5.2)                                                                                                            | 457 (3.11); 547 (1.5); <u>748</u><br>(0.14); <u>801</u> (0.24)                                                                                                  | 947 (0.26); 1420 (0.02); 1650–<br>1670 (0.02); 1919 (0.07);<br>2264 (0.1)                                                                  |
| $\text{Sm}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$<br>(VII)                             | 200–235 (>1.0);<br><u>342</u> ; <u>365</u> (0.03);<br><u>375</u> (0.04)                                                  | <u>403</u> (0.1); <u>416</u> (0.06);<br><u>464</u> (0.07); <u>478</u> (0.07); <u>854</u><br>(0.03)                                                              | <u>950</u> (0.04); <u>1090</u> (0.12); <u>1250</u><br>(0.14); 1400 (0.12); <u>1532</u><br>(0.09); 1927 (0.12); 2139<br>(0.17); 2467 (0.23) |
| $[\text{Fe}_3\text{SmO}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8(\text{THF})_4]\text{THF}$<br>(VIII)              | 300–350 (4.7)                                                                                                            | 441 (3.3); 448 (3.3); 455<br>(3.3); 544 (1.97)                                                                                                                  | 998 (0.49); <u>1234</u> (0.2);<br>1265(0.1); 1383 (0.15); <u>1491</u><br>(0.09); 1728 (0.08); 1963<br>(0.06); 2264 (0.26); 2435 (0.2)      |
| $\text{Eu}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$<br>(IX)                              | 207–223 (2.8); 267<br>(1.7); 298 (0.9); <u>307</u><br>(0.42); <u>333</u> (0.13);<br><u>375</u> (0.08); <u>390</u> (0.07) | <u>420</u> (0.14); <u>465</u> (0.18); <u>528</u><br>(0.09); <u>538</u> (0.1)                                                                                    | 1434 (0.42); 1926 (1.38); 2023<br>(1.1); 2470 (1.74); 2497 (1.61)                                                                          |
| $[\text{Fe}_3\text{EuO}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8(\text{THF})_4]\text{THF}$<br>(X)                 | 300–370 (4.8)                                                                                                            | 455; 463 (2.6); 548 (1.14)                                                                                                                                      | 995 (0.25); 1690–1728 (0.04);<br>2090 (0.05); 2262 (0.14)                                                                                  |
| $\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$<br>(XI)                              | 200–250 (>1.0);<br><u>273</u> (0.28); <u>287</u><br>(0.27)                                                               |                                                                                                                                                                 | 1423 (0.03); <u>1562</u> (0.03); 1922<br>(0.24); 2013 (0.18); 2134<br>(0.24); 2463 (0.17)                                                  |
| $[\text{Fe}_3\text{GdO}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8(\text{THF})_4]\text{THF}$<br>(XII)               | 300–370 (4.9)                                                                                                            | 455–464 (3.18); 554 (1.57)                                                                                                                                      | 987 (0.36); 1690–1728 (0.05);<br>2264 (0.17)                                                                                               |

\* Значения  $\lambda$  округлены до целых; максимумы характеристических линий лантанидов [15, 16] подчеркнуты.

на спектрофотометре Perkin–Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR.

Спектры люминесценции твердых образцов и их водных растворов ( $C_{\text{компл}} = n \cdot 10^{-2}$  М) регистрировали в видимой области спектра для Sm

(545–670 нм), Eu (570–660 нм) и в ИК-области — для Nd (855–1080 нм) с использованием дифракционного люминесцентного спектрометра СДЛ-1, возбуждая люминесценцию ртутной лампой сверхвысокого давления ДРШ-250 с выде-

Т а б л и ц а 2

Положение максимумов и интенсивность полос в спектрах поглощения трихлорацетатов Ln и их кластерных соединений с Fe (III)

| Соединение                                                                                           | Область спектра    |                                                                        |             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------|
|                                                                                                      | UV                 | VIS                                                                    | NIR         |
|                                                                                                      | $\lambda$ , нм (A) |                                                                        |             |
| Pr(CCl <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O (III)                                       | —                  | 443 (0.14); 468 (0.06); 481 (0.05); 588 (0.03)                         | —           |
| [Fe <sub>3</sub> PrO <sub>2</sub> (CCl <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub> (THF) <sub>4</sub> ]THF (IV)   | —                  | —                                                                      | —           |
| Nd(CCl <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O (V)                                         | 360 (0.05)         | 521 (0.05); 574 (0.09); 730 (0.02); 739 (0.09); 793 (0.14); 798 (0.08) | 866 (0.04)  |
| [Fe <sub>3</sub> NdO <sub>2</sub> (CCl <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub> (THF) <sub>4</sub> ]THF (VI)   | —                  | 730 (0.09); 739 (0.10); 793 (0.11); 798 (0.09)                         | 866 (0.08)  |
| Sm(CCl <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O (VII)                                       | —                  | 402 (0.01)                                                             | 1090 (0.01) |
| [Fe <sub>3</sub> SmO <sub>2</sub> (CCl <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub> (THF) <sub>4</sub> ]THF (VIII) | —                  | —                                                                      | —           |
| Eu(CCl <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O (IX)                                        | 394 (0.01)         | —                                                                      | —           |
| [Fe <sub>3</sub> EuO <sub>2</sub> (CCl <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub> (THF) <sub>4</sub> ]THF (X)    | —                  | —                                                                      | —           |
| Gd(CCl <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O (XI)                                        | 273 (0.12)         | —                                                                      | —           |
| [Fe <sub>3</sub> GdO <sub>2</sub> (CCl <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub> (THF) <sub>4</sub> ]THF (XII)  | —                  | —                                                                      | —           |

лением наиболее интенсивных линий в УФ-области (313 и 365 нм) светофильтром УФС-2.

В табл. 1 приведены характеристики спектров диффузного отражения исследуемых соединений в области 200—2500 нм.

На рис. 1 для примера представлены спектры трихлорацетатов Fe и Nd и Fe<sub>3</sub>NdO<sub>2</sub> кластера, содержащего также тетрагидрофуран.

Как видно из данных табл. 1, в спектрах диффузного отражения кластерных соединений в УФ и видимой областях интенсивные полосы Fe (III) полностью перекрывают характеристические линии Sm, Eu и Gd, наблюдающиеся в спектрах их трихлорацетатов. Только в ИК-области можно наблюдать bathochromic сдвиг полос (на 12 и 17 нм) с максимумами при 1455 и 1540 нм в спектре трихлорацетата Pr (соединение III) в результате образования кластера с Fe (соединение IV). В случае соединений Nd в спектрах диффузного отражения как его трихлорацетата (V), так и кластера (VI), положение полос с максимумами при 745 и 801 нм неизменно.

В отличие от них две полосы в спектре отражения трихлорацетата Sm (соединение VII) с максимумами при 1250 и 1532 нм при образовании кластера смещаются гипсохромно на 16 и 43 нм (1234 и 1491 нм) с одновременным появлением плеч справа.

В спектрах отражения всех кластерных соединений, а также комплекса Fe (соединение II), содержащего, кроме трихлорацетат-аниона, и тетрагидрофуран, присутствуют полосы в области 1600—1800 и 2100—2500 нм, характерные, вероятнее всего, для THF. Полосы в области 1380—1430 нм, по-видимому, соответствуют CCl<sub>3</sub>COO<sup>−</sup>, а при больших длинах волн (более 1850 нм) обусловлены наличием воды.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, в спектрах поглощения трихлорацетатов Ln наблюдаются полосы, характерные для их аква-ионов [13], и только в случае кластера Nd с Fe (соединение VI) в области 725—850 нм, свободной от поглощения Fe (III), наблюдаются те же линии Nd, что и в трихлорацетате его, с небольшим увеличением поглощения для некоторых из них. Область 400—650 и 860—1200 нм в спектрах диффузного отражения и поглощения этих соединений оказывается недоступной для наблюдения линий Ln.

Спектры люминесценции трихлорацетатов Nd, Sm, Eu и их кластерных соединений с Fe (III) регистрировали как в твердом виде (рис. 2), так и в растворах (рис. 3). В табл. 3 приведены значения максимумов полос излучения ионов Ln и их интенсивность (*I*) для трихлорацетатов (*I*<sub>1</sub>) и их кластеров (*I*<sub>2</sub>), а также величина

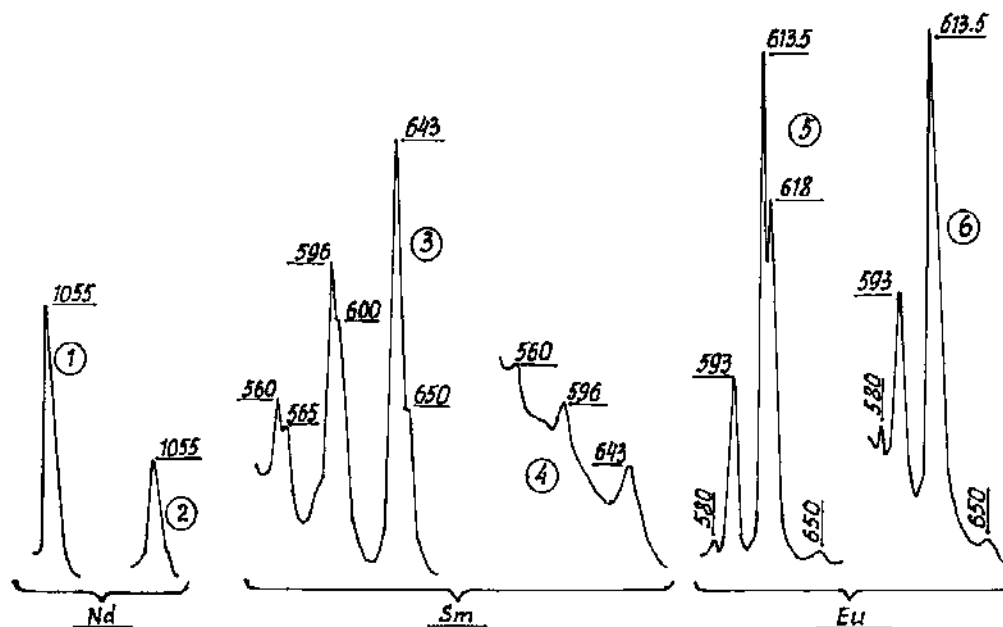


Рис. 2. Спектры люминесценции твердых образцов трихлорацетатов Ln (1, 3, 5) и четырехъядерных кластеров  $\text{Fe}_3\text{LnO}_2$ , включающих также тетрагидрофур (2, 4, 6): 1 — Nd (входная-выходная щели спектрометра 2.0–2.0 мм); 2 — Sm (щели 0.2–0.2 мм); 3 — Eu (щели 0.05–0.05 мм); 4 — Nd (щели 2.0–2.0 мм); 5 — Sm (щели 1.0–1.0 мм); 6 — Eu (щели 0.5–0.5 мм).

снижения интенсивности люминесценции Ln ( $I_1/I_2$ ) при введении в комплекс Fe (III).

Для удобства сопоставления регистрацию спектров твердых образцов проводили при разном раскрытии входной и выходной щелей спектрометра СДЛ-1. При этом следует отметить, что наличие при 580 нм очень слабой люминесценции Eu (переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ) может быть обусловлено снятием запрета по разным причинам.

Из полученных данных следует, что положение характеристических линий Ln в спектрах комплексов не изменяется, но в значительной степени снижается их интенсивность за счет тушащего действия ионов Fe (III), входящих в кластер (рис. 2). Это тушение в наибольшей степени проявляется в случае соединений Eu ( $I_1/I_2$ : 66.7—136.7 раза) и в меньшей степени для Sm (47.5—71.4 раза) и Nd (3.1—4.3 раза).

В спектрах растворов трихлорацетатов Sm и Eu наблюдаются те же линии, что и в твердом состоянии, но в присутствии ионов Fe (III) в растворах ( $1.4 \cdot 10^{-2}$  М) кластерных соединений люминесценция их потушена полностью. Люминесценция Nd в растворе его трихлорацетата ( $C_{\text{Nd}} = 1.5 \cdot 10^{-2}$  М) не регистрируется даже при полностью открытых щелях спектрометра. Различ-

ное соотношение интенсивностей полос люминесценции с  $\lambda_{\text{макс}} = 593$  нм (переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ) и  $\lambda_{\text{макс}} = 613\text{—}616$  нм (переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) (рис. 2 и 3) в случае трихлорацетата Eu в твердом ви-

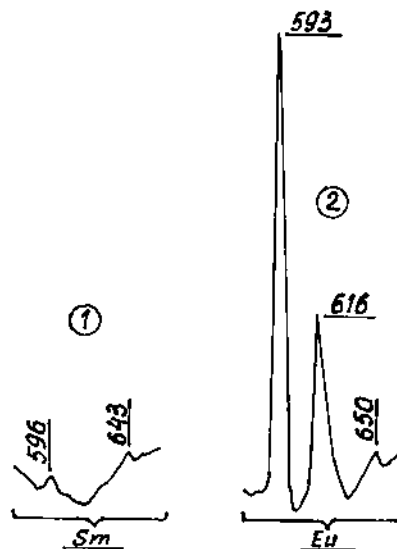


Рис. 3. Спектры люминесценции растворов трихлорацетатов Sm (1) и Eu (2).  $C = 1.4 \cdot 10^{-2}$  М, входная-выходная щели спектрометра 1.0–1.0 мм.

Т а б л и ц а 3

Положение и интенсивность линий в спектрах люминесценции выделенных в твердом виде трихлорацетатов Ln и их кластерных соединений, включающих ионы Fe (III)

| Соединение                                                                                                | I, отн. ед. при $\lambda$ , нм                                           |      |                                                                          |     |                                                                            |     |                                                                      |      | I <sub>1</sub> /I <sub>2</sub> * при $\lambda$ , нм |       |       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------|-----|----------------------------------------------------------------------------|-----|----------------------------------------------------------------------|------|-----------------------------------------------------|-------|-------|-----|
|                                                                                                           | I                                                                        |      | II                                                                       |     | III                                                                        |     | IV                                                                   |      |                                                     |       |       |     |
|                                                                                                           | $\lambda$<br>(переход)                                                   | I    | $\lambda$<br>(переход)                                                   | I   | $\lambda$<br>(переход)                                                     | I   | $\lambda$<br>(переход)                                               | I    | I                                                   | II    | III   | IV  |
| Nd(CCl <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ·<br>3H <sub>2</sub> O (V)                                          | 877<br>( <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> ) | 15   | 900<br>( <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> ) | 30  | 1055<br>( <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> ) | 20  | —                                                                    | —    | 3.8                                                 | 4.3   | 3.1   | —   |
| [Fe <sub>3</sub> NdO <sub>2</sub> (CCl <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub> ·<br>(THF) <sub>4</sub> ]THF (VI)   | 877                                                                      | 4    | 900                                                                      | 7   | 1055                                                                       | 6.5 | —                                                                    | —    |                                                     |       |       |     |
| Sm(CCl <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ·<br>3H <sub>2</sub> O (VII)                                        | 560<br>( <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> ) | 19   | 596<br>( <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>7/2</sub> ) | 64  | 643<br>( <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>9/2</sub> )   | 100 | —                                                                    | —    | 47.5                                                | 64.0  | 71.4  | —   |
| [Fe <sub>3</sub> SmO <sub>2</sub> (CCl <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub> ·<br>(THF) <sub>4</sub> ]THF (VIII) | 560                                                                      | 0.4  | 596                                                                      | 1.0 | 643                                                                        | 1.4 | —                                                                    | —    |                                                     |       |       |     |
| Eu(CCl <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ·<br>3H <sub>2</sub> O (IX)                                         | 580<br>( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub> )     | 4    | 593<br>( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub> )     | 41  | 613<br>( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> )       | 118 | 650<br>( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub> ) | 2    | 66.7                                                | 136.7 | 131.1 | 100 |
| [Fe <sub>3</sub> EuO <sub>2</sub> (CCl <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub> ·<br>(THF) <sub>4</sub> ]THF (X)    | 580                                                                      | 0.06 | 593                                                                      | 0.3 | 613                                                                        | 0.9 | 650                                                                  | 0.02 |                                                     |       |       |     |

П р и м е ч а н и е. I<sub>1</sub> — соединения V, VII, IX; I<sub>2</sub> — VI, VIII, X; I<sub>1</sub>/I<sub>2</sub> — снижение интенсивности люминесценции (n, раз).

де и в растворе может быть обусловлено искажением или изменением конфигурации комплекса при растворении.

Наблюдаемые значительные изменения в спектрах люминесценции трихлорацетатов Ln при образовании кластерных соединений свидетельствует об эффективном переносе энергии от Ln к иону Fe (III) в кластере.

**РЕЗЮМЕ.** В УФ-, видимій та ближній ІЧ-областях досліджені спектри дифузного відбиття твердих зразків та спектри поглинання водних розчинів трихлорацетатів (ТХА) лантанідів (Ln) і заліза (III), а також їх чотириядерних кластерів Fe<sub>3</sub>LnO<sub>2</sub>, які включають тетрагідрофуран (ТНФ). В аналогічних умовах розглянуті спектри 4f-люмінесценції лантанідів у цих сполуках. Установлено гасячий вплив Fe (III) на інтенсивність люмінесценції йонів європію (III), самарію (III) та неодиму (III).

**SUMMARY.** UV, VIS and near IR spectra of diffusion reflection of lanthanides (Ln) and ferrum(III) trichloroacetates (THA) and its tetranuclear clusters Fe<sub>3</sub>LnO<sub>2</sub>, including also tetrahydrofuran (THF), in solid state and in water solution was studied. The 4f-luminescence spectra of these lanthanide compounds in analogous conditions (VIS – Eu, Sm, near IR – Nd) were observed. It was

found, that ions Fe (III) quenches of luminescence intensity of europium (III), samarium (III) and neodymium (III).

1. Sakamoto M., Manseki K., Okawa H. // Coord. Chem. Rev. -2001. -**219–221**, № 2. -P. 379—414.
2. Bunzli J.-C.G., Piguet C. // Chem. Rev. -2002. -**102**. -P. 1897—1928.
3. Piguet C., Edder K., Bernardinelli G. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2000. -P. 3999—4006.
4. Naohiro Kameta, Hisanori Imura, Kousaburo Ohashi et al. // Inorg. Chem. Comm. -1999. -**2**, № 4. -P. 124—127.
5. Fraser C., Bosnich B. // Inorg. Chem. -1994. -**33**, № 2. -P. 338—341.
6. Кузьмина Н.П., Рязанов М.В., Кецо В.А. и др. // Журн. неорган. химии. -2002. -**47**, № 1. -С. 30—34.
7. Скопенко В.В., Кокозей В.Н., Василькова О.Ю. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2003. -**39**, № 5. -С. 265—274.
8. Edder K., Piguet C., Bunzli J.-C.G. et al. // Chem. Eur. J. -2001. -**7**, № 14. -P. 3014—3024.
9. Sakamoto M., Yamamoto K., Matsumoto A. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. -1994. -**67**. -P. 2707—2711.
10. Higashiyama N., Adachi G. // Chem. Lett. -1990. -P. 2029—2032.
11. Reany O., Gunnlaugsson T., Parker D. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. -2000. -**2**. -P. 1819—1831.
12. Barja B., Baggio R., Garland M.T. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2003. -**346**, № 1. -P. 187—196.

13. Junk P.C., Kepert C.J., Lu Wei-Min et al. // Aust. J. Chem. -1999. -52. -P. 459—463.
14. Turta C., Shova S., Prodius D. et al. // Abstr. XIV th Conf. "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Sept. 9—12, 2002. -P. 95.
15. Полуэтов Н.С., Кононенко Л.И., Ефреюшина Н.П.,

Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -К.: Наук. думка, 1989. -С. 28—33.

16. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. // J. Chem. Phys. -1968. -49, № 10. -P. 4412—4455.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского  
НАН Украины, Одесса  
Институт химии академии наук Молдовы, Кишинев

Поступила 10.05.2004

УДК 546.541.12.017

І.П. Стерчо, В.В. Цигика, В.І. Сідей, Є.Ю. Переш

### ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ З ДВОХІОННИМ ЗАМІЩЕННЯМ НА ОСНОВІ ТЕРНАРНИХ ГАЛОГЕНІДІВ $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$

Методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів досліджено фазові рівноваги в системі  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{—Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  та побудовано відповідну діаграму стану. Встановлено неквазібінарний характер розрізу  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{—Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ . Характер взаємодії в дослідженій системі пояснено кристалохімічними особливостями вихідних тернарних компонентів.

Незважаючи на значні успіхи в галузі неорганічного матеріалознавства, розробка наукових основ одержання матеріалів із заданими властивостями залишається актуальною проблемою. Це зумовлюється, насамперед, принциповою нездатністю властивостей індивідуальних речовин заповнити неперервний діапазон необхідних для сучасної техніки параметрів. Одним із можливих шляхів управління властивостями матеріалів є одержання твердих розчинів, властивості яких закономірно змінюються зі зміною співвідношення вихідних компонентів. Саме тому дослідження фазових рівноваг у системах за участю перспективних для практичного використання речовин, визначення концентраційних меж існування твердих розчинів на їх основі стають надійною науковою основою одержання матеріалів із заданими властивостями.

Протягом останніх десятиріч на кафедрі неорганічної хімії Ужгородського національного університету проводяться систематичні дослідження складних галогенідних систем  $\text{Rb}(\text{Cs})\text{Br}(\text{I})\text{—Sb}(\text{Bi})\text{Br}_3(\text{I}_3)$  та квазібінарних розрізів на основі проміжних сполук, що в цих системах утворюються [1—11]. Було встановлено [1—3], що найхарактернішою особливістю систем  $\text{Rb}(\text{Cs})\text{Br}(\text{I})\text{—Sb}(\text{Bi})\text{Br}_3(\text{I}_3)$  є утворення проміжних тернарних сполук  $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_9$  (A – Rb, Cs; B –

Sb, Bi; C – Br, I) з конгруентним характером плавлення. Всі зазначені тернарні сполуки є напівпровідниками з широким діапазоном оптичної прозорості, окремі їх представники мають перспективи практичного застосування в якості електро- та акустооптичних матеріалів. Спорідненість кристалічних структур сполук  $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_9$  (A – Rb, Cs; B – Sb, Bi; C – Br, I), близькість розмірів і хімічна аналогія йонів  $\text{Rb}^+$  і  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  і  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Br}^-$  та  $\text{I}^-$  дозволяли прогнозувати утворення широких областей твердих розчинів у системах між згаданими тернарними галогенідами [3], що згодом підтвердили подальші дослідження [4—10]. На сьогодні вивчено всі 12 вищезгаданих квазібінарних систем, вихідні тернарні компоненти котрих відрізняються одним йоном, і в кожній з цих систем спостерігається утворення широких концентраційних меж існування твердих розчинів, аж до необмеженої взаємної розчинності. Встановлено також вірогідний взаємозв'язок між кристалічною структурою тернарних галогенідів  $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_9$  (A – Rb, Cs; B – Sb, Bi; C – Br, I) та характером фізико-хімічної взаємодії в системах на їх основі [9].

Виходячи з цих міркувань, певної теоретичної і практичної актуальності набули дослідження 16-ти можливих систем з двоох- та трьохіонним заміщенням між сполуками зазначеного класу. Спорідненість кристалічних структур

© І.П. Стерчо, В.В. Цигика, В.І. Сідей, Є.Ю. Переш, 2005

і близькість розмірів йонів-аналогів дозволяють прогнозувати утворення в зазначених системах певних областей існування твердих розчинів. Однак сумарна дія заміщення одразу кількох йонів здатна привести до суттєвого звуження (порівняно з системами з однойонним заміщенням) концентраційних меж існування твердих розчинів, а також до більш різкої зміни їх властивостей в залежності від складу.

Оскільки для шести пар можливих систем з двоійонним заміщенням та всіх чотирьох можливих систем із трьохійонним заміщенням хімічний склад точки "50/50" на відповідних розрізах є спільним, деякі з таких систем можуть виявитись неквазібінарними. Експериментальне встановлення цього факту, а також пояснення причин більшої термодинамічної стійкості компонентів квазібінарних систем у порівнянні з компонентами систем неквазібінарних можуть мати значну наукову цінність для прогнозування характеру фізико-хімічної взаємодії в низці аналогічних та споріднених складних галогенідних систем.

З метою вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії в системах з двох- та трьохійонним заміщенням між сполуками  $A_3B_2C_9$  ( $A - Rb, Cs; B - Sb, Bi; C - Br, I$ ) нами було розпочато нову серію робіт [11]. Об'єктом дослідження даної роботи були системи  $Rb_3Sb_2I_9-Cs_3Sb_2Br_9$  і  $Rb_3Sb_2Br_9-Cs_3Sb_2I_9$ .

Для дослідження фазових рівноваг у системах  $Rb_3Sb_2I_9-Cs_3Sb_2Br_9$  і  $Rb_3Sb_2Br_9-Cs_3Sb_2I_9$  було синтезовано по 11 зразків через 10 % мол. у всьому концентраційному інтервалі. Синтези здійснювали прямим однотемпературним методом з вихідних тернарних сполук. Вихідні речовини компонували з точністю до  $2 \cdot 10^{-4}$  г. Необхідні кількості тернарних галогенідів поміщали в попередньо оброблені кварцеві ампули, вакуумували до 0.133 Па і запаювали. Режимми синтезу підбирались на основі раніше досліджених  $T-x$  діаграм стану [1–3]. Максимальні температури синтезу обох систем складали  $950 \pm 5$  К. Після синтезу проводили гомогенізуючий відпал при  $525 \pm 5$  К протягом 360 год. Для встановлення концентраційних меж поліморфного перетворення фази на основі  $Cs_3Sb_2Br_9$  два зразки із вмістом 90 і 100 % мол.  $Cs_3Sb_2Br_9$  додатково відпалювались при  $825 \pm 5$  К протягом 360 год і загартовувались. Одержані сплави досліджували методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів. ДТА здійснювався на при-

ладі НТР-62М з використанням комбінованої хромель-алюмелевої термопари. Точність реєстрації температури становила  $\pm 5$  К. РФА проводився на приладі ДРОН-3 (випромінювання  $CuK_{\alpha}$ ,  $\lambda=0.15418$  нм, Ni-фільтр,  $16^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ ). Визначення фазового складу зразків, індексування порошкограм і уточнення параметрів елементарної комірки (методом найменших квадратів) виконували на комп'ютері типу IBM PC з використанням програмних пакетів PowderCell 2.4 [12] і LAPODS [13].

За результатами проведених аналізів (табл. 1, 2) побудовано діаграму стану системи  $Rb_3Sb_2I_9-Cs_3Sb_2Br_9$  (рис. 1), що виявилась квазібінарною. Досліджений нами розріз  $Rb_3Sb_2Br_9-Cs_3Sb_2I_9$  був неквазібінарним і сплави цієї системи з номінальним вмістом іншого тернарного компонента 10 % мол. вже містили домішкової фази, що рентгенографічно ідентифікувались як  $Rb(Cs)Br(I)$  і/або  $SbBr_3(I_3)$ .

Система  $Rb_3Sb_2I_9-Cs_3Sb_2Br_9$  (рис. 1) від-

Т а б л и ц я 1

Результати ДТА та РФА взірців системи  $Rb_3Sb_2I_9-Cs_3Sb_2Br_9$

| Склад, % мол.<br>$Cs_3Sb_2Br_9$ | Температури<br>ендотермічних<br>ефектів, К | Фазовий<br>склад |
|---------------------------------|--------------------------------------------|------------------|
| $Rb_3Sb_2I_9$                   | 770 <sup>m</sup>                           | $\alpha$         |
| 10                              | 755 <sup>s</sup> , 765 <sup>l</sup>        | $\alpha$         |
| 20                              | 745 <sup>s</sup> , 760 <sup>l</sup>        | $\alpha$         |
| 30                              | 740 <sup>e</sup> , 750 <sup>l</sup>        | $\alpha+\beta$   |
| 40                              | 740 <sup>e</sup> , 755 <sup>l</sup>        | $\alpha+\beta$   |
| 50                              | 745 <sup>s</sup> , 780 <sup>l</sup>        | $\alpha+\beta$   |
| 60                              | 770 <sup>s</sup> , 805 <sup>l</sup>        | $\beta$          |
| 70                              | 800 <sup>s</sup> , 825 <sup>l</sup>        | $\beta$          |
| 80                              | 825 <sup>s</sup> , 850 <sup>l</sup>        | $\beta$          |
| 90*                             | 855 <sup>s</sup> , 875 <sup>l</sup>        | $\beta$          |
| 90                              | 855 <sup>s</sup> , 875 <sup>l</sup>        | $\beta$          |
| $Cs_3Sb_2Br_9^*$                | 895 <sup>m</sup>                           | $\beta$          |
| $Cs_3Sb_2Br_9$                  | 805 <sup>pm</sup> , 895 <sup>m</sup>       | $\beta'$         |

<sup>m</sup> — Температура плавлення; <sup>s</sup> — температура солідусу; <sup>l</sup> — температура ліквідусу; <sup>e</sup> — температура евтектики; <sup>pm</sup> — температура поліморфного переходу сполуки  $Cs_3Sb_2Br_9$ ; \* — взірці, відпалені при  $825 \pm 5$  К;  $\alpha$  — фаза на основі  $Rb_3Sb_2I_9$ ;  $\beta(\beta')$  — на основі  $Cs_3Sb_2Br_9$ .

Т а б л и ц я 2

Параметри кристалічної ґратки фаз у системі  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{—Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 

| Склад, % мол.<br>$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ | Моноклінна ( $\alpha$ ) фаза                                          | Тригональна ( $\beta$ ) фаза   |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$                   | $a=1,448(1)$ , $b=0,818(1)$ , $c=2,522(2)$ нм, $\beta=125,4(1)^\circ$ | —                              |
| 10                                                   | $a=1,443(1)$ , $b=0,815(1)$ , $c=2,512(2)$ нм, $\beta=125,5(1)^\circ$ | —                              |
| 20                                                   | $a=1,436(1)$ , $b=0,811(1)$ , $c=2,504(2)$ нм, $\beta=125,6(1)^\circ$ | —                              |
| 30                                                   | $a=1,435(2)$ , $b=0,811(1)$ , $c=2,502(2)$ нм, $\beta=125,6(1)^\circ$ | $c \approx 0,998(1)$ нм **     |
| 40                                                   | *                                                                     | $a=0,816(1)$ , $c=0,999(1)$ нм |
| 50                                                   | *                                                                     | $a=0,816(1)$ , $c=0,998(1)$ нм |
| 60                                                   | —                                                                     | $a=0,814(1)$ , $c=0,995(1)$ нм |
| 70                                                   | —                                                                     | $a=0,808(1)$ , $c=0,987(1)$ нм |
| 80                                                   | —                                                                     | $a=0,801(1)$ , $c=0,980(1)$ нм |
| 90***                                                | —                                                                     | $a=0,797(1)$ , $c=0,976(1)$ нм |
| 90                                                   | —                                                                     | $a=0,797(1)$ , $c=0,976(1)$ нм |
| $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ ***              | —                                                                     | $a=0,791(1)$ , $c=0,970(1)$ нм |
| $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$                  | —                                                                     | $a=0,791(1)$ , $c=0,969(1)$ нм |

\* Параметри кристалічної ґратки спостереженої у взірці фази не були розраховані через невелику кількість та слабку інтенсивність зафіксованих на порошкограмі характерних рефлексів; \*\* параметр  $c$  кристалічної ґратки спостереженої у взірці тригональної фази розраховано з рефлексів 002, 003 та 006, що характеризувались найбільшою відносною інтенсивністю внаслідок значної текстурованості даної фази вздовж кристалографічної осі  $Z$ ; \*\*\* взірці, відпалені при  $825 \pm 5$  К.

носиться до евтектичного типу з утворенням широких областей твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Температура евтектики становить 740 К. Концентраційні межі утворення твердих розчинів, зафіксовані при температурі відпалу ( $525 \pm 5$  К), складають: 0—22 % мол.  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  ( $\alpha$  — фаза на основі  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ) і 54—100 % мол.  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  ( $\beta$  — фаза на основі  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ ). Точці евтектики ( $e$ ) з координатами 35 % мол.  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  — 740 К відповідає нонваріантна фазова рівновага:  $L_e \leftrightarrow \alpha + \beta$ . Границі утворення твердих розчинів зі зниженням температури звужуються. Для сплавів, що відповідають однофазним областям, спостерігається лінійна (в першому наближенні) залежність параметрів ґратки від концентрації вихідних компонентів згідно із законом Вегарда, у двофазній області параметри ґратки фаз залишаються незмінними. Ендотермічні ефекти, що відповідають поліморфному перетворенню  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ , спостерігались лише для індивідуальної сполуки.

Порівняно з аналогічними системами на основі тернарних галогенідів  $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$ ,

що характеризуються однойонним заміщенням, досліджена нами система демонструє найхарактернішу рису всіх зазначених систем із заміщенням йонів бромі йонами йоду — евтектичну взаємодію (рис. 2). Однак області твердих розчинів у досліджуваній системі є дещо вужчими, що можна пояснити більш різкою зміною характеру хімічного зв'язку при двоіонному заміщенні. Як і для аналогічних систем з однойонним заміщенням, головною причиною евтектичної взаємодії в системі  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{—Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  є, на нашу думку, деформація координаційних кубооктаедрів  $[\text{CsBr}_{12}]$ , характерних для вихідного тернарного броміду [3], що відбувається при поступовому заміщенні йонів бромі більшими за розміром йонами йоду. Оскільки координаційні кубооктаедри  $[\text{AC}_{12}]$  найщільнішої упаковки є стійкими лише за умови близькості розмірів частинок  $A$  і  $C$ , збільшення розміру йонів галогену і одночасне зменшення йонів лужного металу приводять до наростання сил відштовхування між аніонами всередині координаційних поліедрів; одним з наслідків такого відштовхування є пониження стійкості фази



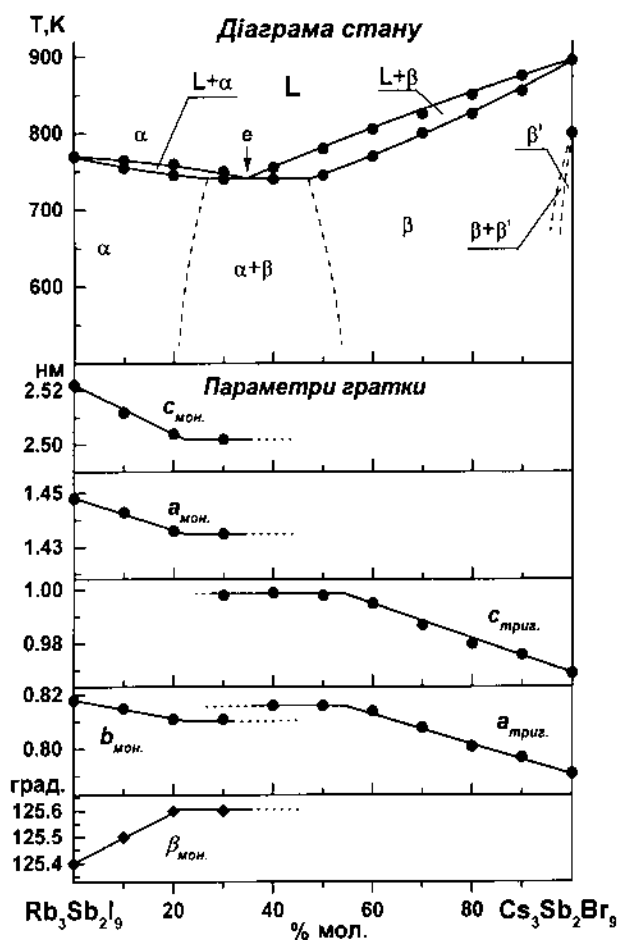


Рис. 1. Діаграма стану, параметри ґратки фаз системи  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ — $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ .

на основі  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  ( $\beta$ ), що супроводжується зниженням температур плавлення й кристалізації твердих розчинів порівняно з вихідним тернарним бромідом. Аналогічне явище спостерігається і при заміщенні йонів йоду сполуки  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  меншими йонами броміду, різниця полягає лише в тому, що для цього тернарного йодиду [5, 8] характерні координаційні поліедри неправильної форми  $[\text{RbI}_{6-8}]$ , що в умовах значної різниці йонних радіусів рубідію і йоду [14] є більш стійкими, ніж поліедри  $[\text{RbI}_{12}]$ . Збільшення концентрації йонів броміду і цезію зменшує узагальнену різницю між йонами лужного металу і галогену та деформує поліедри  $[\text{RbI}_{6-8}]$  фази  $\alpha$ , що стають у таких умовах енергетично менш вигідними. Таким чином, збільшення концентрації  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  приводить до зниження температур плавлення й кристалізації твердих розчинів на основі  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .

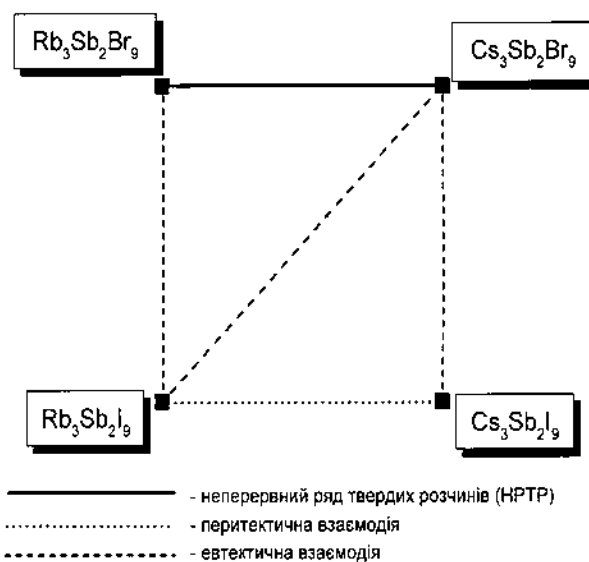


Рис. 2. Схематичне зображення фізико-хімічної взаємодії у квазібінарних системах на основі тернарних галогенідів  $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$ .

Причиною термодинамічної нестійкості розрізу  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ — $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  є, очевидно, той факт, що структура  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  має близьке до гранично допустимого для формування найщільнішої упаковки співвідношення йонних радіусів лужного металу й галогену — 0.76. Як нами було показано раніше [8, 15], критичною величиною цього співвідношення є  $\sim 0.75$ , і зменшення цієї величини не дозволяє сформуватись найщільнішій упаковці в структурах споріднених тернарних галогенідів  $\text{A}_2\text{BC}_6$  і  $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_9$  (де С — галоген). При заміщенні в структурі  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  частини йонів броміду йонами йоду відбувається руйнування найщільнішої упаковки, що формує структуру  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ , і утворюються більш стійкі за цих умов бінарні й тернарні фази.

Окремої уваги заслуговує характер поліморфного переходу сполуки  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ . Обидва зразки (90 і 100 % мол.  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ ), відпалені при  $825 \pm 5$  К, мали порошкограми практично ідентичні порошкограмам зразків, відпалених при  $525 \pm 5$  К. Розраховані параметри ґратки відповідних зразків були рівні в межах експериментальної похибки (табл. 2). Цей факт вже спостерігався в інших системах за участю  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  [9]. Його можна пояснити належністю високо- і низькотемпературної модифікації  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  до одного й того ж структурного типу (СТ) —  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  [16] або ж до двох кристалохімічно дуже близьких СТ —  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  [16]

і  $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Br}_9$  [17]. Слід також зазначити, що СТ  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  і  $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_9$  неможливо надійно розрізнити на рентгенограмах, оскільки їх просторові групи ( $P3m1$  і  $P321$ ) належать до одного й того ж дифракційного класу [18]. Такі поліморфні переходи, що супроводжуються лише зміною міжатомних відстаней і валентних кутів без суттєвого порушення кристалохімічної топології, прийнято називати нереконструктивними [19]. Очевидно, саме такий тип поліморфізму і характерний для сполуки  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ . На користь цієї гіпотези свідчить факт успішного вирощування крупних високоякісних монокристалів  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  методом Бріджмена [2], що було б неможливо за умови реконструктивного фазового переходу цієї сполуки.

Таким чином, з використанням методів ДТА і РФА нами досліджено фазові рівноваги в системі  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ — $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  та побудовано відповідну діаграму стану. Встановлено неквазібінарність розрізу  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ — $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ . Характер взаємодії у дослідженій системі пояснено кристалохімічними особливостями вихідних тернарних галогенідів.

**РЕЗЮМЕ.** Методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализ исследованы фазовые равновесия в системе  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ — $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ , построена соответствующая диаграмма состояния. Установлен неквазибинарный характер разреза  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ — $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ . Характер взаимодействия в исследованной системе объяснен кристаллохимическими особенностями исходных тройных компонентов.

**SUMMARY.** Using differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction techniques (XRD), the phase equilibria of the system  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ — $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  have been studied, and the temperature-composition diagram of this system has been mapped. The system  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ — $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  was found to be non-quasibinary.

Ужгородський національний університет

The type of interaction in the studied system has been explained by the structural peculiarities of the starting ternary components.

1. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б. и др. // Неорган. материалы. -1988. -**24**, № 11. -С. 1899—1903.
2. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун А.В. // Там же. -1991. -**27**, № 3. -С. 611—615.
3. Кун С.В., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю. и др. // Там же. -1993. -**29**, № 3. -С. 410—413.
4. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун С.В. и др. // Там же. -1997. -**33**, № 4. -С. 431—435.
5. Sidey V.I., Voroshilov Yu.V., Kun S.V., Peresh E.Yu. // Red Book. Constitutional Data and Phase Diagrams of Metallic Systems. -1999. -**41**. -Р. 2034—2035.
6. Сідей В.І. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. хім. -1998. -Вип. 3. -С. 30—33.
7. Сідей В.І., Кун С.В., Переш Е.Ю. // Там же. -1999. -Вип.4. -С. 21—25.
8. Sidey V.I., Voroshilov Yu.V., Kun S.V., Peresh E.Yu. // J. Alloys Compd. -2000. -**296**. -Р. 53—58.
9. Сідей В.І. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Львів, 2000.
10. Сідей В.І., Кун С.В., Переш Е.Ю. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. хім. -2001. -Вип. 6. -С. 116—120.
11. Стерчо І.П., Сідей В.І., Кун С.В., Переш Е.Ю. // Там же. -2002. -Вип. 7. -С. 22—26.
12. Nolze G., Kraus W. // Powder Diffraction. -1998. -**13**. -Р. 256—259.
13. Dong C., Langford J.I. // J. Appl. Crystallogr. -2000. -**33**. -Р. 1177—1179.
14. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971.
15. Зубака О.В., Переш Е.Ю., Сідей В.І. та ін. // Укр. хім. журн. -2003. -**58**, № 8. -С. 84—88.
16. Lazarini F. // Acta Crystallogr. (B). -1977. -**33**. -Р. 2961—2964.
17. Hoard J.L., Goldstein L. // J. Chem. Phys. -1935. -**3**. -Р. 117—122.
18. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961.
19. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов: Пер. с англ. -М.: Мир, 1974.

Надійшла 23.02.2004

УДК 541.8

**И.А. Ренский, А.А. Рудницкая, Ю.Я. Фиалков**

## **О ТЕМПЕРАТУРНОМ КОМПЕНСАЦИОННОМ ЭФФЕКТЕ В ТЕРМОДИНАМИКЕ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ**

На основании анализа зависимостей между энтальпиями и эмпирическими энтропиями активации вязкого течения воды в интервале температур 273.15—373.15 К показана, а также математически обоснована несос-

© И.А. Ренский, А.А. Рудницкая, Ю.Я. Фиалков, 2005

тоятельность методики определения трансмиссионных коэффициентов и истинных параметров активации вязкого течения в жидких средах по температурным изокINETическим зависимостям.

Одним из методов исследования структуры индивидуальных жидкостей и растворов является анализ термодинамических параметров активации их вязкого течения, расчет которых обычно проводится по уравнению теории переходного состояния Эйринга [1], имеющего для рассматриваемого процесса следующий вид:

$$\eta = \frac{hN_A}{\chi V_M} \exp\left(\frac{\Delta G_{\eta}^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость,  $V_M$  — молярный объем жидкости,  $\chi$  — трансмиссионный коэффициент.

При этом  $\chi$  в подавляющем большинстве случаев принимается равным единице. Однако, как показано в работах [2, 3], это допущение справедливо лишь тогда, когда жидкость ведет себя как идеальный газ [4].

Для расчетов термодинамических параметров активации вязкого течения уравнение (1) приводят к виду:

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = RT(\ln \eta + \ln V_M - \ln(hN_A) + \ln \chi), \quad (2)$$

из анализа которого следует, что значения  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ , а также

$$\Delta S_{\eta}^{\ddagger} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{\eta}^{\ddagger}}{\partial T}\right)_P \quad (3)$$

зависят от  $\chi$ , в то время как на значения  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ , определяемые из соотношения

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = \Delta G_{\eta}^{\ddagger} + T\Delta S_{\eta}^{\ddagger}, \quad (4)$$

величина трансмиссионного коэффициента не влияет. В рамках теории Эйринга энтальпия активации вязкого течения описывается уравнением:

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = -RT^2\left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial T}\right)_P = R\left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial 1/T}\right)_P, \quad (5)$$

где  $\nu = \eta/\rho$  — кинематическая вязкость.

Таким образом, рассчитанные на основе уравнения (2) при  $\chi=1$  термодинамические параметры активации вязкости, за исключением  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ , имеют относительный характер. По этой причине их называют кажущимися [3] или эмпирическими [5, 6] и обозначают как  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$  и  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ . С истинными значениями энергии Гиббса  $\Delta G_{\eta(\text{ист})}^{\ddagger}$  и энтропии активации  $\Delta S_{\eta(\text{ист})}^{\ddagger}$  они связаны соотношениями:

$$\Delta G_{\eta(\text{ист})}^{\ddagger} = \Delta G_{\eta}^{\ddagger} + RT \ln \chi; \quad (6)$$

$$\Delta S_{\eta(\text{ист})}^{\ddagger} = \Delta S_{\eta}^{\ddagger} - R \ln \chi. \quad (7)$$

Используя методы статистической физики и неравновесной термодинамики, М.И. Шапаронов получил [2] для расчета констант скоростей реакций в неидеальных системах уравнение, которое для вязкого течения, если его рассматривать как множество однотипных элементарных процессов разрыва определенных межмолекулярных связей в жидкостях [3, 5], записывается как

$$\eta = \frac{hN_A}{4\pi e \chi' V_M} \exp\left(\frac{\Delta G_{\eta}^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (8)$$

где  $\chi'$  — трансмиссионный коэффициент в теории Шапаронова.

Из сравнения уравнений (1) и (8) видно, что

$$\chi = 4\pi e \chi'. \quad (9)$$

Шапаронов также показал [2, 5, 7], что  $\chi'$  может быть найден, если между  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$  и  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  в изотермических сериях однотипных объектов наблюдается линейная зависимость:

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = A + B\Delta S_{\eta}^{\ddagger}, \quad (10)$$

которая именуется изокINETической зависимостью или кинетическим компенсационным эффектом. Параметры  $A$  и  $B$  уравнения (10) связаны с трансмиссионным коэффициентом  $\chi'$  соотношением:

$$\frac{A}{B} = -R \ln 4\pi e \chi'. \quad (11)$$

Параметр  $B$ , называемый изокINETической температурой, согласно Шапаронову, является колебательной температурой реакционного центра активного комплекса [2, 7].

Таким образом, наличие изокINETической зависимости дает возможность по формуле (11) рассчитывать  $\chi'$  и далее по уравнениям (9), (6) и (7) находить истинные величины  $\Delta G_{\eta(\text{ист})}^{\ddagger}$  и  $\Delta S_{\eta(\text{ист})}^{\ddagger}$ .

Кинетический компенсационный эффект в вязком течении жидкостей наблюдается в гомологических рядах [5, 6, 8], в сериях одинаковых растворов различных концентраций [6, 9], в случае растворов, близких по химической природе солей [9]. При этом компенсационный эф-

фект характеризует линейную зависимость между  $\Delta H_{\eta}^{\#}$  и  $\Delta S_{\eta}^{\#}$  в изотермических сериях однотипных объектов, для которых и была разработана соответствующая методика Шахпаронова.

В работах [10, 11] показано, что для индивидуальных ассоциированных жидкостей существует температурная изокинетическая зависимость, названная "собственным компенсационным эффектом". В этом случае в линейную зависимость вида (10) укладываются значения  $\Delta H_{\eta}^{\#}$  и  $\Delta S_{\eta}^{\#}$ , относящиеся к разным температурам. По этой зависимости, по мнению автора указанных работ, можно рассчитывать величины трансмиссионных коэффициентов и истинные активационные характеристики процесса вязкого течения так же, как и по изотермической изокинетической зависимости, используя методику, описанную выше.

Однако, как утверждается в работе [6], температурная изокинетическая зависимость, например, для N-метил-пропионамида не совпадает с гомологической для N-метилзамещенных амидов жирных кислот. На этом основании авторы делают вывод о том, что "собственный компенсационный эффект" не может быть использован для определения истинных термодинамических параметров активации вязкого течения в жидкостях.

При изучении термодинамики активации вязкости в водных растворах иодидов щелочных металлов [9] мы также обнаружили температурный компенсационный эффект, который наблюдался для всех изученных растворов с постоянной концентрацией соли в исследованном температурном интервале 298.15—353.15 К. При этом наше внимание обратил на себя тот факт, что изокинетические температуры во всех случаях — и для растворов одной и той же соли разных концентраций, и для растворов различных по природе солей — были приблизительно одинаковыми и соответствовали середине температурного интервала, в пределах которого выполняется соотношение (10). Аналогичными признаками характеризуются все без исключения параметры  $B$ , приведенные в работе [12], а также большинство изокинетических температур, представленных в работе [10].

В табл. 1 в качестве примера приводятся характеристики температурных изокинетических зависимостей для растворов иодида натрия и иодида цезия, полученные по данным работы [9]. Аналогичная картина наблюдается и в случае водных растворов LiI и KI. Результаты ис-

Т а б л и ц а 1

Параметры температурных изокинетических зависимостей вида (10), коэффициенты корреляции и величины трансмиссионных коэффициентов в вязком течении водных растворов иодида натрия и иодида цезия в интервале температур 298.15—353.15 К ( $T_{\text{ср}} = 325.65$  К)

| Концентрация соли, мол. дол. | $A$ , кДж/моль | $B$ , К | $r$    | $\chi' \cdot 10^3$ |
|------------------------------|----------------|---------|--------|--------------------|
| NaI                          |                |         |        |                    |
| 0.01                         | 8.707          | 322.1   | 0.9989 | 1.13               |
| 0.02                         | 8.761          | 323.1   | 0.9994 | 1.12               |
| 0.03                         | 8.894          | 320.2   | 0.9994 | 1.04               |
| CsI                          |                |         |        |                    |
| 0.01                         | 8.538          | 324.4   | 0.9994 | 1.24               |
| 0.02                         | 8.575          | 327.5   | 0.9994 | 1.26               |
| 0.03                         | 8.695          | 322.0   | 0.9992 | 1.14               |
| 0.04                         | 8.803          | 325.5   | 0.9995 | 1.13               |

следования температурного компенсационного эффекта в работу [9] не вошли, так как было решено обсудить этот вопрос в отдельной статье.

Настоящая работа посвящена доказательству того, что температурный компенсационный эффект не может быть использован для расчета истинных термодинамических параметров активации вязкого течения в жидкостях.

Обычно температурные зависимости  $\Delta G_{\eta}^{\#}$  для структурированных жидкостей аппроксимируются полиномом второй степени [9, 12, 13]:

$$\Delta G_{\eta}^{\#} = aT^2 + bT + c, \quad (12)$$

откуда следует, с учетом (3) и (4), что

$$\Delta S_{\eta}^{\#} = -2aT - b; \quad (13)$$

$$\Delta H_{\eta}^{\#} = -aT^2 + c. \quad (14)$$

Уже тот факт, что  $\Delta S_{\eta}^{\#}$  зависит от температуры линейно, а  $\Delta H_{\eta}^{\#}$  — не линейно, указывает на то, что между этими параметрами не может быть строгой линейной зависимости.

Для проверки этого факта мы рассчитали по приводимым в работе [14] данным о плотности и вязкости воды, используя уравнения (2), (3) и (4) при  $\chi=1$ , активационные характеристики ее вязкого течения в диапазоне температур 273.15—373.15 К с шагом в 5 К.

Политерма  $\Delta G_{\eta}^{\#}$  была аппроксимирована уравнением  $\Delta G_{\eta}^{\#} = 0.1409T^2 - 109.45T + 29300$

Т а б л и ц а 2

Параметры зависимостей вида (10), коэффициенты корреляции и величины трансмиссионных коэффициентов вязкости воды

| $\Delta T$ , К  | $A$ ,<br>кДж/моль | $B$ , К | $T_{\text{ср}}$ , К | $r$    | $\chi' \cdot 10^3$ | $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(T_{\text{ср}})$ ,<br>кДж/моль |
|-----------------|-------------------|---------|---------------------|--------|--------------------|-----------------------------------------------------------|
| 273.15 – 373.15 | 8.50              | 323.4   | 323.15              | 0.9991 | 1.23               | 8.65                                                      |
| 273.15 – 323.15 | 9.11              | 299.4   | 298.15              | 0.9996 | 0.75               | 9.16                                                      |
| 323.15 – 373.15 | 8.20              | 350.2   | 348.15              | 0.9997 | 1.75               | 8.27                                                      |

с коэффициентом корреляции  $r = 0.9992$ . Рассчитанные по этому уравнению значения энергии Гиббса активации вязкости воды отличаются от найденных по экспериментальным данным величин менее чем на 0.5 %.

В табл. 2 приведены параметры уравнений вида (10), описывающих зависимости между округленными до трех значащих цифр значениями  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$  и  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  воды для разных температурных интервалов.

Анализ данных табл. 2 свидетельствует о том, что зависимость между  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$  и  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  для воды в интервале температур 273.15—373.15 К, несмотря на весьма высокий коэффициент корреляции, не является строго линейной. Если бы это действительно была прямая, то параметры  $A$  и  $B$  для всех температурных интервалов были бы одинаковыми. Однако, как видно из таблицы, они различны для разных диапазонов  $T$ . При этом величины  $B$  совпадают в пределах погрешности расчетов со средними значениями температур изученных температурных интервалов. Кроме того, как видно из таблицы, значения параметра  $A$  практически совпадают с величинами энергии Гиббса активации вязкого течения воды, рассчитанными для средних температур каждого из интервалов. Все это позволяет утверждать, что коэффициенты уравнений вида (10), приведенные в таблице, определенным образом характеризуют геометрию "псевдолинейной" зависимости между  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$  и  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ , которая на самом деле является выпуклой от оси  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ .

Обнаруженные закономерности можно обосновать математически следующим образом. Пусть в некотором интервале температур  $T_1 - T_2$   $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$  зависит от  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  по уравнению (10). Тогда

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(T_2) - \Delta H_{\eta}^{\ddagger}(T_1) = B[\Delta S_{\eta}^{\ddagger}(T_2) - \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(T_1)]$$

или 
$$\Delta(\Delta H_{\eta}^{\ddagger}) = B\Delta(\Delta S_{\eta}^{\ddagger}).$$

Отсюда 
$$B = \frac{\Delta(\Delta H_{\eta}^{\ddagger})}{\Delta(\Delta S_{\eta}^{\ddagger})}.$$

Но, согласно уравнениям (13) и (14),

$$\Delta(\Delta H_{\eta}^{\ddagger}) = -a(T_2^2 - T_1^2),$$

$$\Delta(\Delta S_{\eta}^{\ddagger}) = -2a(T_2 - T_1),$$

из чего следует, что

$$B = \frac{T_1 + T_2}{2} = T_{\text{ср}}.$$

Для энthalпии активации при изокINETической температуре  $B$ , то есть при средней температуре интервала  $T_{\text{ср}}$ , с учетом соотношения (10) получим выражение

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(T_{\text{ср}}) = A + T_{\text{ср}} \cdot \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(T_{\text{ср}}),$$

а для энергии Гиббса активации при тех же условиях будем иметь:

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(T_{\text{ср}}) = \Delta H_{\eta}^{\ddagger}(T_{\text{ср}}) - T_{\text{ср}} \cdot \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(T_{\text{ср}}) =$$

$$= A + T_{\text{ср}} \cdot \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(T_{\text{ср}}) - T_{\text{ср}} \cdot \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(T_{\text{ср}}) = A.$$

Как видно из приведенного выше доказательства, параметр  $B$ , найденный по температурной изокINETической зависимости, полученной на основании уравнений (12)—(14), всегда будет соответствовать средней температуре исследуемого температурного интервала независимо от химической природы жидкости и специфики межмолекулярных взаимодействий в ней. Этот факт явно противоречит физическому смыслу понятия "изокINETическая температура", о котором упоминалось ранее. Кроме того, величины трансмиссионных коэффициентов, представленные в табл. 2, почти на порядок больше значений  $\chi' = 2 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4}$ , которые приводятся для воды в работе [15].

Математический анализ температурных изокINETических зависимостей, представленный выше, позволяет утверждать следующее. Если вязкое течение двух жидкостей исследуется в одном и том же температурном интервале и полимеры  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$  описываются полиномами второй степени, то изокINETические температуры, находимые по температурным изокINETическим зависимостям, для этих двух жидкостей будут одинаковыми. Значение же трансмиссионного коэффициента, связанное с этими температурами (параметр  $B$ ) и величинами  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$  при этих температурах (параметр  $A$ ) уравнением (11), все-

гда будет меньше для той жидкости, у которой  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$  при одной и той же изокINETической температуре больше или, как следует из соотношения (2), больше произведение  $\eta V_M$ . Отсюда следует вывод, что у жидкостей с большой молярной массой и малой плотностью значения трансмиссионных коэффициентов должны быть низкими. Например, для *n*-октана, вязкое течение которого рассмотрено в работе [8], трансмиссионный коэффициент  $\chi'$ , полученный из температурной изокINETической зависимости в интервале 273.15—333.15 К, равен  $1.5 \cdot 10^{-4}$ , что на порядок меньше, чем у воды (см. табл. 2). В то же время  $\chi'$  в гомологическом ряду *n*-алканов, куда входит *n*-октан, по данным работ [5, 6, 8], составляет  $1.1 \cdot 10^{-3}$ — $1.5 \cdot 10^{-3}$ . Этот коэффициент больше соответствующего значения истинного  $\chi'$  для воды, полученного Шахпароновым в работе [15] и равного  $2 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-4}$ . Такое соотношение между трансмиссионными коэффициентами вязкого течения в гомологическом ряду *n*-алканов и в воде в большей мере соответствует представлениям о связи между этим параметром и структурой жидкости [2].

Таким образом, полученные нами результаты политеермического исследования термодинамических параметров активации вязкого течения воды, а также проведенный математический анализ используемых для описания их температурных зависимостей уравнений, подтверждают сделанный в работе [6] вывод о том, что температурные "псевдолинейные" зависимости между  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$  и  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  не имеют ничего общего с действительным компенсационным эффектом и поэтому не могут быть использованы для расчета трансмиссионных коэффициентов и истинных величин термодинамических параметров активации вязкого течения в жидкостях.

**РЕЗЮМЕ.** На основі аналізу залежностей між ентальпіями та емпіричними ентропіями активації

в'язкої течії води в інтервалі температур 273.15—373.15 К показана, а також математично обґрунтована неспроможність методики визначення трансмісійних коефіцієнтів та істинних параметрів активації в'язкої течії в рідких середовищах по температурним ізокінетичним залежностям.

**SUMMARY.** The analysis of relationship between the enthalpies and empiric entropies of activation for water viscous flow within temperature range of 273.15—373.15 K has been carried out. The incorrectness of the often used method for determination of transmission coefficients and true viscous flow activation parameters in liquids, which based on their temperature isokinetic dependencies, has been found and mathematically verified.

1. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. -М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
2. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. -М.: Высш. шк., 1980.
3. Шахпаронов М.И. // Журн. физ. химии. -1980. -54, № 2. -С. 307—311.
4. Шахпаронов М.И. // Там же. -1980. -54, № 3. -С. 582—584.
5. Шахпаронов М.И., Сперкач В.С. // Там же. -1980. -54, № 2. -С. 312—315.
6. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1985. -№ 11. -С. 36—40.
7. Шахпаронов М.И., Павленко А.Л. // Журн. физ. химии. -1983. -57, № 10. -С. 2469—2474.
8. Renskii I.A., Rudnitskaya A.A., Fialkov Yu.Ya. // J. Molec. Liquids. -2003. -105/1. -P. 73—78.
9. Ренский И.А., Рудницкая А.А., Фиалков Ю.Я. // Журн. физ. химии. -2003. -77, № 2. -С. 370—372.
10. Житомирский А.Н. // Укр. хим. журн. -1979. -45, № 10. -С. 973—974.
11. Житомирский А.Н. // Журн. физ. химии. -1982. -56, № 9. -С. 2217—2220.
12. Глазкова Е.Н., Измайлова Г.А., Лебедь В.И., Рубцов В.И. // Там же. -1997. -71, № 4. -С. 616—619.
13. Tamamushi R., Isono T. // J. Chem. Faraday Trans. I. -1984. -80. -P. 2751—2758.
14. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
15. Шахпаронов М.И., Сперкач В.С. // Журн. физ. химии. -1984. -58, № 9. -С. 2216—2220.

Национальный технический университет Украины  
"Киевский политехнический институт"

Поступила 29.04.2004

Ю.Б. Трач, Л.В. Булгакова

**ПОЧАТКОВІ СТАДІЇ РІДКОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ ОКТЕНУ-1  
У ПРИСУТНОСТІ БОРИДІВ ХРОМУ І МОЛІБДЕНУ \***

Досліджено початкові стадії рідкофазного окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності боридів хрому  $\text{CrB}_2$  і молібдену  $\text{MoB}_2$ . Показано, що зародження радикалів у реакційній системі здійснюється внаслідок каталітичного і некаталітичного бімолекулярного розпаду гідропероксиду. Розраховано кінетичні параметри процесу.

Епоксидування олефінів молекулярним киснем з економічної і екологічної точок зору є надзвичайно привабливим процесом. Одним із шляхів збільшення швидкості реакції і спрямування процесу в бажаному напрямку є використання сполук перехідних металів як каталізаторів [1—3]. У процесі рідкофазного окиснення молекулярним киснем каталізатор може приймати участь на всіх стадіях процесу — ініціювання, продовження і обриву ланцюга, що впливає на склад продуктів окиснення. Тому для знаходження оптимальних умов перебігу процесу в потрібному напрямку необхідним є дослідження кінетики процесу окиснення і, зокрема, початкових стадій процесу, які мають значний вплив на процес рідкофазного окиснення вуглеводнів молекулярним киснем в цілому.

У роботі досліджено початкові стадії рідкофазного окиснення октену-1 (ОК) молекулярним киснем у присутності каталізаторів (Кат) — боридів хрому і молібдену складу  $\text{CrB}_2$  і  $\text{MoB}_2$ .

Газоподібний кисень перед подачею в реакційну систему очищали пропусканням через натронне вапно і хлорид кальцію. Октен-1 — реактивний препарат марки ч., який додатково переганяли. Як розчинник використовували хлорбензол — реактивний препарат марки ч., який додатково сушили і переганяли. Для ініціювання процесу використовували гомогенні ініціатори — гідропероксид третбутилу (ГПТБ) і азодіізобутиронітрил (АІБН). ГПТБ отримували за методикою [4]. Борид хрому  $\text{CrB}_2$  — реактивний препарат марки ч. з питомою поверхнею  $0.5 \text{ м}^2/\text{г}$ , визначеною методом десорбції азоту.  $\text{MoB}_2$  одержували шляхом сплавлення шихти з чистих компонентів в електродуговій печі в атмосфері аргону. Питома поверхня подріб-

неного  $\text{MoB}_2$  складала  $0.1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Очищений і свіжоперегнаний октен-1 в умовах процесу без ГПТБ і АІБН не окиснювався протягом 5 год.

Окиснення октену-1 проводили на газометричній установці [5] при тиску кисню  $1.03 \cdot 10^5 \text{ Па}$  і температурі 352 К. Для виключення впливу продуктів реакції на процес початкові швидкості окиснення визначались шляхом екстраполяції кривої поглинання кисню до нульового моменту часу. Окремими дослідями встановлено, що  $\text{CrB}_2$  і  $\text{MoB}_2$  не впливають на швидкість розпаду АІБН.

При введенні в реакційну систему інгібітора ( $\beta$ -нафтолу) з концентрацією  $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$  реакція окиснення повністю припиняється, що свідчить про ланцюгово-радикальний механізм процесу.

На рис. 1 і 2 наведено залежність початкової швидкості окиснення октену ( $W_{\text{О}}$ ) від парціального тиску кисню, концентрацій октену і ГПТБ та вмісту каталізатору в реакційній суміші. Видно, що при тиску кисню більше  $5 \cdot 10^4 \text{ Па}$  швидкість окиснення у присутності обох боридів практично не змінюється. Це вказує на нульовий порядок реакції за киснем. В області незалежності швидкості окиснення від парціального тиску кисню спостерігається лінійне зростання швидкості при збільшенні концентрацій октену і ГПТБ, що вказує на перші порядки реакції за цими реагентами.

Залежність початкової швидкості від вмісту каталізатора в реакційній суміші у присутності обох каталізаторів нелінійна і не виходить з початку координат. Відсутність поглинання кисню в реакційній системі у присутності  $\text{CrB}_2$  і  $\text{MoB}_2$  без наявності у системі гідропероксиду свідчить, що зародження радикалів у системі за відсутності каталізатора відбувається за рахунок некаталітичного розпаду гідропероксиду. Ви-

\* Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України (грант № Ф 7/367-2001).

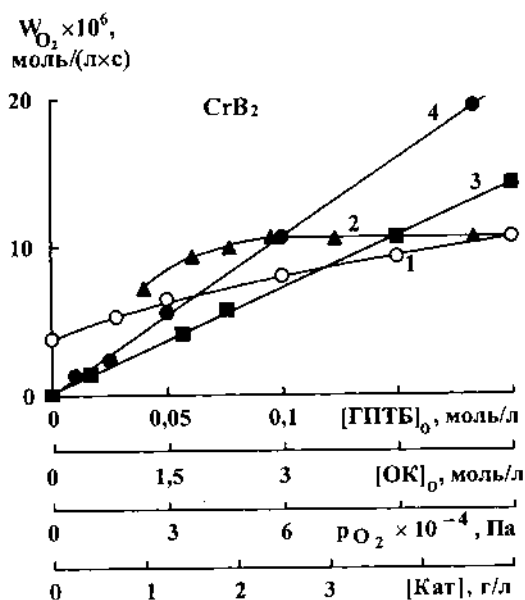


Рис. 1. Залежність початкової швидкості окиснення октену-1 у присутності  $\text{CrB}_2$  від вмісту каталізатора (1) ( $[\text{ОК}]_0 = 4.5$  моль/л,  $[\text{ГПТБ}]_0 = 0.1$  моль/л,  $p_{\text{O}_2} = 9 \cdot 10^{-4}$  Па); парціального тиску кисню (2) ( $[\text{ОК}]_0 = 4.5$  моль/л,  $[\text{ГПТБ}]_0 = 0.1$  моль/л,  $[\text{Кат}] = 5$  г/л); концентрації октену-1 (3) ( $[\text{ГПТБ}]_0 = 0.1$  моль/л,  $[\text{Кат}] = 5$  г/л,  $p_{\text{O}_2} = 9 \cdot 10^{-4}$  Па) і ГПТБ (4) ( $[\text{ОК}]_0 = 4.5$  моль/л,  $[\text{Кат}] = 5$  г/л,  $p_{\text{O}_2} = 9 \cdot 10^{-4}$  Па).

ходячи з цього, досліджено процес некаталітичного окиснення октену в присутності ГПТБ.

Результати дослідження впливу парціального тиску кисню та концентрацій октену і ГПТБ на процес некаталітичного окиснення октену показали (рис. 3), що, як і у присутності боридів хрому та молібдену, початкова швидкість поглинання кисню практично не змінюється при тиску кисню більше  $5 \cdot 10^4$  Па та лінійно залежить від концентрацій ГПТБ і октену.

Виходячи з рівняння, яке описує швидкість окиснення вуглеводнів [6]:

$$W_{\text{O}_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [\text{RH}] \sqrt{W_i},$$

де  $k_2$  — константа швидкості продовження ланцюга,  $k_6$  — константа швидкості обриву ланцюга,  $\text{RH}$  — вуглеводень,  $W_i$  — швидкість ініціювання ланцюгів, і одержаної лінійної залежності швидкості окиснення від концентрації ГПТБ, можна зробити висновок, що зародження радикалів у процесі некаталітичного окиснення октену відбувається за рахунок бімолекулярної реакції розпаду ГПТБ. Тоді рівняння швидкості поглинання кисню при некаталітич-

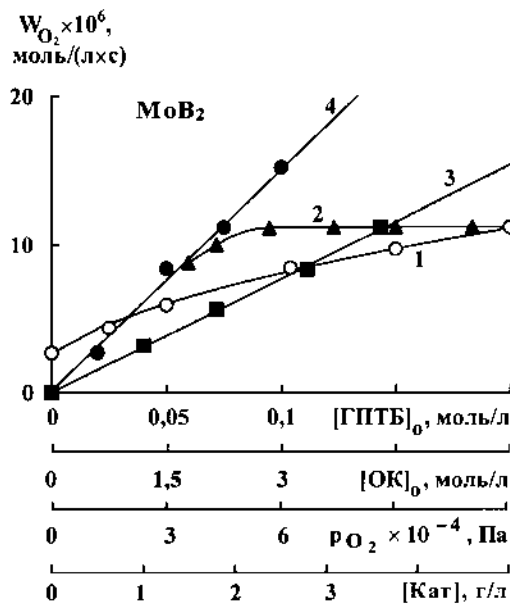


Рис. 2. Залежність початкової швидкості окиснення октену-1 у присутності  $\text{MoB}_2$  від вмісту каталізатора (1) ( $[\text{ОК}]_0 = 4.3$  моль/л,  $[\text{ГПТБ}]_0 = 0.075$  моль/л,  $p_{\text{O}_2} = 9 \cdot 10^{-4}$  Па); парціального тиску кисню (2) ( $[\text{ОК}]_0 = 4.3$  моль/л,  $[\text{ГПТБ}]_0 = 0.075$  моль/л,  $[\text{Кат}] = 5$  г/л); концентрації октену-1 (3) ( $[\text{ГПТБ}]_0 = 0.075$  моль/л,  $[\text{Кат}] = 5$  г/л,  $p_{\text{O}_2} = 9 \cdot 10^{-4}$  Па) і ГПТБ (4) ( $[\text{ОК}]_0 = 4.3$  моль/л,  $[\text{Кат}] = 5$  г/л,  $p_{\text{O}_2} = 9 \cdot 10^{-4}$  Па).

ному окисненні октену в присутності ГПТБ буде мати вигляд:

$$W_{\text{O}_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [\text{ОК}] \sqrt{k_e [\text{ГПТБ}]^2}, \quad (1)$$

де  $k_e$  — константа швидкості зародження радикалів за рахунок розпаду гідропероксиду.

З тангенса кута нахилу лінійних залежностей швидкості поглинання кисню від початкових концентрацій ГПТБ і октену (рис. 3) за рівнянням (1) з використанням значення  $k_2/\sqrt{k_6}$ , наведеного в роботі [7], визначено константу  $k_e$ , яка при 352 К дорівнює  $(5.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$  л/(моль·с).

Якщо в досліджувану систему ввести одночасно два ініціатори — ГПТБ і АІБН — швидкість поглинання кисню повинна дорівнювати:

$$W_{\text{O}_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [\text{ОК}] \sqrt{W_A + k_e [\text{ГПТБ}]^2}, \quad (2)$$

де  $W_A = 2ek_A[\text{АІБН}]$  — швидкість ініціювання за рахунок розпаду АІБН [8, 9],  $e$  — ефективність виходу ціаноізопропільних радикалів з клітки,  $k_A$  — константа швидкості розпаду АІБН.

Тангенс кута нахилу прямих в координатах  $W_{\text{O}_2}^2$  від  $[\text{ГПТБ}]^2$ :



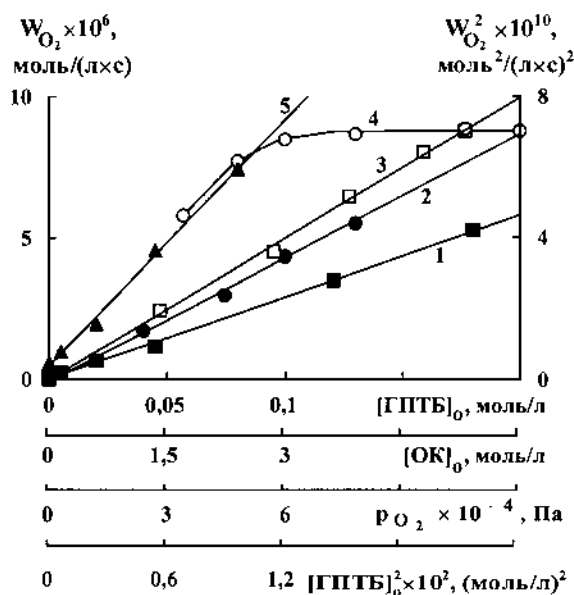


Рис. 3. Залежність початкової швидкості некаталітичного окиснення октену-1 від концентрації ГПТБ (2) ( $[OK]_0 = 5.3$  моль/л,  $p_{O_2} = 9 \cdot 10^4$  Па); октену-1 (3) ( $[GPTB]_0 = 0.2$  моль/л,  $p_{O_2} = 9 \cdot 10^4$  Па) і парціального тиску кисню (4) ( $[OK]_0 = 5.3$  моль/л,  $[GPTB]_0 = 0.2$  моль/л) та залежність від  $W_{O_2}^2$  в координатах рівняння (5) при значеннях швидкості ініціювання  $W_A \cdot 10^7$ , моль/(л·с): 3.8 (1); 15.1 (5) ( $[OK]_0 = 5.3$  моль/л,  $p_{O_2} = 9 \cdot 10^4$  Па).

$$W_{O_2}^2 = \frac{k_2^2}{k_6} [OK]^2 W_A + \frac{k_2^2}{k_6} [OK]^2 k_z [GPTB]^2$$

при різних початкових  $W_A$  повинен бути однаковим. Однак, як видно з рис. 3, тангенси кута нахилу прямих збільшуються при зростанні  $W_A$ , що може свідчити про активуючий вплив одного ініціатора на інший.

Виходячи з цього, рівняння (2) необхідно доповнити складовою, яка б враховувала цей активуючий вплив. Лінійні залежності в координатах  $W_{O_2}^2$  від  $[GPTB]^2$  у присутності АІБН свідчать, що в процесі активації ГПТБ приймає участь у вигляді димеру. В цьому випадку рівняння швидкості поглинання кисню можна представити так:

$$W_{O_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [OK] \cdot \sqrt{W_A + k_z [GPTB]^2 + k_p [GPTB]^2 W_A} \quad (3)$$

або у вигляді лінійної залежності в координатах  $W_{O_2}^2$  від  $[GPTB]^2$ :

$$W_{O_2}^2 = \frac{k_2^2}{k_6} [OK]^2 W_A +$$

$$+ \frac{k_2^2}{k_6} [OK]^2 (k_z + k_p W_A) [GPTB]^2, \quad (4)$$

де  $k_p$  — константа швидкості розпаду одного ініціатора під впливом іншого.

З відрізків, які відсікаються прямими на осі ординат залежності (4) (рис. 3), розраховано значення відношення констант  $k_2/\sqrt{k_6}$ , яке співпадає з літературним [7].

Тангенс кута нахилу прямих в координатах від  $[GPTB]^2$ , згідно з рівнянням (4),

$$\text{tg} \alpha = \frac{k_2^2}{k_6} [OK]^2 k_z + \frac{k_2^2}{k_6} [OK]^2 k_p W_A$$

повинен лінійно залежати від  $W_A$ , що підтвердилось експериментально і дозволило розрахувати константу  $k_p$ , яка в умовах процесу дорівнює  $(10.6 \pm 1.2) \cdot 10^2$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>.

При введенні в систему каталізатора рівняння (3) необхідно доповнити складовою, яка відображає вплив каталізатора на процес. Якщо допустити, що каталізатор не впливає на співвідношення  $k_2/\sqrt{k_6}$ , а лише приймає участь в процесі ініціювання, рівняння (3), з урахуванням залежностей, наведених на рис. 1 і 2, можна записати у вигляді:

$$W_{O_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [OK] \cdot \sqrt{W_A + k_z [GPTB]^2 + k_p [GPTB]^2 W_A + k_k [GPTB]^2 [Kat]} \quad (5)$$

де  $k_k$  — константа швидкості зародження радикалів внаслідок каталітичного розпаду ГПТБ.

За відсутності в системі АІБН рівняння (5) буде мати вигляд:

$$W_{O_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [OK] \sqrt{k_z [GPTB]^2 + k_k [GPTB]^2 [Kat]} \quad (6)$$

Для залежності швидкості окиснення від кількості каталізатора дане рівняння повинно спрямлятися у координатах  $W_{O_2}^2$  від  $[Kat]$ , що підтвердилось експериментально. З цієї залежності було розраховано значення константи  $k_k$ , яке для  $CrB_2$  і  $MoB_2$  дорівнює  $(8.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$  і  $(18.8 \pm 1.2) \cdot 10^{-5}$  л<sup>2</sup>/(моль·г·с) відповідно.

Для перевірки правильності зроблених припущень за рівнянням (5), з використанням одержаних значень констант, розраховано теоретичні залежності швидкості поглинання кисню від швидкості ініціювання при різних концентраціях ГПТБ. З рис. 4 видно, що експериментально одержані точки практично співпадають з розрахованими при різних значеннях  $W_A$ .

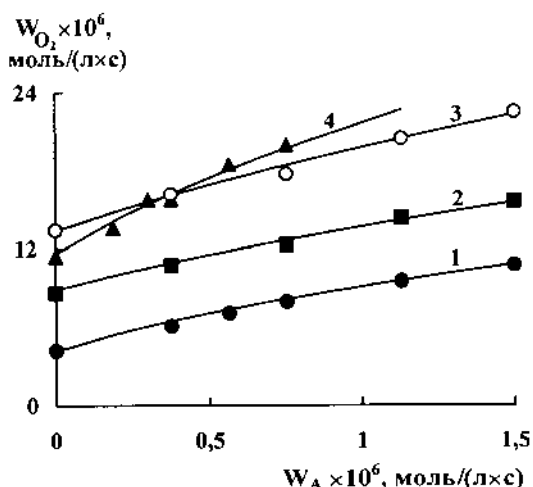


Рис. 4. Розраховані за рівнянням (6) теоретичні криві залежності швидкості поглинання кисню від швидкості ініціювання і одержані експериментальним шляхом точки у присутності  $\text{CrB}_2$  при  $[\text{ГПТБ}]_0$ , моль/л: 0.04 (1); 0.11 (4) та  $\text{MoB}_2$  при  $[\text{ГПТБ}]_0$ , моль/л: 0.06 (2); 0.09 (3).  $[\text{Кат}] = 5 \text{ г/л}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 9 \cdot 10^4 \text{ Па}$ .

Таким чином, одержані дані процесу окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності  $\text{CrB}_2$  і  $\text{MoB}_2$  свідчать, що зародження радикалів у системі відбувається як за рахунок взаємодії каталізатора з гідропероксидом, так і внаслідок некаталітичного бімолекулярного розпаду ГПТБ. Більшу активність у дослідженому процесі проявляє борид молібдену. Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення закономірностей глибоких стадій цього процесу.

Національний університет "Львівська політехніка"

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы начальные стадии жидкофазного окисления октена-1 молекулярным кислородом в присутствии боридов хрома  $\text{CrB}_2$  и молибдена  $\text{MoB}_2$ . Показано, что зарождение радикалов в реакционной системе осуществляется в результате каталитического и некаталитического бимолекулярного разложения гидропероксида. Рассчитаны кинетические параметры процесса.

**SUMMARY.** The initial stages of liquid phase oxidation of octene-1 by molecular oxygen in the presence of chromium and molybdenum borides were investigated. It was shown radical generation was the result of catalytic and noncatalytic bimolecular decomposition of hydroperoxide. The kinetic parameters of the process were calculated.

1. Iwahama T., Sakaguchi S., Ishii Y. // Chem. Commun. -2000. -№ 2. -P. 163—164.
2. Butterworth A.J., Clark J.H., Walton P.H., Barlow S.J. // Ibid. -1996. -№ 16. -P. 1859—1860.
3. Chisem J., Chisem I.C., Rafelt J.S. et al. // Ibid. -1997. -№ 22. -P. 2203, 2204.
4. Milas N.A., Surgenor D.M. // J. Amer. Chem. Soc. -1946. -**68**, № 2. -P. 205—208.
5. Цепалов В.Ф. // Завод. лаборатория. -1964. -№ 1. -С. 111—112.
6. Кучер Р.В., Онейда И.А. Соокисление органических веществ в жидкой фазе. -К.: Наук. думка, 1989.
7. Никитанчук М.В., Черняк Б.И., Козак С.И. и др. // Укр. хим. журн. -1999. -**65**, № 7—8. -С. 139—144.
8. Van Hook J.P., Tobolsky A.V. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -**80**, № 4. -P. 779—782.
9. Цепалов И.Ф., Коцюба Е.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1967. -№ 6. -С. 1220—1226.

Надійшла 27.01.2004

УДК 621.794.42:546.56

Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин, В.В. Даценко

**ПРОДУКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ**

Методами поляризационных кривых и рентгенографии изучены процессы химической и электрохимической обработки поверхности меди и ее сплавов с Zn и Ni. При химическом полировании в растворах  $H_2O_2$  на поверхности металлов образуются соединения меди  $Cu_2O$ ,  $CuO$  и  $Cu(OH)_2$ . Слой оксидов и гидроксидов имеет толщину  $(1-4) \cdot 10^{-7}$  м. Это способствует сглаживанию шероховатостей поверхности. При электрохимическом полировании в растворах  $H_3PO_4$  образуется пассивирующее соединение  $CuO$ . Малая толщина его слоя (3—4.5 Å) может быть причиной травления поверхности металла.

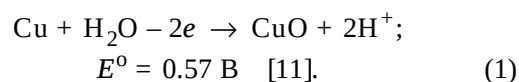
Химическое полирование и травление металлов, используемые в различных отраслях промышленности, сопровождаются образованием поверхностных пассивирующих слоев. Качество обработки поверхности зависит от природы твердофазных слоев, их толщины и адгезии к поверхности металла. Для применяемых на практике растворов обработки поверхности меди и ее сплавов известно образование следующих пассивирующих соединений:  $Cu_2O$ ,  $CuO$  и  $Cu(OH)_2$  для щелочных и кислых растворов [1—4],  $CuCl$  и  $Cu_2O$  — для солянокислых [5],  $CuCl$ ,  $Cu_2O$  и  $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$  — для медно-аммиачных хлоридных растворов [6, 7]. Сведений об образовании твердых поверхностных слоев на меди в растворах перекиси водорода и фосфорной кислоты гораздо меньше [8, 9], а для сплавов они практически отсутствуют, хотя подобные электролиты используются на производстве.

Цель работы — определение природы и толщины твердофазных пленок на поверхности меди и ее сплавов при их химическом и электрохимическом полировании в перекисном растворе и растворе  $H_3PO_4$ . Использовали медь марки М-99, латунь Л-68 и сплав МНЦ 15-20 (нейзильбер: 13.5—16.5 % Ni + Co и 18—22 % Zn).

Эксперименты по наращиванию пассивирующих слоев и их восстановлению проводили с помощью метода поляризационных кривых в потенциостатическом и потенциодинамическом режимах на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Рабочим электродом служил стержень из исследуемого металла, впрыснутый в тефлон. До опыта электроды полировали, обез-

жировали спиртом и в течение 1 мин протравливали в разбавленном растворе  $H_2O_2$ . Все значения потенциалов ( $E$ ) приведены относительно водородного электрода. В качестве электролитов использовали растворы состава, моль·л<sup>-1</sup>: 2.1  $H_2O_2$  + 0.06  $H_2SO_4$  + 0.8  $C_2H_5OH$  (химическое полирование) и 11  $H_3PO_4$  (электрохимическое полирование). Катодное восстановление проводили в стандартном буферном тетрабортном растворе. Температура опытов 25 °С.

Природу поверхностных соединений определяли рентгенофазовым анализом на установке УСП-20 с камерой DSK в медном отфильтрованном излучении. Идентификацию соединений проводили при помощи базы данных JCPDS [10]. При электрохимической полировке меди и ее сплавов на их поверхности присутствует одно соединение —  $CuO$ . Результаты рентгенофазового анализа для случая химической обработки приведены в табл. 1. Согласно им, при химической полировке меди и ее сплавов на поверхности формируются соединения  $Cu_2O$ ,  $CuO$  и  $Cu(OH)_2$ . Причем стационарный потенциал меди более положительный, чем латуни и нейзильбера, и составляет 0.55 В. Следовательно, можно предположить, что на поверхности образуется слой  $CuO$  по реакции:



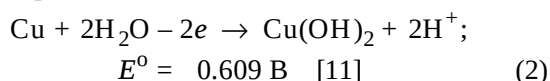
Линии, соответствующие  $CuO$ , на рентгенограммах интенсивнее, чем линии  $Cu_2O$  и  $Cu(OH)_2$ , которые в табл. 1 отражены понятиями "много" и "мало".

Т а б л и ц а 1

Результаты рентгенофазового анализа поверхностных твердофазных слоев, полученных при химическом растворении меди и ее сплавов, и продуктов их катодного восстановления

| Обра-<br>зец         | E, В            | Соединение |                   |       |                     |
|----------------------|-----------------|------------|-------------------|-------|---------------------|
|                      |                 | Cu         | Cu <sub>2</sub> O | CuO   | Cu(OH) <sub>2</sub> |
| Медь М-99            |                 |            |                   |       |                     |
| 1                    | 0.55<br>(стац.) | —          | —                 | Много | Мало                |
| 2                    | −1.2            | Мало       | Мало              | Много | Мало                |
| 3                    | −1.5            | Мало       | Много             | Много | Мало                |
| 4                    | −1.8            | Много      | Много             | Мало  | —                   |
| Латунь Л-68          |                 |            |                   |       |                     |
| 5                    | 0.50<br>(стац.) | —          | —                 | Много | Мало                |
| 6                    | −1.2            | Мало       | Мало              | Много | Мало                |
| 7                    | −1.5            | Много      | Мало              | Мало  | —                   |
| 8                    | −1.8            | Много      | Мало              | Мало  | —                   |
| Нейзильбер МНЦ 15-20 |                 |            |                   |       |                     |
| 9                    | 0.45<br>(стац.) | —          | —                 | Много | Много               |
| 10                   | −0.1            | Мало       | Мало              | Много | Много               |
| 11                   | −1.2            | Мало       | Мало              | Много | Мало                |
| 12                   | −1.5            | Много      | Мало              | Мало  | Мало                |
| 13                   | −1.8            | Много      | Мало              | Мало  | —                   |

Гидроксид меди (II) может образовываться как по реакции



при непосредственном окислении меди, так и при последовательном превращении из CuO [3]. Стационарные потенциалы меди и ее сплавов меньше, чем  $E^0$  реакции (2), поэтому Cu(OH)<sub>2</sub> образуется мало, что подтверждают данные рентгенофазового анализа.

При катодном восстановлении пассивирующих слоев на меди на  $j, E$ -кривых наблюдаются один катодный пик для меди и два — для ее сплавов (рис. 1, 2).

Катодные пики восстановления поверхностных соединений на меди становятся выше с увеличением времени химического полирования. Это однозначно свидетельствует об утолщении фазовых пленок при химической обработке по-

верхности. Визуально на поверхности меди в области потенциалов восстановления ( $E_K$ )  $-(1.2 \text{—} 1.7)$  В наблюдается образование осадка черного цвета, а при дальнейшем сдвиге потенциала в катодную область — выделение водорода. Соединением черного цвета может быть образующаяся высокодисперсная медь.

Катодные поляризационные кривые для латуни и нейзильбера имеют два пика восстановления (рис. 2): первый пик при  $E_K > -0.9$  В, второй — в области  $-(1.2 \text{—} 1.7)$  В. Для сплава МНЦ 15-20  $j, E$ -кривые сдвинуты в анодную область. Визуально после первого пика на поверхности электродов не наблюдается никаких изменений, а после второго пика появляется осадок черного цвета. Можно предположить, что первый катодный пик соответствует катодному восстановлению соединений цинка и никеля. Это подтверждается зависимостью высоты катодного пика ( $j_K$ ) от содержания Zn и Ni в сплавах. А именно, при содержании в латуни Л-68 20, 32 и 38 % Zn плотность катодного тока  $j_K$  равна 10, 12, 18 А·м<sup>-2</sup>. При содержании в МНЦ 15-20, 13.5, 15.5, 16.5 % Ni  $j_K$  составляет 13, 16, 20 А·м<sup>-2</sup>. Рентгенофазовый анализ соскоба с поверхности сплавов, выдержанных при  $E = -0.96$  В, показал отсутствие соединений Zn (II) и Ni (II) в результате их полного электрохимического восстановления.

Согласно данным табл. 1, восстановление поверхностных фаз CuO и Cu(OH)<sub>2</sub> до Cu и Cu<sub>2</sub>O

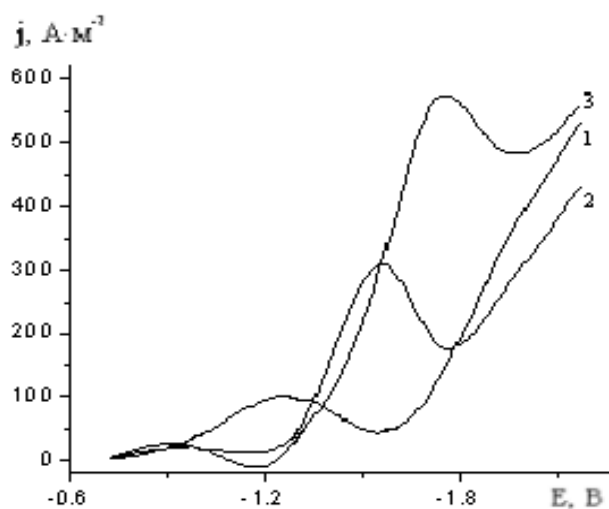


Рис. 1. Катодные вольтамперограммы для меди в тетраборатном растворе при скорости развертки потенциала  $S = 10^{-2}$  В·с<sup>-1</sup> и предварительном выдерживании меди в перекисном растворе полирования в течение 30 (1); 60 (2); 90 (3) с.

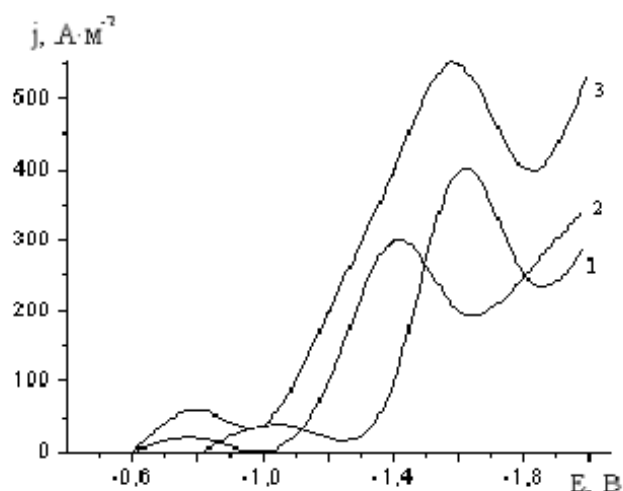


Рис. 2. Катодные вольтамперограммы для латуни Л-68 (1) и нейзильбера МНЦ 15-20 (2, 3) в тетраборатном растворе при  $S=10^{-2}$  В·с $^{-1}$  и предварительном выдерживании образцов в перекисном растворе полирования в течение 90 (1, 2) и 180 с (3).

происходит при более отрицательных потенциалах латуни и нейзильбера, чем меди. Для меди характерно неполное восстановление до  $\text{Cu}_2\text{O}$  (ср. образцы 3, 4 и 7, 8 или 3, 4 и 12, 13). Причем сплав МНЦ 15—20 является единственной металлической фазой из исследованных, на которой в существенном количестве образуется  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (образец 9).

Соединения  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  восстанавливаются в последовательности, обратной их образованию. Сначала восстанавливается фаза  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , а затем  $\text{CuO}$ . Этому соответствует исчезновение линий  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в рентгенограммах образцов 7, 8, 13 (табл. 1) и снижение их интенсивности для образцов 11, 12, в то время как линии  $\text{CuO}$  остаются интенсивными (11).

Можно сделать предположение, что структура образующегося слоя  $\text{CuO—Cu}(\text{OH})_2$  не слоистая, а смешанная, так как образование  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  при сформированном слое  $\text{CuO}$  может идти в направлении от поверхности металла (реакция (2)) и в обратном направлении за счет гидратации  $\text{CuO}$  на стороне осадка, обращенной к раствору. Авторы работы [12] считают, что контролирующим скорость наращивания слоя  $\text{CuO—Cu}(\text{OH})_2$  процессом является первый. Компонент поверхностного слоя  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  обладает более высокой ионной проводимостью, чем  $\text{CuO}$  [13], что способствует проникновению через слой ионов цинка и никеля.

Толщина поверхностного слоя нарастает во

времени, из чего можно заключить, что преобладающим процессом из двух — рост слоя и его растворение — является первый. Относительную толщину слоя рассчитывали по формуле:

$$h = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F \cdot \rho}, \text{ мкм}, \quad (3)$$

где  $M$  — молярная масса поверхностного соединения (среднее арифметическое из молярных масс  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , равное 88.5);  $\rho$  — плотность поверхностного слоя ( $4.9 \text{ г·см}^{-3}$ );  $z = 2$ ;  $F$  — число Фарадея;  $Q$  — количество электричества, пошедшее на восстановление поверхностного слоя (определено по площади пика восстановления).

Рассчитанные величины  $h$  поверхностных слоев приведены в табл. 2. Наименьшая толщина слоя на меди, наибольшая — на латуни.

Так как полное катодное восстановление поверхностных слоев не происходит, то их абсолютная толщина несколько больше рассчитанной. За счет образования твердофазных слоев соединений меди собственно и происходит химическое полирование и сглаживание шероховатости поверхности. Исходя из наибольшей толщины пассивирующего слоя на латуни, можно заключить, что качество ее полирования наиболее высокое. Другие компоненты сплавов не участвуют в образовании твердофазных слоев.

Электрохимическое полирование меди, латуни и нейзильбера проводили в  $11 \text{ моль·л}^{-1}$  растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $E=1.4 \text{ В}$  в течение 60 с. Согласно данным рентгенофазового анализа, на поверхности образуется единственное соединение  $\text{CuO}$ . Толщина пассивирующего слоя определялась по методу катодного восстановления без извлечения образцов из раствора. После отключения анодной поляризации потенциал электродов достаточно быстро возвращался к стационарному.

Т а б л и ц а 2

Толщина поверхностных слоев на меди, латуни и нейзильбере при различном времени выдержки в растворах химического полирования

| $\tau, \text{ с}$ | Толщина поверхностного слоя, мкм, на |        |             |
|-------------------|--------------------------------------|--------|-------------|
|                   | меди                                 | латуни | нейзильбере |
| 30                | 0.10                                 | 0.23   | 0.17        |
| 60                | 0.15                                 | 0.30   | 0.22        |
| 90                | 0.38                                 | 0.45   | 0.40        |

Т а б л и ц а 3

Зависимость времени ( $t$ ) установления значения стационарного потенциала электродов из меди, латуни и нейзильбера, заряда, идущего на катодное восстановление оксидного слоя ( $Q$ ), и постоянной времени для заряжения двойного слоя на меди ( $t_{Cu}$ ) от плотности катодного тока ( $j_k$ )

| $j_k, \text{A} \cdot \text{м}^{-2}$ | $t, \text{с}$ |      |      | $Q \cdot 10^3, \text{Кл}$ |      |      | $\tau_{Cu}, \text{с}$ |
|-------------------------------------|---------------|------|------|---------------------------|------|------|-----------------------|
|                                     | Cu            | Л-68 | МНЦ  | Cu                        | Л-68 | МНЦ  |                       |
| 0                                   | 0.25          | 0.38 | 0.45 | —                         | —    | —    | —                     |
| 1                                   | 0.24          | 0.36 | 0.42 | 0.02                      | 0.03 | 0.04 | 0.18                  |
| 5                                   | 0.20          | 0.26 | 0.30 | 0.08                      | 0.16 | 0.2  | 0.03                  |
| 10                                  | 0.16          | 0.22 | 0.26 | 0.16                      | 0.19 | 0.25 | 0.02                  |
| 50                                  | 0.10          | 0.15 | 0.18 | 0.27                      | 0.27 | 0.28 | 0.004                 |
| 100                                 | 0.07          | 0.08 | 0.09 | 0.48                      | 0.43 | 0.34 | 0.003                 |
| 150                                 | 0.04          | 0.03 | 0.03 | 0.52                      | 0.48 | 0.38 | 0.001                 |
| 200                                 | 0.03          | 0.02 | 0.02 | 0.50                      | 0.48 | 0.40 | 0.0009                |
| 400                                 | 0.01          | 0.01 | 0.01 | 0.51                      | 0.47 | 0.40 | 0.0004                |

нальному значению: для меди через 0.27 с; для латуни — 0.38 с; для нейзильбера — 0.45 с. При включении катодного тока время достижения  $E_{\text{стац}}$  существенно сокращалось. Экспериментальные данные представлены в табл. 3.

Постоянную времени для заряжения двойного слоя на меди вычисляли по формуле:

$$\tau = \frac{E \cdot c_d}{j_k}, \quad (4)$$

где  $E$  — потенциал, В;  $c_d$  — емкость двойного слоя,  $\text{A} \cdot \text{с} \cdot \text{В}^{-1}$ .

Учитывая, что  $c_d$  для меди в  $10 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  составляет  $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$  [14] и  $E$  равно разности анодного и стационарного потенциалов, то есть  $1.4 - 0.3 = 1.1 \text{ В}$ , получаем

$$\tau = \frac{1.1 \cdot 1.6 \cdot 10^{-5}}{j_k}.$$

Согласно данным табл. 3, нетрудно оценить величину количества электричества, пошедшую на заряджение ДЭС и на восстановление оксидного слоя. При увеличении  $j_k$  доля второго возрастает. В интервале  $j_k$  200—400  $\text{A} \cdot \text{м}^{-2}$  практически весь ток расходуется на восстановление оксидного слоя, то есть весь поверхностный слой восстанавливается электрохимически, а не раст-

воряется в электролите. При этом  $Q$  составляет для меди 0.5, латуни — 0.48, МНЦ — 0.39 мКл. Используя эти данные, можно рассчитать толщину оксидного слоя  $\text{CuO}$  на поверхности металлических фаз. Они равны,  $\text{\AA}$ : на меди — 3.2; на латуни — 3.0; на нейзильбере — 2.5. Полученные толщины одного порядка и меньше значений, приводимых в литературе. Столь малая толщина поверхностных слоев на практике может выражаться в отсутствии слоя оксида на отдельных местах, что будет приводить к травлению этих участков. Качество электрополировки при этом существенно ухудшается. Таким образом, с позиций качества обработки поверхности, определяемой по толщине пассивирующих слоев, сглаживающих шероховатости, предпочтительнее химическое полирование в перекисном растворе, чем электрохимическое в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**РЕЗЮМЕ.** Методами поляризаційних кривих і рентгенографії вивчено процеси хімічної та електрохімічної обробки поверхні міді та її сплавів з Zn і Ni. Визначено, що при хімічному поліруванні в розчинах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на поверхні металів утворюються сполуки міді  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  та  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Шар оксидів та гідроксидів має товщину  $(1-4) \cdot 10^{-7} \text{ м}$ . Це сприяє згладжуванню шорсткостей поверхні. При електрохімічному поліруванні в розчинах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  утворюється сполука  $\text{CuO}$ , що пасивує. Мала товщина цього шару  $(3-4.5 \text{ \AA})$  може бути причиною травлення поверхні металу.

**SUMMARY.** The processes of chemical and electrochemical surface treatment of copper and its alloys with Zn and Ni were investigated by methods of polarization curves and rentgenography. It was determined that during the chemical polishing in  $\text{H}_2\text{O}_2$  solutions the copper compounds  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  and  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  were formed on the metal surfaces. The layer of oxides and hydroxides has the thickness  $(1-4) \cdot 10^{-7} \text{ m}$ . It promotes the smooth of surface roughness. The passive compound  $\text{CuO}$  forms during the electrochemical polishing in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solutions. The little thickness of its layer  $(3-4.5 \text{ \AA})$  may be the reason of etching of metal surface.

1. Da Costa S.F., Agostinho S.M., Rubim J.C. // J. Electroanal. Chem. -1990. -**295**, № 1-2. -P. 203—214.
2. Tromans D., Ahmed T. // J. Electrochem. Soc. -1998. -**145**, № 2. -P. 601—608.
3. Tromans D., Sun R.-R. // Ibid. -1992. -**139**, № 7. -P. 1945—1951.
4. Metikos-Hukovic M., Babic R., Paic I. // J. Appl. Electrochem. -2000. -**30**, № 5. -P. 617—624.
5. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 10. -С. 107—112.
6. Хоботова Э.Б. // Журн. прикл. химии. -1992. -**65**, № 8. -С. 1761—1768.

7. Хоботова Э.Б., Баумер В.Н. // Электрохимия. -1993. -29, № 5. -С. 616—621.
8. Weis A. // Galvanotechnik. -1990. -81, № 10. -S. 3669—3673.
9. Галушко В.П., Мешко В.Д., Ковтун В.Н. // Укр. хим. журн. -1972. -38, № 11. -С. 1100—1103.
10. Powder Diffraction File. -Pennsylvania, 1977.
11. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
12. Strehblow H.-H., Titze B. // Electrochim. Acta. -1980. -25, № 6. -P. 839—850.
13. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. -М.: Наука, 1979.
14. Кричмар С.И., Шапунов Л.А., Галушко В.П. // Журн. физ. химии. -1956. -30, № 7. -С. 1452—1454.

Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н.Каразина

Поступила 20.02.2004

УДК 621.355

**М.В. Уминский, И.П. Колесникова, А.В. Колесников**

## **ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛЬКОБАЛЬТОВОЙ ШПИНЕЛИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА**

Изучено влияние температуры обработки на смесь соосажденных гидроксидов никеля и кобальта как исходных веществ для синтеза никель-кобальтовой шпинели. Температура отжига изменялась от 200 до 360 °С при длительности обработки 4 ч. Измерена поверхность синтезированных образцов. Из полученных оксидов сформированы газодиффузионные электроды, которые при комнатной температуре исследованы в элементах воздух—цинк и в полуэлементах с внешней поляризацией. Показано, что оптимальной температурой отжига является 250 °С.

Проблема создания высокоэффективных дешевых воздушных (кислородных) катализаторов на основе материалов, не содержащих благородных металлов, является одной из важнейших при создании химических источников тока. Разработанный ранее [1] способ получения катализатора на основе сложной системы оксидов никеля и кобальта обладает хорошо воспроизводимыми электрофизическими и электрохимическими характеристиками, а оксидные катоды, изготовленные из никель-кобальтовой шпинели, обеспечивают высокие электрохимические характеристики как в щелочных металлородных источниках тока, так и в источниках с нейтральным электролитом [2—5].

Изменение условий синтеза шпинельного катализатора оказывает существенное влияние на состав и структуру образующейся оксидной системы, на ее электропроводность, удельную поверхность и на эффективность процесса электровосстановления кислорода в щелочной среде.

Решающее влияние на процесс шпинелеобразования оказывает температура прокаливания гидроксидов. Однако литературные данные об оптимальных условиях термолитиза довольно разно-

речивы. Оптимальная температура шпинелеобразования зависит от способов соосаждения гидроксидов металлов, природы исходных солей и осадителя, условий проведения процесса осаждения и сушки осадка гидроксидов.

С целью увеличения электрохимической активности никель-кобальтовой шпинели и повышения устойчивости воздушных катодов на ее основе к глубокой катодной поляризации проводились исследования по определению оптимальной температуры прокаливания соосажденных гидроксидов.

В экспериментах по изучению влияния режима термообработки гидроксидов на физико-химические свойства оксидного катализатора использовали азотнокислые соли никеля и кобальта (марки ч.д.а.), взятые в соотношениях по металлам Ni : Co = 1:1, 1:1.5 и 1:2. Совместное осаждение гидроксидов проводили из смеси 0.5 М растворов азотнокислых солей никеля и кобальта с использованием в качестве осадителя 10 %-го раствора гидроксида аммония. Во всех опытах осаждение осуществлялось в одинаковом объеме (3 л) при температуре  $22 \pm 3$  °С. Осадок соосажденных гидроксидов после про-

Т а б л и ц а 1

Электрохимические характеристики оксидного катализатора, полученные изменением режима термообработки соосажденных гидроксидов никеля и кобальта

| t, °C | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Воздушно-цинковый элемент *     |                                                 |
|-------|-----------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------|
|       |                                         | j при 1.0 В, мА/см <sup>2</sup> | Пиковая мощность при 0.7 В, мВт/см <sup>2</sup> |
| 360   | 45–50                                   | 150                             | 210                                             |
| 300   | 50–55                                   | 170                             | 225                                             |
| 270   | 70–80                                   | 220                             | 300                                             |
| 250   | 75–85                                   | 240                             | 320                                             |
| 220   | 70–80                                   | 210                             | 280                                             |
| 200   | 50–60                                   | 165                             | 220                                             |

\* Испытания воздушно-цинковых элементов проводили в щелочном электролите (30 % КОН) при комнатной температуре.

мывания отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч. После измельчения соосажденные гидроксиды никеля и кобальта термообработывали при 360, 300, 270, 250, 220, 200 °C.

Удельная поверхность шпинели, полученной из разных партий оксидного катализатора, определялась хроматографическим методом по низкотемпературной адсорбции азота.

Для определения электрохимической активности образцов никель-кобальтовой шпинели, образованных при различных условиях термолиза, изготавливали двуслойные газодиффузионные электроды. Для этого в никель-кобальтовую шпинель вводили гидрофобизатор (водная суспензия фторопласта Ф-4Д, 20 % мас.) и порообразователь (бикарбонат аммония, 20 % мас.). Электроды прессовали на никелевой армирующей проводящей сетке (400 мкм) под давлением  $3.5 \cdot 10^5$  кПа. После удаления порообразователя на одну из сторон электрода наносили гидрофобный слой, состоящий из разбавленной 1:5 фторопластовой суспензии Ф-4Д. Термообработку электродов проводили в течение 10 мин при температуре 350 °C. Изготовленные указанным способом электроды испытывали при комнатной температуре в воздушно-

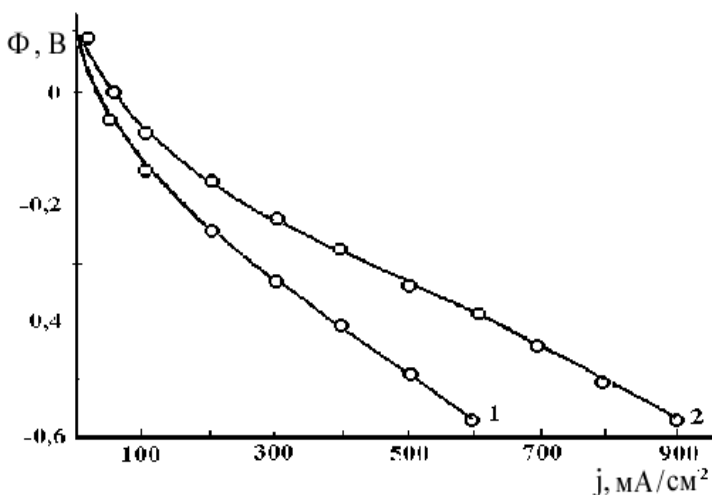
но-цинковом элементе и в полуэлементных ячейках с оксидно-ртутным электродом сравнения (ОРЭС). В качестве электролита использовали 30 %-й раствор КОН.

В табл. 1 представлены характеристики оксидного катализатора в зависимости от температуры прокаливания (t, °C) соосажденных гидроксидов никеля и кобальта. Как следует из приведенных данных, режим термообработки оказывает существенное влияние на параметры получаемых оксидов. Известно, что с повышением температуры прокаливания происходит укрупнение осадка, что приводит к уменьшению удельной поверхности катализатора.

Снижение температуры прокаливания с 360—370 до 220—270 °C приводит к формированию высокодисперсной никель-кобальтовой шпинели с более развитой удельной поверхностью и с более высокой электрохимической активностью.

Максимальное увеличение удельной поверхности и улучшение электрохимических характеристик наблюдается для образцов, полученных при температуре прокаливания 250 °C. Так, удельная поверхность увеличивается с 40—50 до 80—90 м<sup>2</sup>/г, а плотность тока при напряжении цинк-воздушного элемента 1.0 В повышается с 150 до 240 мА/см<sup>2</sup>.

При температуре ниже 220 °C не происходит полного разложения гидроксидов и основных солей до структуры шпинели. При прокаливании соосажденных гидроксидов при темпе-



Поляризационные кривые воздушных электродов, снятые в полуэлементных ячейках с 30 %-м раствором КОН при комнатной температуре: электрод на основе катализатора, полученного при 360 (1) и 250 °C (2).



Т а б л и ц а 2

Катодно-анодные вольт-амперные характеристики воздушных электродов в зависимости от температуры прокаливания соосаженных гидроксидов никеля и кобальта

| $j$ ,<br>мА/см <sup>2</sup> | $U$ (отн. ОРЭС), В                 |        |        |        |        |        |                             |
|-----------------------------|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------------------------|
|                             | Температура шпинелеобразования, °С |        |        |        |        |        |                             |
|                             | 360                                | 300    | 270    | 250    | 220    | 200    | $t$ , °С<br>(электролита) * |
| 0                           | +0.138                             | +0.14  | +0.142 | +0.145 | +0.140 | +0.136 | 25                          |
| 50                          | -0.085                             | -0.080 | -0.050 | -0.027 | -0.062 | -0.082 | 25                          |
| 100                         | -0.150                             | -0.132 | -0.097 | -0.082 | -0.112 | -0.140 | 25                          |
| 200                         | -0.263                             | -0.223 | -0.181 | -0.151 | -0.190 | -0.232 | 25                          |
| 300                         | -0.368                             | -0.307 | -0.244 | -0.230 | -0.258 | -0.320 | 27                          |
| 400                         | -0.475                             | -0.390 | -0.293 | -0.276 | -0.304 | -0.408 | 28                          |
| 500                         | -0.551                             | -0.484 | -0.335 | -0.315 | -0.345 | -0.547 | 29                          |
| 600                         | -0.670                             | -0.617 | -0.406 | -0.387 | -0.422 | -0.624 | 30                          |
| 800                         | -0.884                             | -0.820 | -0.521 | -0.502 | -0.540 | -0.832 | 33                          |
| 600                         | -0.980                             | -0.948 | -0.402 | -0.397 | -0.416 | -0.981 | 32                          |
| 500                         | -0.855                             | -0.832 | -0.329 | -0.312 | -0.340 | -0.862 | 30                          |
| 400                         | -0.743                             | -0.720 | -0.287 | -0.270 | -0.295 | -0.758 | 28                          |
| 300                         | -0.634                             | -0.622 | -0.240 | -0.226 | -0.248 | -0.643 | 28                          |
| 200                         | -0.442                             | -0.431 | -0.175 | -0.143 | -0.183 | -0.452 | 26                          |
| 100                         | -0.228                             | -0.220 | -0.089 | -0.079 | -0.108 | -0.233 | 26                          |
| 50                          | -0.123                             | -0.116 | -0.049 | -0.026 | -0.058 | -0.128 | 25                          |
| 0                           | -0.095                             | -0.079 | +0.062 | +0.071 | +0.036 | -0.092 | 25                          |

\* При повышении нагрузки на электрод происходит нагревание электролита.

ратурах выше 270 °С повышается содержание малорастворимой фазы СоООН, происходит частичное разложение образовавшихся шпинельных структур до простых оксидов никеля и кобальта, в результате чего формируется более крупнодисперсный катализатор с менее развитой удельной поверхностью и с более низкой активностью в реакции ионизации кислорода.

В табл. 2 приведены результаты электрохимических исследований воздушных электродов в полуэлементных ячейках с окисно-ртутным электродом сравнения. Испытания проводили ступенчатой подачей катодного тока от  $10^{-2}$  до  $1 \text{ А/см}^2$  видимой поверхности электрода с после-

дующим снижением токовой нагрузки и одновременным контролем потенциала электрода. Из представленных данных следует, что проведение катодной поляризации при высоких плотностях тока (до  $1 \text{ А/см}^2$ ) ведет к глубоким изменениям в слое оксидного катализатора, полученного при температуре прокаливания 360—400 °С, и резкому снижению его электрохимической активности. При ступенчатой подаче тока на электроды, изготовленные на основе оксидного катализатора, синтезированного в интервале температур 220—270 °С, наблюдается практически полное совпадение точек прямого и обратного хода подачи нагрузки на электрод. Это свидетельствует о том, что на тонких электродах можно реализовать высокие плотности тока без разрушения катализатора.

На рисунке приведены поляризационные кривые воздушных электродов, изготовленных на основе катализаторов, полученных в различных условиях термолитиза. Кривая 1 соответствует электроду на основе оксидного катализатора, полученного в процессе прокаливания при температуре 360 °С. Кривая 2 характерна для электродов на основе катализатора, сформированного при температуре 250 °С. Из рисунка следует, что снижение температуры прокаливания с 360—400 до 220—270 °С существенно улучшает токовые характеристики воздушных электродов (в 1.5—2 раза), уменьшает их поляризуемость в широкой области нагрузочных токов (от 0.05 до  $1 \text{ А/см}^2$ ). Следовательно, устойчивость электродов к глубокой катодной поляризации при высоких плотностях тока значительно улучшает такие характеристики источников тока, как удельная энергия и стабильность разряда при длительной эксплуатации.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено вплив температури синтезу нікель-кобальтової шпинелі з суміші гідроксидів металів на її дисперсність та електрохімічну активність у реакції електровідновлення кисню. Показано, що при розряді елементів цинк—повітря з шпинелевим катодом та при поляризації напівелементів найбільш активними є газодифузійні електроди, активна маса яких термооброблена при 250 °С.

SUMMARY. Influence of the temperature of nickel-cobalt spinel synthesis from metal hydroxides on its dispersity and electrochemical activity in oxygen reduction was researched. It was shown that gas-diffusion electrodes with catalysts profired at 250 °C have maximum activity in zink—air elements discharge and in halfelements polarisation.

1. *А. с. 458324 СССР, МКИ H01 11/50 // Открытия. Изобрет.* -1975. -№ 4.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

2. *Уминский М.В., Коцеруба А.И., Макордей Ф.В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* -1984. -**27**, № 8. -С. 908—911.
3. *Уминский М.В., Макордей Ф.В., Ткаченко Н.М., Макордей Р.И. // Укр. хим. журн.* -1996. -**62**, № 10. -С. 83—85.
4. *Уминский М.В., Макордей Ф.В., Ленков С.В., Иванова Т.И. // Там же.* -1997. -**63**, № 6. -С. 118—122.
5. *Уминский М.В., Макордей Ф.В., Хитрич Р.Ф. // Там же.* -2003. -**69**, № 3—4. -С. 94—97.

Поступила 04.02.2004

УДК 678.643

**М.М. Братичак, Т.І. Червінський, М.Б. Гагін, О.І. Гевусь, Н.І. Кінаш**

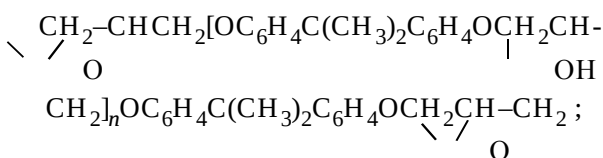
## ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ ГІДРОПЕРОКСИДАМИ В ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ 18-КРАУН-6 + $\text{ZnCl}_2$

З використанням різних за природою епоксидних смол вивчено реакцію хімічної модифікації їх гідропероксидами аліфатичного та ароматичного рядів у присутності каталітичної системи, що складається з 18-Краун-6 +  $ZnCl_2$ . Визначено константи швидкості реакції та синтезовано пероксидні похідні епоксидної смоли ЕД-20 (смола ЕД-20П), полігліциділфенолформальдегідної смоли (ПГФФС) та 1-[4,4'-(2,3-епоксипропокси)феніл]циклогексану (ДЕПФЦ). Структуру синтезованих смол підтверджено хімічними та ІЧ-спектральними методами дослідження. Показано можливість застосування синтезованих продуктів як активних додатків до епокси-олігоестерних композицій.

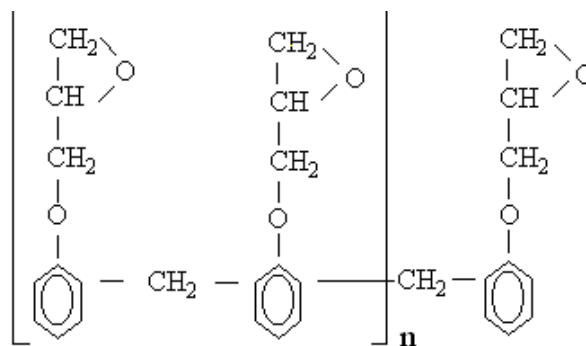
Раніше [1—7] було показано, що модифікацію епоксидних смол гідропероксидами можна проводити в присутності неорганічної основи [1—3], кислоти Льюїса [1, 4, 5] або четвертинних амонієвих солей [1, 6, 7]. У процесі модифікації відбувається або повна заміна епоксидних груп на пероксидні [1, 4, 5], або смоли містять як пероксидні, так і епоксидні групи [1—3, 6, 7]. Присутність у молекулі модифікованої смоли пероксидних, епоксидних, а також вторинних гідроксильних груп дозволяє використовувати їх як багатофункціональні структуруючі агенти полімерних композиційних систем [8, 9].

У роботі вивчена можливість хімічної модифікації епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи 18-Краун-6 +  $\text{ZnCl}_2$  та застосування таких сполук як активних додатків в епокси-олігоестерних композиціях. Вибір 18-Краун-6 як кокаталізатора реакції зумовлений тим, що він є доступним і широко використовується в органічному синтезі [10]. Це стосується також і хлориду цинку [10].

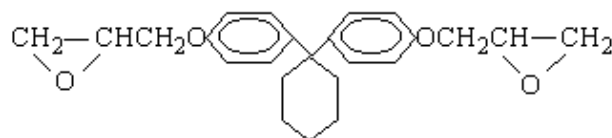
В якості вихідних були використані: діанова епоксидна смола ЕД-20 ( $n=0-1$ ) з молекулярною масою ( $M_n$ ) 350 і епоксидним числом (е.ч.) 19,8 %:



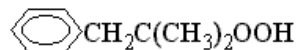
полігліциділфенолформальдегідна смола  
(ПГФФС) ( $n=1-2$ ) з  $M_n = 370$ , е.ч. 28.4 %:



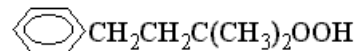
1-[4,4'-(2,3-епоксипропокс)феніл]циклогексан  
(ДЕПФЦ) з  $M_n = 380$  і є.ч. 24.7 %:



Гідропероксид трет-бутилу (ГПТБ) з концентрацією основного продукту 86 % і гідро-пероксид ізопропілбензолу (ГППБ) (98.8 %-й) синтезували за методиками, описаними в ро-боті [11]. 1,1-Диметил-2-фенілетилгідропероксид (ДМФЕГП) 



а також 1,1-диметил-3-фенілпропілгідропероксид (ДМФППГП) 



синтезовані на кафедрі органічної хімії НУ  
"Львівська політехніка".

18-Краун-6 і  $\text{ZnCl}_2$  використовували марки ч.д.а. і х.ч. відповідно, бензойну та оцтову

кислоти, а також метанол — марки х.ч., 2-пропанол, ацетон, діоксан — ч.д.а.

При створенні епокси-олігоестерних композицій, крім промислової епоксидної смоли ЕД-20, характеристика якої подана вище, використовували нафтополімерну смолу з епоксидними групами (НПСЕ), отриману за методом роботи [12], а також промисловий олігоестеракрилат ТГМ-3. Для НПСЕ знайдено:  $M_n=5050$ , е.ч. 0.5 % та бромне число 14.0 г  $Br_2/100$  г продукту. ТГМ-3 характеризувався молекулярною масою 280.

Хімічну модифікацію епоксидних смол гідропероксидами вивчали в тришийковому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотним холодильником і термометром. У колбу поміщали розчин епоксидної смоли і гідропероксид у різних молярних співвідношеннях. Реакційну суміш термостатували до потрібної температури (313, 328 або 333 К) і при неперервному перемішуванні додавали водні розчини кокаталізаторів. Контроль за перебігом реакції здійснювали за зміною концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі за формулою:

$$C = \frac{[V_x - (V_p - V_{кат})] \cdot N \cdot K}{V} \text{ (моль/л) ,}$$

де  $V_x$  — кількість розчину лугу, що витрачається на титрування "холостої" проби, мл;  $V_p$  — "робочої" проби, мл;  $V_{кат}$  — на нейтралізацію кокаталізатора, мл;  $N$  — нормальність розчину лугу (0.1 н.);  $K$  — поправочний коефіцієнт до 0.1 н. розчину лугу;  $V$  — об'єм відібраної для аналізу проби, мл.

Вивчено вплив співвідношення вихідних реагентів, кількості і співвідношення кокаталізаторів, природи розчинника, а також температури на швидкість перебігу реакції між гідропероксидами та епоксидними смолами.

Деякі результати досліджень подано на рис. 1—3 і в табл. 1.

З табл. 1 видно, що процес модифікації епоксидної смоли ЕД-20 гідропероксидом трет-бутилу можна проводити з використанням як кокаталізатора 18-Краун-6 або  $ZnCl_2$ . Водночас з цієї ж таблиці маємо, що швидкість реакції

при застосуванні 18-Краун-6 є більшою, порівняно з реакцією, в якій кокаталізатором є хлорид цинку. Застосування як кокаталітичної системи суміші, що складається з 18-Краун-6 і  $ZnCl_2$ , сприяє значному підвищенню швидкості реакції (табл. 1). Причому найбільш оптимальним є співвідношення, в якому на 1 моль 18-Краун-6 використано 3 моль хлориду цинку і відповідно 6.7 % мол. етеру та 20.0 % мол.  $ZnCl_2$  на г-екв

Т а б л и ц я 1

Ефективні константи швидкості реакції між епоксидними смолами та гідропероксидами

| Епоксидна смола | Кількість, % мол./ (г-екв) епоксидної групи смоли |              |                   | Розчинник  | $K_{\text{еф}} \cdot 10^4$ , л/(моль·с) |
|-----------------|---------------------------------------------------|--------------|-------------------|------------|-----------------------------------------|
|                 | гідропероксиду                                    | каталізатора |                   |            |                                         |
|                 |                                                   | 18-Краун-6   | ZnCl <sub>2</sub> |            |                                         |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | 5.0          | —                 | 2-Пропанол | Реакція не відбувається                 |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | 10.0         | —                 | "          | 1.76                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | 20.0         | —                 | "          | 2.47                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | 30.0         | —                 | "          | 4.42                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | 40.0         | —                 | "          | 5.78                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | —            | 10.0              | "          | 1.90                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | —            | 20.0              | "          | 5.78                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | —            | 30.0              | "          | 3.18                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | —            | 40.0              | "          | 3.20                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | —            | 60.0              | "          | 3.48                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | 10.0         | 20.0              | "          | 6.08                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | 6.7          | 20.0              | "          | 7.10                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | 5.0          | 20.0              | "          | 1.63                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | 4.0          | 20.0              | "          | 1.25                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | 6.7          | 20.0              | "          | 2.79                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | 6.7          | 20.0              | "          | 2.85                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | 6.7          | 20.0              | "          | 5.20                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | 6.7          | 20.0              | "          | 4.10                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | 6.7          | 20.0              | Ацетон     | 4.55                                    |
| ЕД-20           | ГПТБ, 3                                           | 6.7          | 20.0              | Діоксан    | 5.15                                    |
| ЕД-20           | ГППБ, 3                                           | 6.7          | 20.0              | 2-Пропанол | 3.41                                    |
| ЕД-20           | ДМФЕГП, 1                                         | 6.7          | 20.0              | "          | 2.10                                    |
| ЕД-20           | ДМФПГП, 1                                         | 6.7          | 20.0              | "          | 1.80                                    |
| ПГФФС           | ГПТБ, 3                                           | 6.7          | 20.0              | Ацетон     | 2.50                                    |
| ДЕПФЦ           | ГПТБ, 3                                           | 6.7          | 20.0              | "          | 3.80                                    |

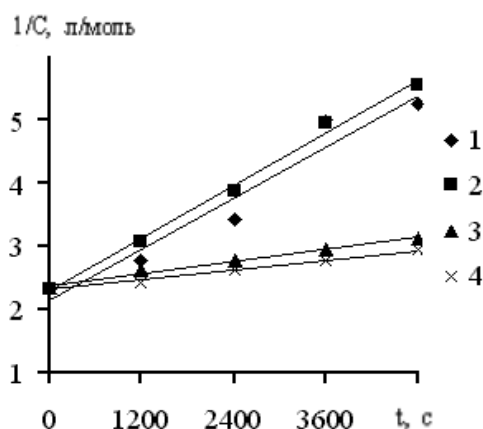


Рис. 1. Кінетичні анаморфози для реакції взаємодії епоксидної смоли ЕД-20 з ГПТБ при 323 К у середовищі 2-пропанолу при кількості  $\text{ZnCl}_2$  20.0 % мол./г-екв) і 18-Краун-6 10.0 (1), 6.7 (2), 5.0 (3), 4.0 % мол./г-екв) епоксидної групи (4).

епоксидної групи смоли ЕД-20 (рис. 1, табл. 1). Збільшення або зменшення мольного співвідношення кокаталізаторів приводить до зменшення швидкості цієї реакції. До зменшення швидкості реакції приводить також використання як реакційного середовища замість 2-пропанолу ацетону або діоксану. Неполарні розчинники, наприклад толуол або хлороформ, не можуть бути застосовані у цьому випадку, внаслідок складності проведення кінетичних досліджень (гетерофазна система).

При використанні гідропероксидів ГПТБ, ГПІПБ, ДМФЕГП або ДМФПГП встановлено (табл. 1), що швидкість реакції хімічної модифікації епоксидної смоли ЕД-20 в присутності каталітичної системи 18-Краун-6 +  $\text{ZnCl}_2$  зменшується. Причому серед ароматичних гідропероксидів ефективні константи зменшуються в ряду ГПІПБ < ДМФЕГП < ДМФПГП, тобто чим далі віддалена гідропероксидна група від ароматичного кільця, тим менша швидкість цієї реакції (табл. 1).

На перебіг реакції між епоксидною смолою і гідропероксидом впливає також природа вихідної смоли (рис. 2, табл. 1): найбільше значення ефективної константи швидкості спостерігається у випадку використання ЕД-20 і зменшується при застосуванні ДЕПФЦ і ПГФФС.

Для з'ясування реакційної здатності гідропероксидної групи в гідропероксидах по відношенню до епоксидної групи смоли була вивчена реакція епоксидної смоли ЕД-20 з іншими сполуками, що містять рухомий атом водню.

Як показали результати досліджень (рис. 3), найбільша швидкість реакції за вибраних вище умов спостерігається при застосуванні модифікатора ГПТБ. Оцтова кислота і метанол виявляють однакову реакційну здатність, в той час як при застосуванні бензойної кислоти у присутності запропонованої каталітичної системи реакція не відбувається (рис. 3). Це дозволяє стверджувати, що каталітична система, що складається з 18-Краун-6 +  $\text{ZnCl}_2$ , може бути використана для хімічної модифікації епоксидних смол гідропероксидами.

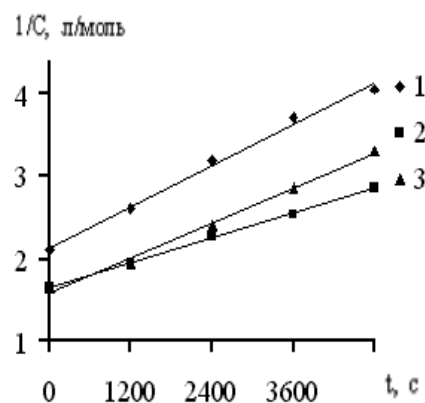


Рис. 2. Кінетичні анаморфози для реакції взаємодії епоксидної смоли ЕД-20 (1), ПГФФС (2) і ДЕПФЦП (3) з ГПТБ при 323 К у середовищі ацетону при кількості 18-Краун-6 6.7 % мол. та  $\text{ZnCl}_2$  20.0 % мол./г-екв) епоксидної групи та співвідношенні ГПТБ : епоксидна група, рівному 3:1 % мол./г-екв).

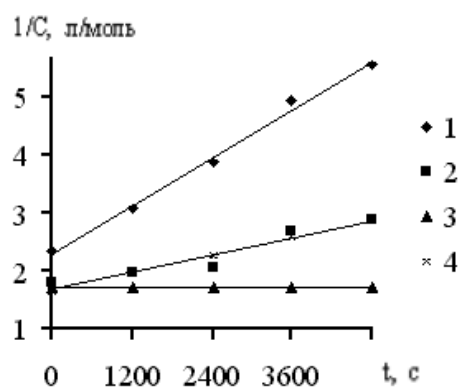


Рис. 3. Кінетичні анаморфози для реакції взаємодії епоксидної смоли ЕД-20 з ГПТБ (1), оцтовою (2) і бензойною (3) кислотами та метанолом (4) при 323 К у середовищі 2-пропанолу при кількості 18-Краун-6 6.7 % мол. і  $\text{ZnCl}_2$  20.0 % мол./г-екв) епоксидної групи та співвідношенні ГПТБ, оцтова і бензойна кислота та метанол : епоксидна група, рівному 3:1 мол./г-екв).

Т а б л и ц я 2

## Характеристика модифікованих епоксидних смол

| Вихідні речовини   |                    | Модифіко-<br>вана<br>епоксидна<br>смола | $M_n$ | [O] <sub>акт</sub> | Е.ч. |
|--------------------|--------------------|-----------------------------------------|-------|--------------------|------|
| Епоксидна<br>смола | Гідро-<br>пероксид |                                         |       | %                  |      |
| ЕД-20              | ГПТБ               | ЕСМ-I                                   | 460   | 1.4                | 9.5  |
| ЕД-20              | ГППБ               | ЕСМ-II                                  | 510   | 1.6                | 9.0  |
| ЕД-20              | ДМФЕГП             | ЕСМ-III                                 | 520   | 1.6                | 6.9  |
| ЕД-20              | ДМФПГП             | ЕСМ-IV                                  | 540   | 2.5                | 7.6  |
| ПГФФС              | ГПТБ               | ЕСМ-V                                   | 680   | 1.6                | 1.4  |
| ДЕПФЦ              | ГПТБ               | ЕСМ-VI                                  | 490   | 1.2                | 11.8 |

П р и м і т к а. Температура синтезу 323 К, тривалість — 14 год.

Синтезовані в присутності 18-Краун-6 + ZnCl<sub>2</sub> модифіковані епоксидні смоли (ЕСМ) — це в'язкі світло-жовті продукти, характеристики яких подані у табл. 2. Смоли ЕСМ-I—ЕСМ-VI розчинні в органічних розчинниках і стабільні при зберіганні. Структура синтезованих продуктів підтверджена хімічними методами дослідження та ІЧ-спектроскопією (рис. 4).

В ІЧ-спектрах присутність пероксидних груп у модифікованих епоксидних смолах доведена слабкими валентними коливаннями —О—О— зв'язку при 765—760 см<sup>-1</sup>, епоксидної групи — при 916—910, гідроксильної — при 3432—3430 см<sup>-1</sup>.

Молекули ЕСМ містять, крім епоксидних груп, лабільні пероксидні групи, які здатні при нагріванні (вище 373 К) розкладатися з утво-

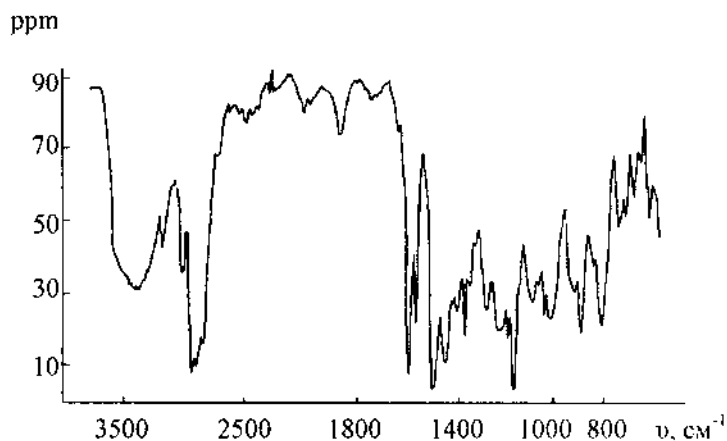
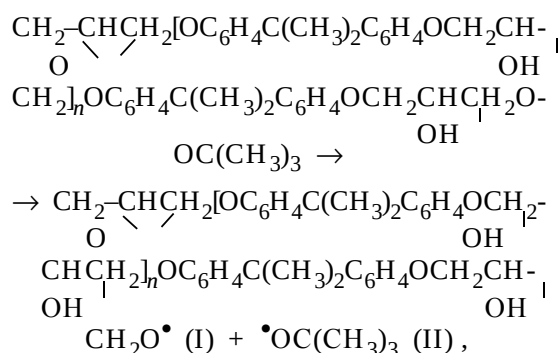


Рис. 4. ІЧ-спектр модифікованої смоли ЕД-20 (МЕС-I).

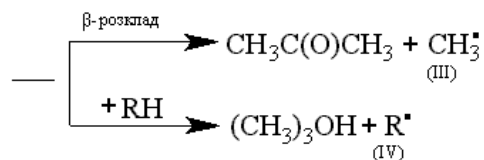
ренням вільних радикалів.

Розклад —О—О— груп в молекулі ЕСМ-I можна подати таким чином:



де  $n = 0-1$ .

Радикал (II) у відповідності до даних роботи [11] може перетворюватись за рівнянням:



Радикали I—IV можуть викликати полімеризацію сполук, що містять ненасичений подвійний зв'язок.

У випадку, коли процесу розкладу —О—О— зв'язку в ЕСМ-I буде передувати реакція, яка дозволить за рахунок епоксидної групи смоли зв'язати молекулу ЕСМ-I з іншим полімером, розклад пероксидної групи буде відбуватися вже на частково зшитій структурі.

Структурування епокси-олігоестерних композицій на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 (70 м.ч.), нафтополімерної смоли з епоксидними групами (НПСЕ) (5 м.ч.) та олігоестеракрилату ТГМ-3 (20 м.ч.) вивчалось за участю смоли ЕСМ-I в кількості 25 м.ч. (композиція I). Затвердником цієї композиції слугував поліетиленполіамін (ПЕПА) в кількості 14 м.ч. Для порівняння вивчалися суміші, що не містили ЕСМ-I (композиція II). Склад композиції II в цьому випадку був наступний: смола ЕД-20 — 95, НПСЕ — 5, ТГМ-3 — 20 та ПЕПА — 14 м.ч. Структурування сумішей проводили ступінчасто. Спочатку при кімнатній температурі впродовж 24 год, а потім — при нагріванні (383, 403 або 423 К) протягом 15, 30, 45, 60 хв (табл. 3).

Т а б л и ц я 3

Залежність вмісту гель-фракції і твердості плівок композиції від складу суміші, часу та температури структурування

| Композиція | Показник | Структурування 24 год при кімнатній температурі | T, К | Значення показника за час структурування при нагріванні, хв |      |      |      |
|------------|----------|-------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------|------|------|------|
|            |          |                                                 |      | 15                                                          | 30   | 45   | 60   |
| I          | G        | 71.8                                            | 383  | 76.6                                                        | 78.9 | 80.1 | 81.8 |
|            | T        | 0.08                                            |      | 0.26                                                        | 0.33 | 0.56 | 0.58 |
| II         | G        | 75.8                                            | 383  | 84.5                                                        | 84.9 | 85.2 | 85.7 |
|            | T        | 0.08                                            |      | 0.49                                                        | 0.63 | 0.64 | 0.70 |
| I          | G        | 71.2                                            | 403  | 81.1                                                        | 82.9 | 84.9 | 86.8 |
|            | T        | 0.08                                            |      | 0.55                                                        | 0.66 | 0.71 | 0.75 |
| II         | G        | 76.0                                            | 403  | 83.8                                                        | 84.6 | 85.0 | 85.3 |
|            | T        | 0.09                                            |      | 0.48                                                        | 0.62 | 0.67 | 0.69 |
| I          | G        | 71.4                                            | 423  | 85.3                                                        | 88.8 | 91.2 | 94.2 |
|            | T        | 0.08                                            |      | 0.56                                                        | 0.75 | 0.78 | 0.88 |
| II         | G        | 75.7                                            | 423  | 84.2                                                        | 84.9 | 85.2 | 85.3 |
|            | T        | 0.09                                            |      | 0.48                                                        | 0.62 | 0.70 | 0.78 |

П р и м і т к и. Композиція I містить 25 м.ч. ЕСМ-I; композиція II — не містить ЕСМ-I; G — гель-фракція, %; T — твердість плівок за маятниковим приладом М-3, відн. од.; гель-фракція визначена шляхом екстракції подрібнених зразків в апараті Сокслета ацетоном впродовж 12 год.

Наведені в табл. 3 дані свідчать про те, що введення у композицію на основі ЕД-20, НПСЕ та ТГМ-3 смоли ЕСМ-I дозволяє підвищувати як твердість плівок, так і вміст нерозчинних продуктів. Це досягається завдяки тому, що молекули олігоестеракрилату ТГМ-3 прищеплюються при нагріванні до частково зшитих за допомогою ПЕПА при кімнатній температурі молекул смол ЕД-20, НПСЕ і ЕСМ-I. Роль структуруючого агента при нагріванні виконує з'єднаний з молекулами ЕД-20 і НПСЕ фрагмент молекули ЕСМ-I, який утворює вільні радикали, здатні ініціювати тривимірну кополімеризацію молекул ТГМ-3 із зшитими молекулами ЕД-20 і НПСЕ. Причому найбільш інтенсивний розклад пероксидних груп спостерігається при 403 К і вище, на що вказує значне збільшення гель-фракції і твердості отриманих плівок.

РЕЗЮМЕ. С использованием различных по природе эпоксидных смол изучена реакция химической

модификации их гидропероксидами алифатического и ароматического рядов в присутствии каталитической системы, которая состоит из 18-Краун-6 +  $\text{ZnCl}_2$ . Определена константа скорости реакции и синтезированы пероксидные производные эпоксидной смолы ЭД-20, полиглицидилфенолформальдегидной смолы и 1-[4,4'-(2,3-эпоксипропокси)фенил]-циклогексана. Структура синтезированных смол подтверждена химическими и ИК-спектральными методами исследования. Показана возможность применения синтезированных продуктов как активных добавок к эпокси-олигоэстерным композициям.

SUMMARY. The reaction of chemical modification of different by nature epoxy resins by the hydroperoxides of aliphatic and aromatic types has been studied in the presence of catalytic system consisting of 18-Crown-6 +  $\text{ZnCl}_2$ . The rate constants have been determined and peroxy derivatives of the ED-20 resin, PG and DEG have been synthesized. The structures of synthesized resins have been proved by chemical and IR-spectral methods. The possibility of synthesized product application as active additive for epoxy-oligoesteric composition has been shown.

1. Братичак М.М., Братичак Мих.Мих. Пероксидні похідні епоксидних смол.

- Львів: Вид-во НУ "Львівська політехніка", 2003.
- Bratychak M., Brostow W. // Polymer Engineering and Science. -1999. -**39**, № 8. -Р. 1541—1549.
  - Братичак М.Н., Медведевских Ю.Г., Кучер Р.В. // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 8. -С. 878—882.
  - Bratychak M., Bratychak M. (junior), Brostow W., Shyshchak O. // Materials Research Innovations. -2002. -**6**, № 1. -Р. 24—30.
  - Братичак М.Н., Медведевских Ю.Г., Бычков В.А., Пучин В.А. // Укр. хим. журн. -1988. -**54**, № 2. -С. 211—215.
  - Bazylyak L., Bratychak M., Brostow W. // Materials Research Innovations. -1999. -**3**, № 3. -Р. 132—137.
  - Базиляк Л.І., Медведевських Ю.Г., Братичак М.М. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 11. -С. 58—63.
  - Братичак Мих.Мих., Бростов В.К., Братичак М.М. // Доп. НАН України. -2001. -№ 1. -С. 148—150.
  - Bratychak M., Bazylyak L., Bratychak M. (junior), Duchacek V. // Plasty a caucuk. -2001. -**38**, № 6. -Р. 164—166.
  - Яновская Л.А., Юфим С.С. Органический синтез в двухфазных системах. -М.: Химия, 1982.
  - Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. -М.: Химия, 1979.
  - Братичак М.М., Гагін М.Б., Братичак Мих.Мих., Гринишин О.Б. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 1. -С. 60—63.

**ВПЛИВ СТУПЕНЯ НАПОВНЕННЯ НА АДГЕЗІЮ ПОЛІУРЕТАНОВИХ ПОКРИТТІВ**

З використанням реологічного та ІЧ-спектроскопічного методів досліджені залежності процесів уретанотворення і адгезії покриттів від адсорбційних взаємодій у наповненій системі. Одержані нові закономірності по впливу ступеня наповнення на механізм і швидкість формування поліуретанів, а також на їх структуру і кінцеві властивості. Встановлено, що промотором адгезії у поліуретанових системах, наповнених діоксидом титану, є гетерогенна природа сітки.

Фундаментальні дослідження, виконані Ю.С. Ліпатовим із співробітниками [1], показали, що адсорбційна взаємодія є основним процесом, який визначає механізм тверднення, структуру і найважливіші фізико-механічні та механічні властивості композиційних матеріалів.

У роботі узагальнені результати досліджень щодо впливу адсорбційних взаємодій на процес уретанотворення і адгезійну міцність захисних покриттів.

За об'єкти досліджень обрано найтипівіші поліуретанові (ПУ) плівко-утворюючі системи на основі біфункціонального простого (ПО) і складного (СО) олігоефірів та полізоціаната ароматичної будови, при цьому формування ПУ проходило в присутності діоксиду титану. Пігмент вводили в олігоефірну частину системи, створюючи, таким чином, умови переважної адсорбції гідроксильного компонента на поверхні наповнювача. Об'ємну концентрацію  $\text{TiO}_2$  змінювали в межах від 0 до 37 %. Товщину адсорбційного шару на пігменті розраховували по методиці, описаній в роботі [2], найменше значення в'язкості ( $\eta$ ) наповненої системи для розрахунку товщини адсорбційного шару  $\delta$  визначене екстраполяцією залежності  $\lg \eta$  від  $1/\tau$  при  $\tau \rightarrow \infty$ . Радіус частки  $\text{TiO}_2$  приймали рівним 0.09 мкм [3]. В'язкість розчинів і суспензій вимірювали на віскозиметрі Reotest-2 при температурі  $20.0 \pm 0.1$  °C. В одержану суспензію додавали полізоціанат, при цьому співвідношення  $\text{NCO}/\text{OH} = 1.3$ , концентрація розчинів плівкоутворюючих у бутілацетаті становила 80 % мас.. Кінетику реакції контролювали за витратами ізоціанатних груп хімічним та ІЧ-спектральним методами. Характер взаємодії вихідних олігомерів і продуктів їх реакції з твердою поверхнею встановлювали за ІЧ-спектрами зразків наповнювача, відібраного із суспензії і реакційної маси при різних глибинах перетворення. В останньому випадку реакцію припиняли додаванням в

систему дибутиламін, відокремлювали наповнювач, ретельно відмивали від продуктів реакції і висушували.

Про природу взаємодії олігоефіра з поверхнею пігменту робили висновки за даними ІЧ-спектрального та елементорганічного аналізів пігментів, відібраних із суспензій і відмитих в апараті Сокслета ацетоном. Після такої обробки на поверхні  $\text{TiO}_2$  були відсутні атоми С і Н, а ІЧ-спектр пігменту не містив ніяких смуг, притаманних вихідному олігоефірові. Це свідчить про відсутність хімічної взаємодії між олігоефіром і поверхнею  $\text{TiO}_2$  та вказує на фізичну адсорбцію олігоефірів, яка має зворотний характер.

Реологічна поведінка досліджуваних суспензій, наповнених однаковим пігментом, імовірно, залежить від характеру адсорбційної взаємодії, обумовленої хімічною будовою і структурою дисперсійних середовищ. В цьому плані цікаво порівняти реологічні криві течії досліджуваних систем олігоефір— $\text{TiO}_2$ .

На рис. 1 представлені реологічні криві течії наповнених систем у вигляді подвійних логарифмічних залежностей швидкості зсуву ( $\dot{\gamma}$ ) від напруги зсуву ( $\tau$ ) для розчинів олігоефірів у *m*-ксилолі в діапазоні швидкостей  $0.7\text{—}1312\text{ с}^{-1}$ . Як свідчить рис. 1, розчини олігоефірів при відсутності  $\text{TiO}_2$  поведуть себе як ньютонівські рідини (криві 1, 2), крива течії описується ступеневим законом Оствальда–Рейнера [4] з індексом течії  $n=1$ . Аналогічна поведінка суспензій (криві 4, 6, 8), які являють собою вільно-дисперсні системи та в яких відсутні взаємодії між частками дисперсної фази і дисперсійного середовища, а процес течії визначається властивостями дисперсійного середовища. Збільшення вмісту пігменту викликає створення просторової структури коагуляційного типу (криві 5, 7, 9—11), яка в залежності від природи олігоефіру починає проявлятися при різній концентрації адсорбенту. Відхилення від ньютонівського режи-



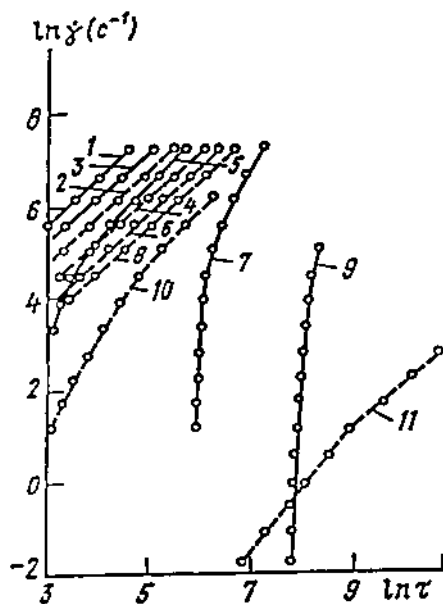


Рис. 1. Реологічні криві 40 %-х розчинів ПО (1) і СО (2) та пігментних суспензій при  $\phi$   $TiO_2$ , %: ПО — 5.3 (3), 12 (5), 18 (7), 26 (9); СО — 6 (4), 12 (6), 18 (8), 23 (10), 37 % (11).

му течії в системі ПО— $TiO_2$  виявляється вже при значенні  $\phi > 5$  %. На всій дослідженій ділянці концентрацій  $TiO_2$  реалізується перехід від ньютонівських рідин ( $n=1$ ) при  $\phi > 5$  % до твердоподібних маломіцних тиксотропних структур з  $n < 1$  при  $5 < \phi < 18$  % і міцних твердоподібних структур при  $\phi > 18$  %. На створення твердоподібних структурованих систем вказує виникнення умовної межі течії ( $\tau_{кр}$ ).

Навпаки, введення діоксиду титану в розчини СО спричиняє незначне структурування системи. Як свідчить рис. 1 (криві 4, 6, 8), до найвищого ступеня наповнення процес течії є ньютонівським. Лише починаючи з 23 %-го вмісту  $TiO_2$  система при низьких швидкостях зсуву стає рідиноподібною з  $n < 1$  і межею течії  $n=0$ . Підвищення концентрації пігменту до 37 % не сприяє переходові системи у твердоподібну. В цьому випадку тиксотропна структура ( $n < 1$ ) з ростом  $\dot{\gamma}$  змінюється і переходить у дилатантну з  $n > 1$  (крива 11). З рис. 1 видно, що в системі  $TiO_2$  відсутня псевдопластична течія у всьому дослідженому інтервалі концентрацій пігменту, що свідчить про стабільність суспензії і слабкий процес флокування.

Для з'ясування характеру взаємодії досліджуваних олігоєфірів з поверхнею  $TiO_2$  представляє інтерес залежність товщини адсорбційних

шарів від  $\phi$  (рис. 2). Зміна цієї залежності визначається природою досліджених розчинів олігоєфірів. Так, для системи ПО— $TiO_2$  (крива 1) ця залежність має стрибкоподібний характер з точкою перегину в області значень  $\phi = 5$  %. Точка перегину є межею, яка відокремлює ньютонівську рідину від структурованої твердоподібної системи. До цієї точки система характеризується ньютонівською течією. Великі товщини адсорбційної оболонки обумовлені переходом на поверхню адсорбента агрегатів молекул олігоєфіра, які присутні у концентрованому розчині. Утворений при цьому "поліагрегативний" адсорбційний шар не міцний, оскільки товщина його різко зменшується від 660 Å до постійних значень 110 Å у вузькому інтервалі концентрацій твердої фази (0—5 %). Після згину товщина адсорбційного шару (110 Å) в діапазоні 5—20 % практично не змінюється, що свідчить про його міцність. В цьому випадку система проявляє псевдопластичну течію, що свідчить про флокульовану структуру. Постійному значенню її відповідає виникнення на кривих течії межі текучості, значення якої зростає із збільшенням ступеня наповнення (рис. 1, криві 5, 7, 9). Це пов'язано з тим, що шари олігоєфіру, які адсорбовані на пігменті з розчину, створюють між цими частками структурну сітку за механізмом посилюючих зв'язків, що збільшуються з ростом  $\phi$ .

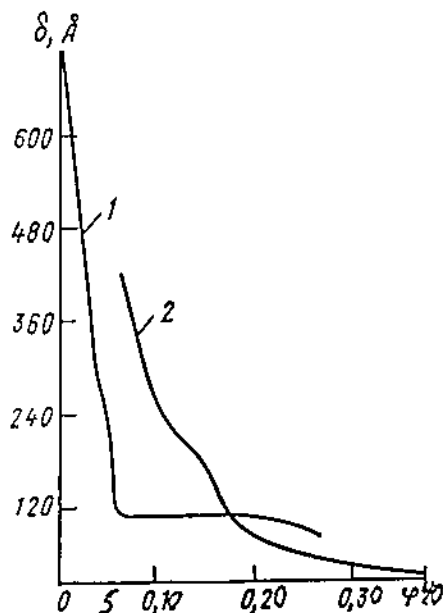


Рис. 2. Залежність товщини адсорбційного шару  $\delta$  від об'ємної частки  $TiO_2$  ( $\phi$ ) в розчинах ПО (1) та СО (2).

Тоді як в системі  $\text{CO—TiO}_2$  товщина адсорбційного шару з ростом монотонно зменшується, область переходу ньютонівської рідини у неньютонівську при  $18 < \varphi < 25\%$  має розмиті межі (рис. 2, крива 2). Цей перехід відбувається при більш високому ступені наповнення. Неньютонівська система характеризується більш слабкою рідиноподібною структурою (рис. 1, криві 10, 11). Перші ознаки цієї структури виявляються лише при  $\varphi > 18\%$  та  $\delta > 75 \text{ \AA}$  і посилюються при досягненні постійних значень  $\delta$  в межах, які реалізуються лише при  $\varphi > 23\%$ . Постійні значення  $\delta$  відповідають товщині мономолекулярного шару олігоєфіру і невеликих його агрегатів. В системі відсутня псевдопластична течія на всьому досліджуваному інтервалі концентрацій пігменту, що свідчить про стабільність суспензії і малоінтенсивні процеси флокування.

Таким чином, як свідчать проведені реологічні дослідження, у високо-концентрованому розчині олігомери олігоєфірів знаходяться у вигляді агрегатів. У таких агрегатах реакційно-здатні групи перебувають у блокованому стані. Введення пігментів порушує стійкість асоціатів, звільнює ОН-групи, які спроможні брати участь у реакції уретанотворення. Про руйнування агрегатів олігоєфірів свідчить зменшення значень товщини адсорбційних шарів з ростом  $\varphi$ . Дію твердої поверхні в цьому випадку можна порівняти з впливом хорошого розчинника, але ступінь руйнування агрегатів олігоєфірів пігментом залежить від їх природи. Так, молекули  $\text{CO}$  менш асоційовані, процес флокування малоінтенсивний, тому агрегати  $\text{CO}$  під дією  $\text{TiO}_2$  руйнуються повністю до розмірів практично індивідуальних молекул. Навпаки, введення пігменту у розчин  $\text{PO}$  викликає створення структури коагуляційного типу, і збільшення  $\text{TiO}_2$  не сприяє повному руйнуванню агрегатів молекул  $\text{PO}$ , про що свідчить високе значення  $\varphi$ , а також наявність заблокованих ОН груп в отверділому  $\text{ПУ}$  [5].

Проведені нами спектральні дослідження показали [5], що важливим моментом, який визначає процес формування  $\text{ПУ}$ , є характер взаємодії олігоєфіру з пігментами. При відсутності хімічного зв'язку між ними більш полярна зростаюча молекула  $\text{ПУ}$  витісняє олігоєфір і зв'язується з пігментом безпосередньо за рахунок взаємодії  $\text{NCO}$ -груп з гідроксильним покриттям поверхні. Отже, в усіх випадках  $\text{ПУ}$  формується за участю твердої поверхні, при цьому частина поліізоціанату витрачається на

реакцію з активними центрами пігменту.

На рис. 3, як приклад, наведена залежність швидкості процесу і адгезійної міцності покриттів від об'ємної частки пігменту в системі  $\text{CO—TiO}_2$ —поліізоціанат. Спостережуване зменшення  $\delta$  із збільшенням  $\varphi$  полегшує дифузію поліізоціанату до поверхні пігменту. При цьому частка реакцій, які відбуваються в зоні твердої поверхні, зростає, що сприяє збільшенню швидкості процесу, кількості поліуретану, хімічно зв'язаного з поверхнею  $\text{TiO}_2$ , та кількості полярних груп. Цим можна пояснити аналогічний немонотонний характер залежностей швидкості процесу уретанотворення і адгезійної міцності покриттів від об'ємної частки пігментів (рис. 3, крива 2).

Як видно з рис. 3, залежність адгезійної міцності покриттів від  $\varphi$  характеризується мінімальними значеннями в області  $1\%$  і  $11\text{—}13\%$  та максимальними — в області  $4\text{—}6\%$  і вище —  $14\%$ . При низьких концентраціях пігменту ( $< 1\%$ ), по мірі протікання реакції з висококонцентрованих розчинів плівкоутворювачів, на поверхні пігменту адсорбуються товсті шари ( $\delta \approx 640 \text{ \AA}$ ), які складаються з агрегатів молекул, що формують структуру в розчині [6]. Дія силового поля наповнювача ще недостатня, щоб зруйнувати ці агрегати, тому процес реалізується, як і в ненаповненій системі, але з незначним обмеженням рухливості реагуючих молекул. Це обумовлює деяке зменшення швидкості реакції тверднення, кількість полімеру і відповідно кіль-

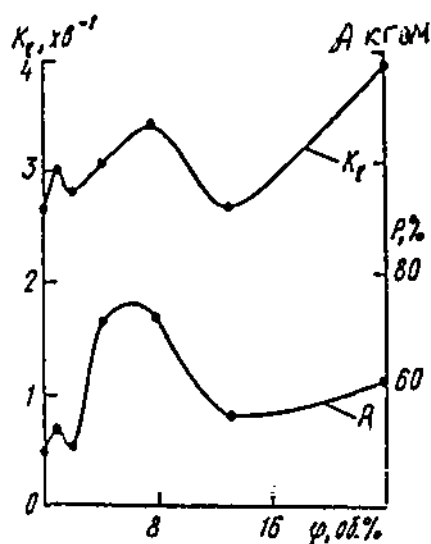


Рис. 3. Залежність зміни конверсії  $\text{NCO}$ -груп ( $K_p$ ) і адгезійної міцності ( $A$ ) від концентрації  $\text{TiO}_2$  ( $\varphi$ ) в системі  $\text{CO—ПУ}$ .

кість полярних груп. Внаслідок цього адгезійна міцність наповнених покриттів, у порівнянні з лаковими, зменшується.

При подальшому підвищенні концентрації пігменту в інтервалі 4—8 % починає виявлятися його роль як учасника процесу формування поліуретану [7]. Спостережуване зменшення товщини адсорбційного шару олігоєфіру від 640 до 300 Å полегшує дифузію поліізоціанату до поверхні пігменту. Завдяки цьому в реакції уретанотворення беруть участь також ОН-групи  $\text{TiO}_2$ . Істинне співвідношення  $\text{NCO}/\text{OH}$  із заданого [1], очевидно, наближається до еквімолярного [8]. Це приводить до зростання швидкості реакції і, відповідно, адгезійної міцності покриття. Остання сягає свого максимального значення  $2.7 \text{ кг/см}^2$ .

В області 8—14 % наповнення товщина адсорбційного шару олігоєфіру в суспензії зменшується від 330 до 180 Å. Це, в свою чергу, в реакційній системі полегшує витіснення олігоєфіру з поверхні пігменту більш полярною зростаючою молекулою поліуретану. За рахунок взаємодії  $\text{NCO}$ -груп цієї молекули з ОН-групами поверхні  $\text{TiO}_2$  товщина адсорбційного шару в реакційній системі зростає. Таким чином, посилюється об'ємна концентрація дисперсної фази, про що свідчить збільшення в'язкості [9], що уповільнює реакцію ізоціанатного поліприєднання і знижує адгезію.

В діапазоні 14—20 % наповнення товщина олігоєфірного шару на поверхні  $\text{TiO}_2$  досягає 50—60 Å, яка відповідає товщині мономолекулярного шару олігоєфіру і невеликих його агрегатів, що формують структуру в розчині [6]. Таким чином, наповнювач повністю руйнує агрегати олігоєфіру, вивільнивши всі його функціональні групи; малі товщини олігоєфіру на поверхні  $\text{TiO}_2$  не заважають взаємодії ОН-груп пігменту з  $\text{NCO}$ -групами молекули поліуретану. В результаті є помітною тенденція до прискорення швидкості процесу і закономірно підвищується адгезійна міцність покриття.

Характер зміни швидкості процесу і адгезійної міцності поліуретанових покриттів від ф в системі  $\text{PO—TiO}_2$ —поліізоціанат аналогічні, але значення цих параметрів значно нижчі, ніж у системі  $\text{CO—TiO}_2$ —поліізоціанат. Розрахунок кінетичних параметрів показав, що в концентрованих розчинах реакційноздатної лакової системи  $\text{PO—поліізоціанат}$  процес описується рівнянням першого порядку від початкових до вищих конверсій  $\text{NCO}$ -груп [10], тобто

вже на початкових стадіях система гетерогенна, і швидкість процесу визначається не реакційною здатністю вихідних компонентів, а швидкістю дифузії. Створення гетерогенної структури у вихідній системі в значній мірі обумовлено присутністю асоціатів у  $\text{PO}$ . Реакційноздатні групи в цих асоціатах не всі взаємодіють з  $\text{NCO}$ -групами і присутні в отвердненому поліуретані, про що свідчать смуги з максимумами при  $3580 \text{ см}^{-1}$  в ІЧ-спектрі поліуретану [5]. Виключення із зони реакції частки ОН-груп  $\text{PO}$  приводить до розбалансу  $\text{NCO}/\text{OH}$  в бік збільшення концентрації  $\text{NCO}$ -груп. Присутність пігменту частково розблоковує молекули  $\text{PO}$ , про що свідчить велика товщина адсорбційного шару (110 Å), яка визначає структурування системи. Участь пігменту в реакції з  $\text{NCO}$ -групами прискорює процес в 2—3 рази, симбатно зростає і кількість поліуретану, що обумовлює підвищення адгезії в порівнянні з ненаповненою системою. Разом з тим значення адгезії поліуретану, одержаного із системи  $\text{PO}$ , є нижчим, ніж із системи на основі складного олігоєфіру.

Таким чином, промотором адгезії в поліуретановій системі, наповненій діоксидом титану, є гетерогенна природа сітки. При цьому необхідною умовою збільшення адгезійної міцності є здатність вихідних олігоєфірів і зростаючих ланцюгів полімеру до хемосорбційної дії з поверхнею наповнювача і росту кількості контактів субстрат—полімер. В свою чергу, концентрація уретанових та інших полярних груп визначається в значній мірі, ступенем асоціації вихідних олігоєфірів, можливістю дисоціації їх пігментами, а також структурними особливостями суспензій олігоєфір—наповнювач.

**РЕЗЮМЕ.** С использованием реологического и ИК-спектрального методов исследована зависимость процесса уретанообразования и адгезии покрытий от адсорбционных взаимодействий в наполненной системе. Получены новые закономерности по влиянию степени наполнения на механизм и скорость формирования наполненных полиуретанов, а также на их структуру и конечные свойства. Установлено, что промотором адгезии в полиуретановых системах, наполненных диоксидом титана, является гетерогенная природа сетки.

**SUMMARY.** The dependence of urethane formation and adhesion of coatings from adsorption interactions in filled system have been investigated by methods of rheology and IR-spectroscopy. The novel regularities of influence of filling degree on mechanism and rate of polyurethane formation as well as on their structure and final properties have been obtained. It is established that the heterogeneous

nature of polymer network is an adhesion promoter in polyurethane systems filled with titanium dioxide.

1. *Липатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. -Киев: Наук. думка, 1980.
2. *Липатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. -Киев: Наук. думка, 1977.
3. *Беленький Е.Ф., Рискун И.В.* Химия и технология полимеров. -Л.: Химия, 1974.
4. *Овчинников П.Ф., Круглицкий Н.Н., Михайлов Н.В.* Реология тиксотропных систем. -Киев: Наук. думка, 1972.
5. *Головко Л.И., Румянцев Л.Ю.* // Высокомолекуляр.

соединения. Сер. Б. -1986. -**28**, № 12. -С. 894—897.

6. *Головко Л.И., Румянцев Л.Ю.* // Лакокрасочные материалы и их применение. -1990. -№ 5. -С. 41—45.
7. *Омельченко С.Л., Головко Л.И., Румянцев Л.Ю.* // Вісн. АН УРСР. -1986. -№ 10. -С. 22—30.
8. *Липатова Т.Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. -Киев: Наук. думка, 1974.
9. *Головко Л.И., Румянцев Л.Ю.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1996. -**38**, № 7. -С. 1258—1260.
10. *Головко Л.И., Румянцев Л.Ю., Шилов В.В. и др.* // Там же. Сер. А. -1988. -**30**, № 12. -С. 2572—2577.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ

Надійшла 05.11.2001,  
вдруге — 05.07.2004

УДК 541.64:546.463

**Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, В.І. Висоцька, Ж.-М. Гене, В.Г. Сиромятніков**

## **ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ДОБАВОК ДИМЕТИЛФОРМАМІДУ НА СТАН ІНТЕРМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛІКОМПЛЕКСУ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА ПОЛІАКРИЛАМІДУ**

Методами віскозиметрії та пружного розсіювання світла вивчено вплив температури та добавок ДМФА на стан інтерполімерного комплексу на основі полівінілового спирту та поліакриламід у розчині. Показано, що, найбільш імовірно, після руйнування Н-зв'язків, які стабілізують полікомплекс, у вузькому температурному інтервалі відбувається перехід системи від стану інтраПК до суміші індивідуальних полімерних компонентів у розчині.

В останні роки вивчення процесів комплексоутворення між макромолекулами стає дуже актуальним. По-перше, дослідження полімер-полімерних комплексів (інтерПК) на основі синтетичних полімерів допомагає зрозуміти структуру і функціональні особливості біологічних систем, оскільки процеси комплексоутворення в природних сполуках є досить складними [1, 2]. По-друге, вивчення процесів комплексоутворення — це шлях до створення нових функціональних матеріалів [3]. При комплексоутворенні зменшується рухливість полімерних ланцюгів, що може приводити до утворення супрамолекулярних структур, які забезпечують унікальні властивості полімерних систем, що значно відрізняються за властивостями від індивідуальних компонентів [1, 4].

Особливу увагу привертають інтерПК, утворені Н-зв'язками між макромолекулами елементарної структури. Як показали поперед-

ні дослідження [5], змішування водних розчинів полівінілового спирту (ПВС) та поліакриламід (ПАА) приводить до спонтанного утворення інтерПК компактної структури. Система кооперативних водневих зв'язків між макромолекулами ПВС та ПАА стабілізує структуру даного полікомплексу. Відомо [6], що підвищення температури, а також добавки ДМФА можуть руйнувати Н-зв'язки, отже, як наслідок, приводити до змін в подібних системах. Оскільки полікомплекс на основі ПВС та ПАА є високо-ефективними флокулянтами [7], а інтерПК на основі ПВС застосовуються в медицині [8], тобто використовуються в певних температурних інтервалах, вивчення стану інтерПК ПВС—ПАА під дією факторів, здатних руйнувати Н-зв'язки, представляє не лише науковий, але і практичний інтерес. Метою даної роботи було вивчення впливу температури та ДМФА на поведінку інтерПК ПВС—ПАА у водному розчині.

© Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, В.І. Висоцька, Ж.-М. Гене, В.Г. Сиромятніков, 2005

Для приготування інтерПК використовували ПВС (Aldrich) с  $M_{w\text{ПВС}}=8.9\text{--}9.8\cdot 10^4$  (вміст ацетатних груп 1 %) та ПАА  $M_w=2.7\cdot 10^6$ ,  $M_w/M_n=1.85$  (ступінь гідролізу акриламідних ланок  $\sim 1$  %). Зразок ПАА синтезували за методикою [9] з використанням солі Се (IV) як ініціатора. Молекулярну масу та ступінь полідисперсності ПАА визначали методом гель-проникаючої хроматографії. ІнтерПК ПВС—ПАА готували змішуванням розчинів ПВС та ПАА однакових концентрацій ( $\phi_{\text{хар}}=4$  % мас. ПВС/1 % мас. ПАА).

Віскозиметричні дослідження проводили для розбавлених розчинів при  $T=293\text{--}328 \pm 0.1$  К у капілярному віскозиметрі типу Оствальда ( $\tau_0=82$  с при  $T=298$  К). Для обробки результатів використовували рівняння [10]:

$$\frac{\eta_{\text{прив}}}{C} = [\eta] + k_H[\eta]^2 C.$$

Коефіцієнт надлишкового розсіювання вертикально-поляризованого світла у водних розчинах вимірювали на приладі фірми SEMATECH (Франція) з He-Ne лазером ( $\lambda=632.8$  нм) в області кутів розсіювання  $30\text{--}150^\circ$ . Як еталон використовували бензол. Усі розчини та розчинник фільтрували через фільтри Millipore 0.45 мк безпосередньо у вимірювальну кювету. Обробку результатів проводили за методом Зімма [11], використовуючи рівняння:

$$\frac{KC}{R(q)} = \frac{1}{M_w} \left[ 1 + \frac{q^2}{3} \right] + 2A_2C.$$

Інкремент показника заломлення  $\partial n/\partial C$  розчинів для розрахунку оптичної сталої  $K$  визначали інтерферометричним методом [12].

На рис. 1 представлена температурна залежність характеристичної в'язкості  $[\eta]$  водних розчинів індивідуальних ПВС, ПАА та інтерПК ПВС—ПАА. Для ПВС характеристична в'язкість практично не залежить від температури. Однак незначне зростання  $[\eta]$ , з наступним її зниженням (крива 1) в температурному інтервалі  $293 \leq T \leq 308$  К може бути обумовлене руйнуванням Н-зв'язків в макромолекулах ПВС, що приводить до компактизації внутрішньомолекулярної структури ПВС. Наявність більш вираженого аналогічного ефекту для ПАА (рис. 1, крива 2) в температурному

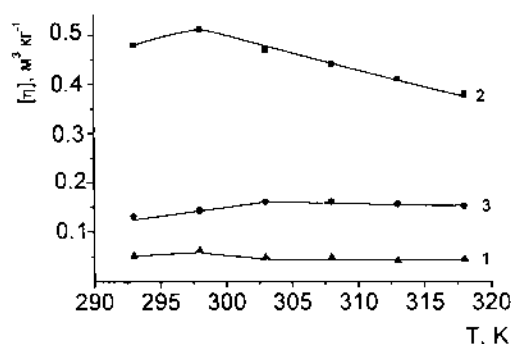


Рис.1. Температурна залежність характеристичної в'язкості для ПВС (1), ПАА (2) та інтерПК ПВС—ПАА (3).

інтервалі  $293 \leq T \leq 298$  К можна пояснити вищим ступенем полімеризації ПАА, що, в свою чергу, приводить до більшої кількості внутрішньомолекулярних Н-зв'язків, здатних руйнуватися в певній області температур. Поступове зменшення  $[\eta]$  при подальшому підвищенні температури пов'язано з погіршенням термодинамічної якості води як розчинника.

Для інтерПК ПВС—ПАА спостерігається незначне підвищення  $[\eta]$  в області  $293 \leq T \leq 303$  К, далі значення  $[\eta]$  практично не змінюється (крива 3). Обговорення цих результатів буде проведено з урахуванням результатів пружного розсіювання світла, які добре узгоджуються з віскозиметричними даними.

Залежності інтенсивності розсіяного світла для водного розчину ПВС—ПАА при різних температурах представлені на рис. 2. Як видно, при 298 К крива розсіювання світла має досить складну форму. При збільшенні температури до 303 К відбувається різка реорганізація системи, однак

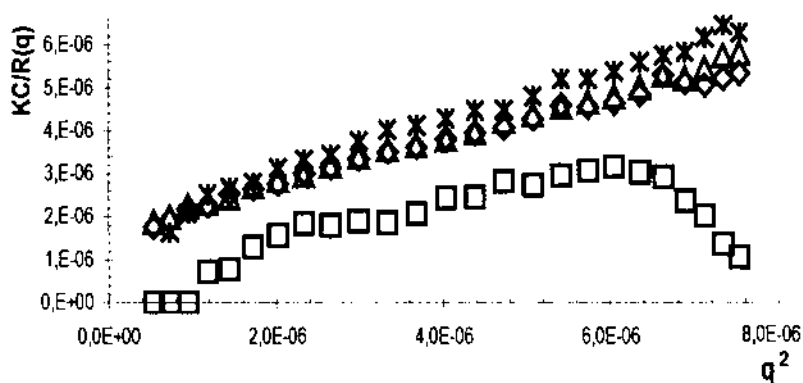


Рис.2. Інтенсивність розсіяного світла для інтерПК ПВС—ПАА у воді при різних температурах:  $T = 297$  (□),  $303$  (Δ),  $308$  (◇),  $313$  К (X).  $C = 0.4$  кг·м<sup>-3</sup>.

подальше підвищення температури супроводжується лише незначною зміною форми та розміру частинок. Лише при 318 К спостерігається початок процесу асоціації і поява асиметричних структур. На наш погляд, представлені дані підтверджують, що при 298 К відбувається комплексоутворення між ПВС та ПАА ( $M_w$  частинок при 298 К вища за  $M_w$  частинок, які розсіюють світло при інших температурах, що досліджувались). Можна стверджувати (рис. 2), що при 298 К частинки інтерПК мають асиметричну форму. На нашу думку, різка реорганізація даної системи при зростанні температури від 298 до 303 К викликана руйнуванням водневих зв'язків між ПВС та ПАА, тобто відбувається перехід системи із стану інtermолекулярного полікомплексу до суміші індивідуальних макромолекул полімерів у розчині.

Однак дані рис. 2 можна інтерпретувати також наступним чином: припустити утворення при 298 К асоціатів частинок інтерПК, які також можуть руйнуватися з підвищенням температури. Але, враховуючи досить низьку концентрацію полікомплексу, ймовірність асоціації є досить низькою.

Як зазначалося вище, добавки ДМФА також можуть приводити до руйнування Н-зв'язків у подібних системах. На рис. 3 представлені залежності приведеної в'язкості інтерПК ПВС—ПАА при різному вмісті ДМФА у розчині. Як видно, із збільшенням кількості ДМФА приведена в'язкість зростає, що може бути спричинене поступовим руйнуванням полікомплексу компактної структури. За даними світлорозсіювання (рис. 4) добавка 10 % ДМФА до розчину інтерПК спричинює руйнування полікомплексу

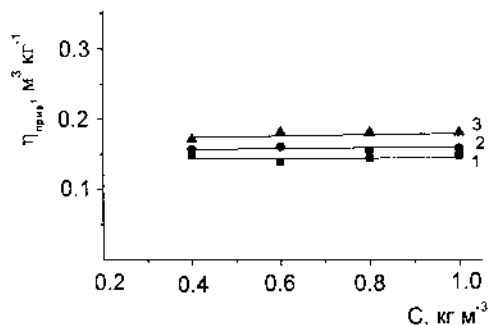


Рис. 3. Концентраційна залежність приведеної в'язкості інтерПК ПВС—ПАА у воді (1), у воді + 2 % ДМФА (2); у воді + 10 % ДМФА (3).

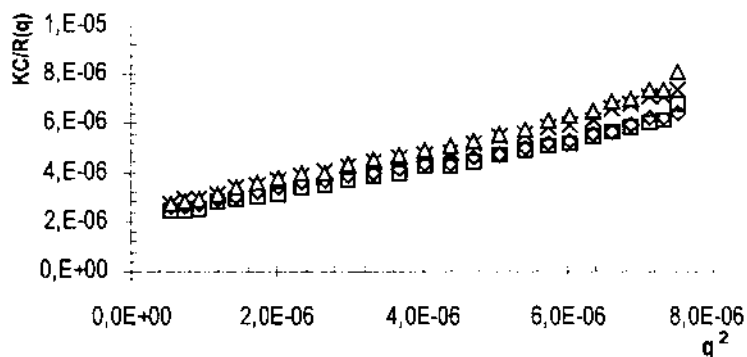


Рис. 4. Інтенсивність розсіяного світла для інтерПК ПВС—ПАА у воді + 10 % ДМФА при різних температурах:  $T=297$  ( ),  $303$  ( ),  $308$  (Δ),  $313$  К (х).  $C=0.4$  кг·м<sup>-3</sup>.

уже при 298 К, так як ми не спостерігаємо кардинальних змін в системі, таких, як на рис. 2, у всій вивченій температурній області.

Отже, в даній роботі вивчено вплив факторів, здатних руйнувати водневі зв'язки на стан інтерПК ПВС—ПАА у водному розчині. Показано, що підвищення температури, а також добавки ДМФА значно змінюють стан системи. Найбільш імовірно, що після руйнування Н-зв'язків, які стабілізують полікомплекс, відбувається перехід системи від стану інтерПК до суміші індивідуальних полімерних компонентів у розчині. Однак для однозначних висновків щодо руйнування полікомплексу, а не асоціатів частинок полікомплексу потрібні подальші дослідження.

**РЕЗЮМЕ.** Методами вискозиметрии и упругого рассеяния света изучено влияние температуры и добавок ДМФА на состояние интерполимерного комплекса на основе поливинилового спирта и полиакриламида в растворе. Показано, что, наиболее вероятно, после разрушения Н-связей, стабилизирующих поликомплекс, в узком температурном интервале происходит переход системы из состояния интерПК к смеси индивидуальных полимерных компонентов в растворе.

**SUMMARY.** The influence of temperature and additives of DMF on the state of interpolymer complexes based on poly(vinyl alcohol) and polyacrylamide in solution has been investigated by viscometry and light scattering methods. It was shown that most probably the destruction of H-bonds stabilizing of intraPC caused the system transition from intraPC state to molecularly dispersed PAA and PVA chains in solution within narrow temperature range.

1. Wang Qi, He Lingyun // Polymer. -1997. -38, № 15. -Р. 3931—3935.

2. Мун Г.А., Нуркеева З.С., Хutoryanskiy B.B., Мангазбаева Р.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. -2001. -**43**, № 3. -С. 552—556.
3. Doseva V., Shenkov S., Baranovsky Yu. // Polymer. -1997. -**37**, № 6. -P. 1339—1344.
4. Sotiropoulou M., Bokias G., Staikos G. // Macromolecules. -2003. -**36**. -P. 1349—1354.
5. Momot L.N., Zheltonozhskaya T.B., Permyakova N.M. et al. // Abstr. "Frontiers of polymer colloids". The 7<sup>th</sup> meeting of UK polymer colloids forum. -University of Surrey, England, 2001.
6. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyev A.D. // Eur. Pol. J. -2002. -**38**. -P. 313—316.
7. Kutsevol N.V., Zheltonozhskaya T.B., Momot L.N. et al. // Chemia i inzynieria ekologiczna. -2001. -**8**, № 7. -P. 679—687.
8. Бектуров Е.А., Бакаюова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. -Алма-Ата: Наука, 1981.
9. Staszewska D. // Macromol. Chem. -1975. -№ 9. -P. 2481—2489.
10. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул (вискозиметрический метод оценки). -М.: Химия, 1981.
11. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. -М.: Химия, 1990.
12. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. -М.: Наука, 1978.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 04.03.2004