
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

С.В. ВОЛКОВ

Заместители главного редактора

А. Г. БЕЛОУС

В. И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь

Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНАТИ

В. П. АНТОНОВИЧ

В. Н. БЕЛЯКОВ

А. И. ВОВК

В. В. ГОНЧАРУК

Н. Т. КАРТЕЛЬ

В. П. КУХАРЬ

Е. В. ЛЕБЕДЕВ

В. М. ОГЕНКО

А. А. ОМЕЛЬЧУК

Э. В. ПАНОВ

В. И. ПЕХНЬО

А. Ф. ПОПОВ

Н. С. СЛОБОДЯНИК

Ю. И. ТАРАСЕВИЧ

И. О. ФРИЦКИЙ

В. В. ШЕВЧЕНКО

Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 32-34

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

Телефон: (044) 424 03 22; факс: (044) 424 30 70; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.Г. БЕЛОУС, А.И. ВОВК, А.А. ОМЕЛЬЧУК

Редактор П.А. ЕРЕМЕНКО

Сдано в печать 18.07.2016. Формат 84×108/16. Усл. печ. л. 13.44. Уч.-изд. л. 15.26. Тираж 97 экз. Заказ 4634.

Типография ИД "Академперіодика" НАН України. 01004, Киев-4, ул. Терещенковская, 4.

Свидетельство субъекта издательской деятельности серии ДК № 544 от 27.07.2001.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 82
март
2016

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ПОГОРЕНКО Ю.В., ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.О., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В. Механізм дифузії іонів фтору в твердих розчинах $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ ($0 < x \leq 0.17$) 3
- ДИШЛЕВА Л.Ф., ЗИНЧЕНКО В.Ф., НЕЧИПОРЕНКО Г.В., ТМУХИН Є.В., ДОГА П.Г., СТОЯНОВА І.В. Вплив термообробки у повітряному середовищі на оптичні властивості застиглих плавів $EuSe$ у $NaCl-KCl$ 8
- ПЕРЛОВА О.В., ЧЕРНЕЦЬКА В.В. Адсорбція сполук лантану та церію (III) на поверхні частинок парафіну, модифікованих фосфіноксидом різнорадикальним 14
- ШМАТКОВА Н.В., СЕЙФУЛЛІНА І.І., МАЗЕПА О.В. Особливості конденсації гідразидних комплексів тетраклориду стануму з бензойним та 4-диметиламінобензойним альдегідами 22
- КУПЧИК Л.А., СТРЕЛКО В.В., СИЧ Н.В. Кислотні каталізатори на основі сульфованих вуглецевих матеріалів для реакції гідролізу сахаридів 27
- БРИЧКА С.Я. Кількісна оцінка структуроформуючої дії темплатів на синтез церію 32

Електрохімія

- ВАРЧЕНКО В.В., БСЛКОВ К.М. Електрохімічне окиснення тропісестрону на вугільно-пастових електродах 35
- ЛУТ О.А., ГАЛАГАН Р.Л., ЯЩУК Л.Б. Змінний струм промислової частоти в циклічній обернено-похідній хронопотенціометрії 40
- КАЛУТІН В.Д., КРЄЄВ О.О., КУСТОВ М.В., СИДОРЕНКО О.В., ОПАЛЄВА Н.С. Електрохімічне відновлення метанолу, етиленгліколю та гліцерину в присутності води 45

Хімія високомолекулярних сполук

- ГРІЩЕНКО Л.М., БЕЗУГЛА Т.М., ВАКАЛЮК А.В., РАДКСВІЧ В.З., МОШКІВСЬКА Н.М., ШЧЕНКО О.В. Функціоналізація поверхневого шару вуглецевого волокна бром- та сірковмісними групами 49
- РУДЕНЧИК Т.В., РОЖНОВА Р.А., ГАЛАТЕНКО Н.А., КІСЕЛЬОВА Т.О., ОСТАП'ЮК С.М. Нові кополімери на основі олігооксипропіленфумарату, диметакрилат триетиленгліколю та стиролу 55
- МАЛИШЕВА Т.Л., ТОЛСТОВ О.Л. Вплив міжфазних взаємодій на сорбційні та механічні властивості органо-неорганічних композитів на основі силікату натрію 60

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- ПОГОРЕНКО Ю.В., ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.А., ТРАЧЕВСКИЙ В.В. Механизм диффузии ионов фтора в твердых растворах $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ ($0 < x \leq 0.17$) 3
- ДЫШЛЕВА Л.Ф., ЗИНЧЕНКО В.Ф., НЕЧИПОРЕНКО А.В., ТИМУХИН Е.В., ДОГА П.Г., СТОЯНОВА И.В. Влияние термообработки в воздушной среде на оптические свойства застывших плавлен $EuSe$ в $NaCl-KCl$ 8

ПЕРЛОВА О.В., ЧЕРНЕЦКАЯ В.В. Адсорбция соединений лантана и церия(III) на поверхности частиц парафина, модифицированных фосфиноксидом разнорадикальным	14
ПИМАТКОВА Н.В., СЕЙФУЛЛИНА И.И., МАЗЕПА А.В. Особенности конденсации гидразидных комплексов тетрахлорида олова с бензойным и 4-диметиламинобензойным альдегидами	22
КУПЧИК Л.А., СТРЕЛКО В.В., СЫЧ Н.В. Кислотные катализаторы на основе сульфированных углеродных материалов для реакции гидролиза сахаридов	27
БРИЧКА С.Я. Количественная оценка структуроформирующего действия темплатов на синтез церия	32

Электрохимия

ВАРЧЕНКО В.В., БЕЛИКОВ К.Н. Электрохимическое окисление трописетрона на угольно-пастовых электродах	35
ЛУТ Е.А., ГАЛАГАН Р.Л., ЯЩУК Л.Б. Переменный ток промышленной частоты в циклической обратнo-производной хронопотенциометрии	40
КАЛУГИН В.Д., КИРЕЕВ А.А., КУСТОВ М.В., СИДОРЕНКО О.В., ОПАЛЕВА Н.С. Электрохимическое восстановление метанола, этиленгликоля и глицерина в присутствии воды	45

Химия высокомолекулярных соединений

ГРИЩЕНКО Л.Н., БЕЗУГЛАЯ Т.Н., ВАКАЛЮК А.В., РАДКЕВИЧ В.З., МОШКОВСКАЯ Н.М., ИЩЕНКО Е.В. Функционализация поверхностного слоя углеродного волокна бром- и серосодержащими группами	49
РУДЕНЧИК Т.В., РОЖНОВА Р.А., ГАЛАТЕНКО Н.А., КИСЕЛЕВА Т.А., ОСТАПЮК С.Н. Новые сополимеры на основе олигооксипропиленфумарата, диметакрилат триэтиленгликоля и стирола	55
МАЛЫШЕВА Т.Л., ТОЛСТОВ А.Л. Влияние межфазных взаимодействий на сорбционные и механические свойства органо-неорганических композитов на основе силиката натрия	60

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

POGORENKO Yu.V., PSHENICHNYI R.N., OMELCHUK A.A., TRACHEVSKII V.V. Diffusion mechanism of fluoride ions solid solutions $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ ($0 < x \leq 0.17$)	3
DYSHLEVA L.F., ZINCHENKO V.F., NECHYPORENKO A.V., TIMUKHIN I.V., DOGA P.G., STOYANOVA I.V. Influence of heat treatment in the air medium on the optical properties of frozen melts of EuSe in NaCl—KCl	8
PERLOVA O.V., CHERNETSKAYA V.V. Adsorption of the lanthanum and cerium (III) compounds on the surface of paraffin particles, modified by phosphineoxide with different radicals	14
SHMATKOVA N.V., SEIFULLINA I.I., MAZEPA A.V. Features of condensation hydrazides complexes of tin tetrachloride with benzoic and 4-dimethylaminobenzoic aldehydes	22
KUPCHYK L.A., STRELKO V.V., SYCH N.N. Acid catalysts of sulfonated carbons as catalysts for the reaction of hydrolysis of saccharides	27
BRICHKA S.Ya. Evaluation templates acting on cerium oxide structure forming	32

Electrochemistry

VARCHENKO V.V., BELIKOV K.N. Electrochemical oxidation of tropisetron at carbon paste electrodes	35
LUT H.A., GALAGAN R.L., YASHCHUK L.B. Alternating current of industrial frequency in cyclic reciprocal derivative chronopotentiometry	40
KALUGIN V.D., KIREEV A.A., KUSTOV M. V., SIDORENKO O. V., OPALEVA N.S. Electrochemical restoration of methanol, ethylene glycol and glycerin in the presence of water	45

Chemistry of High-Molecular Compounds

GRISHCHENKO L.N., BEZUGLAYA T.N., VAKALIUK A.V., RADKEVICH V.Z., MOSHKOVSKAYA N.M., ISHCHENKO Ye.V. Functionalization of carbon fibre surface layer with brom- and sulfur-containing groups	49
RUDENCHIK T.V., ROZHNOVA R.A., GALATENKO N.A., KISELOVA T.A., OSTAPYUK S.N. New copolymers based on oligooxypolylen fumarate, threeethyleneglicol-dimethacrylate and styrene	55
MALYSHEVA T.L., TOLSTOV A.L. An influence of interfacial interactions on sorption and mechanical properties of organic-inorganic system based on sodium silicate	60

УДК 544.6.018.42-16

Ю.В.Погоренко, Р.М.Пшеничний, А.О.Омельчук, В.В.Трачевський

МЕХАНІЗМ ДИФУЗІЇ ІОНІВ ФТОРУ В ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ ($0 < x \leq 0.17$)

Методом ЯМР ^{19}F встановлено, що в полікристалічних зразках твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ ($0 < x \leq 0.17$) зі структурою β - $PbSnF_4$ у діапазоні температур від 293 до 523 К іони фтору знаходяться в трьох структурно-нееквівалентних позиціях, які відрізняються локальним оточенням та рухливістю. Концентрація рухливих аніонів фтору при 300 К практично не залежить від вмісту гетеровалентного замісника — YF_3 , а при температурах вищих за 430 К зростає зі збільшенням концентрації останнього. Обмін іонами фтору між нееквівалентними підсистемами з підвищенням температури та ступеня заміщення зростає, що знаходить відображення на залежностях електропровідності від температури.

Ключові слова: тверді фторидпровідні електроліти, тверді розчини гетеровалентного заміщення, фториди плумбуму, стануму, ітрію, ЯМР-спектроскопія, провідність.

ВСТУП. Перенос заряду та маси є однією з фундаментальних властивостей твердого тіла, що знаходить широке використання в електрофізичних пристроях різного функціонального призначення. Високу уніполярну іонну провідність має клас неорганічних сполук, який отримав назву твердих електролітів і суперіонних провідників [1–3]. До них, зокрема, належать складні фториди на основі плумбуму та стануму, в яких висока рухливість іонів F^- (10^{-1} – 10^{-4} См/см) спостерігається при відносно невисоких температурах (300–420 К) [4]. У поєднанні з незначним внеском електронної складової і високою діелектричною проникністю такі сполуки можуть бути рекомендовані до застосування в різних електрохімічних пристроях [5].

Заміщення катіонів плумбуму та стануму катіонами іншої природи обумовлює зміну будови, електричних, динамічних та інших характеристик таких фторидів та, в кінцевому результаті, формування нових специфічних властивостей. Певний інтерес у зв'язку з цим представляє виявлення впливу гетеровалентних замісників на характер іонної рухливості твердих розчинів на основі тетрафторостанату (II) плумбуму (II).

Відомо, що заміщення частини катіонів Pb^{2+} або Sn^{2+} катіонами Zr^{4+} , In^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} і Na^+ сприяє утворенню твердих розчинів з більш високою провідністю в порівнянні з β - $PbSnF_4$ [6]. При цьому електропровідність отриманих сполук зрос-

тає симбатно збільшенню ступеня окиснення катіона-замісника. Методами ЯМР ^{19}F та імпедансної спектроскопії встановлено, що в системах $PbSnF_4$ — MF ($M = Li, Na, K$) більш висока іонна провідність у полікристалічних зразків, в яких катіон лужного металу має більшу поляризуючу силу [7]. У всіх випадках допущення $PbSnF_4$ фторидами лужних металів веде до зменшення енергії активації локальних рухів у фторидній підґратці. Проте чітких закономірностей впливу гетеровалентних замісників на іонну рухливість та провідність твердих розчинів на основі тетрафторостанату (II) плумбуму (II) від складу та температури не встановлено. Тому актуальним завданням є виявлення взаємозв'язку між природою замісника та механізмом переносу заряду у зазначених фторидних системах.

У даному повідомленні представлені результати досліджень рухливості аніонів фтору в полікристалічних зразках твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ у залежності від вмісту гетеровалентного замісника.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Тверді розчини в системі $(1-x)PbF_2$ — xYF_3 — SnF_2 одержували твердофазним синтезом у два етапи. Спочатку методом спікання при 973 К протягом 3 год отримували гетеровалентні тверді розчини в системі $(1-x)PbF_2$ — xYF_3 при $0 < x \leq 0.29$ [8, 9]. Ретельно подрібнені та зневоднені вихідні речовини змішували в необхідному співвідношенні та

попередньо пресували під тиском 150 атм. Синтез проводили в атмосфері високочистого аргону в кварцевих комірках.

На другому етапі синтезовані зразки твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ сплавили з еквімолярною кількістю дифториду стануму в платиновому посуді в атмосфері високочистого аргону, витримували при 773 К упродовж 20 хв і охолоджували в режимі вимкненої печі до кімнатної температури. Встановлено, що тверді розчини $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ зі структурою β - $PbSnF_4$ утворюються при $0 < x \leq 0.17$.

Сpektри ЯМР ^{19}F записували на спектрометрі Bruker AVANCE 400 при температурі 293–573 К. Хімічний зсув (δ в м.ч.) встановлювали відносно еталона C_6F_6 з точністю 1 м.ч. Ширину лінії (на половині висоти ΔH) вимірювали в кГц з помилкою не більше 1 %. Отримані експериментальні дані обробляли з використанням комп'ютерних програм MestReNova та MagicPlot.

Провідність твердих електролітів досліджували із застосуванням двохелектродної схеми з блокуючими електродами за допомогою електрохімічного модуля Autolab (Ekochemie) та частотного аналізатора FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот 10^{-1} – 10^6 Гц (при амплітуді вихідного сигналу 10 мВ). Використовували таблетовані зразки синтезованих сполук діаметром 8 мм і товщиною 2.0–3.0 мм. Струмознімальні контакти виготовляли з платини та платинової пасті. Вимірювання проводили в діапазоні температур 300–673 К.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Форма спектрів ЯМР ^{19}F , що відображає динамічний стан аніонної підґратки, визначається природою катіона Me^{n+} і характером зв'язку $Me-F$. На рис. 1 представлені спектри ЯМР ^{19}F вихідних сполук (PbF_2 , SnF_2 , YF_3) та синтезованого полікристалічного твердого розчину $Pb_{0.89}Y_{0.11}SnF_{4.11}$. Для дифториду свинцю при 300 К характерна “двокомпонентна” форма спектра, що свідчить про наявність двох структурних позицій іонів фтору. Спектри дифториду стануму та трифториду ітрію мають інший характер. Їх форма (суперпозиція трьох сигналів) обумовлена наявністю трьох структурно-нееквівалентних позицій іонів фтору в матриці досліджуваних сполук.

На відміну від спектрів ЯМР ^{19}F тетрагональної β -модифікації $PbSnF_4$, що при 300 К описується вузькою одиничною практично симетричною функцією Лоренца з хімічним зсувом ~ 126 м.ч. та $\Delta H \sim 3$ кГц [7], спектри ЯМР ^{19}F для твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ представляють собою набір широких ліній (рис. 2). Форма спектру, що спостерігається (суперпозиція декількох сигналів), свідчить про структурну нееквівалентність іонів фтору у кристалічній ґратці. Ширина спектральних ліній визначається переважно взаємодією магнітних моментів ядер фтору. Отримані спектри подібні до спектрів ЯМР на ядрах ^{19}F твердих електролітів зі структурою тісоніту [10].

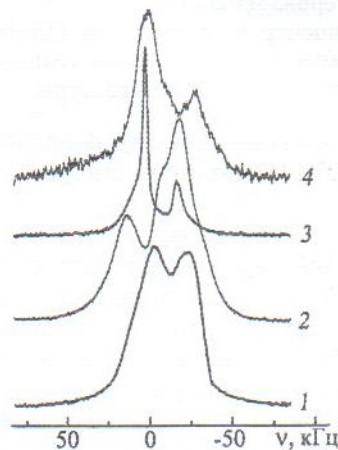


Рис. 1. Спектри ЯМР ^{19}F вихідних речовин та твердого розчину $Pb_{0.89}Y_{0.11}SnF_{4.11}$ при 300 К: 1 – PbF_2 ; 2 – YF_3 ; 3 – $Pb_{0.89}Y_{0.11}SnF_{4.11}$; 4 – SnF_2 .

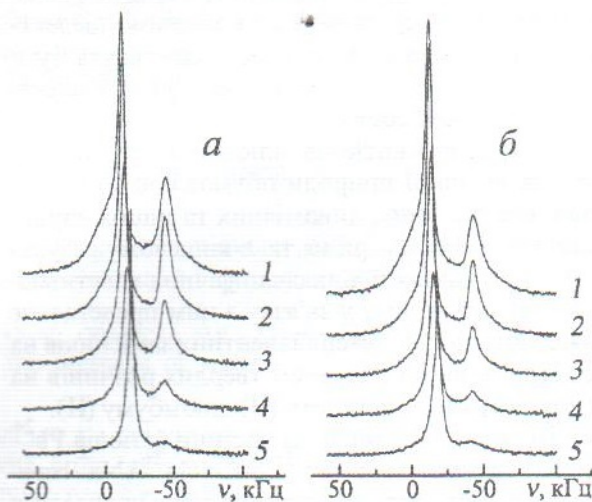


Рис. 2. Трансформація спектрів ЯМР ^{19}F твердих розчинів $Pb_{0.97}Y_{0.03}SnF_{4.03}$ (а) і $Pb_{0.91}Y_{0.09}SnF_{4.09}$ (б) при зміні температури: 1 – 300; 2 – 373; 3 – 423; 4 – 473; 5 – 523 К.

Зі збільшенням температури відбувається перерозподіл між позиціями фторид-іонів у структурі синтезованих зразків (рис. 2). Домінуючою за інтегральною інтенсивністю у суперпозиції стає вузька компонента, що відповідає рухливим іонам. За температур 400—450 К спектри трансформуються в суперпозицію з переважаючим внеском лінії, ширина якої залежить від вмісту YF_3 . Зокрема, її ширина для зразків з $x = 0.03 \rightarrow 0.05 \rightarrow 0.09 \rightarrow 0.11 \rightarrow 0.13$ зменшується в ряду: 5.63 $\rightarrow$ 5.12 $\rightarrow$ 4.94 $\rightarrow$ 4.24 $\rightarrow$ 3.2 кГц ($T = 523$ К). З послідовності зміни форми лінії ЯМР-спектрів випливає, що перерозподіл інтегральних інтенсивностей компонентів суперпозицій відображає еволюцію йонної рухливості в аніонній підґратці при змінах температури: жорстка ґратка $\rightarrow$ локальні рухи $\rightarrow$ дифузія іонів фтору.

Трансформація форми резонансної лінії в області температур 300—523 К спряжена зі значним зменшенням ΔH (від 11 до 3.5 кГц), а величина хімічного зсуву при цьому практично не змінюється (таблиця), що свідчить [14] про міжвузловий механізм дифузії іонів фтору в кристалічній ґратці [4]. Оскільки ширина лінії пов'язана з частотою стрибків ν_c іона з однієї позиції в іншу [11], то чим вузьча лінія, тим більша швидкість обміну іонами між різними структурними позиціями.

Візуалізацію структури спектрів ЯМР ^{19}F синтезованих зразків полікристалічних фторидів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ виконано згідно з роботою [12] (рис. 3). За результатами аналізу наведених даних здійснено віднесення окремих компонентів до певних структурних позицій іонів фтору в кристалічній ґратці. Як вже відзначалося, спектри ЯМР ^{19}F для твердих розчинів є набором широких ліній, які можна представити як суперпозицію трьох компонентів P_1 , P_2 та P_3 . Найявність у спектрах декількох компонентів обумовлена структурною нееквівалентністю іонів фтору, концентрацію яких можна оцінити за інтегральними інтенсивностями компонентів. Внесок “високорухливих” форм іонів (компонент P_3) при 300 К перевищує 32 % та зростає зі збільшенням тем-

Результати розкладу спектрів ЯМР ^{19}F твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ на компоненти

x	T , К	Компонент	$\delta \pm 5$ м.ч.	$S \pm 1$ %	x	T , К	Компонент	$\delta \pm 5$ м.ч.	$S \pm 1$ %
0.03	300	P_1	-116.45	36	0.11	300	P_1	-113.33	41
		P_2	7.84	31			P_2	3.56	27
		P_3	-31.55	33			P_3	-33.04	32
	523	P_1	-116.0	16		523	P_1	-109.37	9
		P_2	4.18	12			P_2	-5.52	10
		P_3	-48.75	72			P_3	-47.84	78
	300	P_1	-116.20	34		300	P_1	-112.93	42
		P_2	4.33	32			P_2	3.96	24
		P_3	-31.96	34			P_3	-33.24	34
0.05	523	P_1	-113.3	15	0.13	523	P_1	-112.20	7
		P_2	4.61	11			P_2	5.87	10
		P_3	-52.15	74			P_3	-36.32	83
	300	P_1	-114.13	41		300	P_1	-112.9	39
		P_2	4.14	23			P_2	6.53	30
		P_3	-33.96	36			P_3	-31.97	31
	523	P_1	-113.19	9		523	P_1	-115.5	10
		P_2	-6.34	11			P_2	2.96	25
		P_3	-41.49	77			P_3	-43.29	65

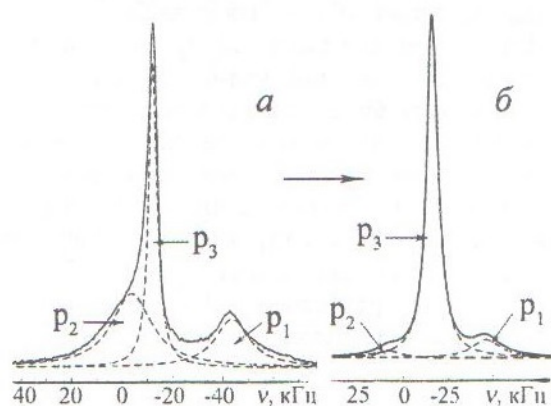


Рис. 3. Еволюція компонентного складу спектрів ЯМР ^{19}F твердого розчину $Pb_{0.89}Y_{0.11}SnF_{4.11}$ при зростанні температури: а – 300, б – 523 К.

ператури, досягаючи значень 72—80 % при 523 К за рахунок залучення фторид-іонів локально рухливої (P_2) та нерухливої (P_1) підсистем (рис. 3). При цьому в основному зменшується площа компонента P_2 , а у компонента P_1 вона залишається незмінною до 400—450 К, і тільки з подальшим підвищенням температури починає знижуватись, що пов'язано зі зростанням швидкості

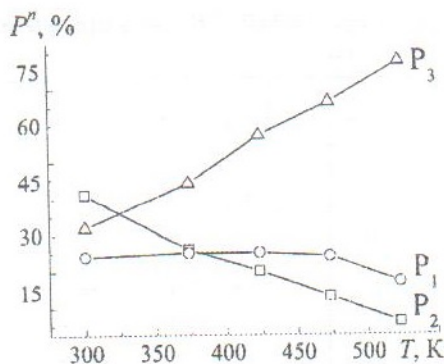


Рис. 4. Розподіл аніонів фтору за місцями локалізації в кристалічній ґратці $\text{Pb}_{0.89}\text{Y}_{0.11}\text{SnF}_{4.11}$ при різних температурах.

дифузії малорухомих іонів фтору (рис. 4).

Приймаючи до уваги значення хімічних зсувів для PbF_2 , SnF_2 , YF_3 та зразків твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$, можна зробити висновок про розподіл аніонів фтору між відповідними структурними позиціями. Як видно з рис. 1, “малорухливими” (P_1) є іони фтору, локалізовані в координаційній сфері іонів Pb^{2+} , “локально рухливі” іони (P_2) знаходяться в оточенні іонів Y^{3+} , а “високорухливі” (P_3) — біля іонів Sn^{2+} .

Слід також зазначити, що при низьких температурах концентрація рухливих іонів практично не залежить від вмісту гетеровалентного замісника Y^{3+} , а при температурах вище 400 К зростає пропорційно вмісту YF_3 у складі твердих розчинів (рис. 5). Результати даних ЯМР-спектроскопії узгоджуються з характером температурних залежностей провідності сполук $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$. Так, на графіках $\lg \sigma - 10^3/T$ кожного зразка в інтервалі температур 435–475 К реестру-

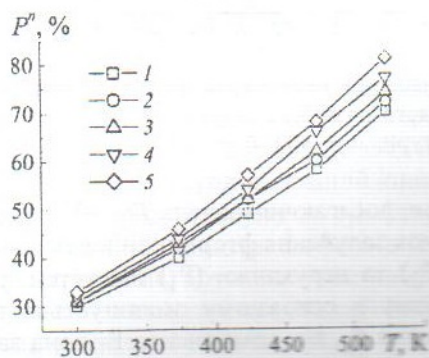


Рис. 5. Залежність концентрації “рухливих” іонів фтору у сполуках $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$ від температури та вмісту YF_3 .

ється злом (“фарадеївський фазовий перехід”), притаманний більшості твердих електролітів з флюоритовою і антифлюоритовою структурою (рис. 6). Вважають [13], що його поява обумовлена енергетично активованими структурними змінами матриці твердого електроліту, завдяки яким збільшується кількість додаткових каналів для рухливих аніонів фтору між місцями локалізації і вакансіями [14].

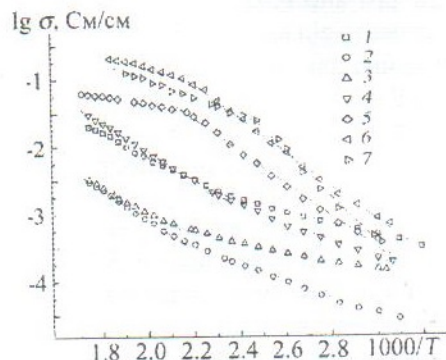


Рис. 6. Температурні залежності питомої провідності полікристалічних твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$ при x : 1 — 0; 2 — 0.03; 3 — 0.05; 4 — 0.09; 5 — 0.11; 6 — 0.13; 7 — 0.17.

При малій концентрації гетеровалентних катіонів-замісників Y^{3+} ($x \leq 0.07$) провідність твердих розчинів значно нижча, ніж вихідного $\beta\text{-Pb-SnF}_4$. При більш високих значеннях x спостерігається збільшення кількості рухливих іонів фтору (перехід частини локально рухливих та нерухливих іонів до підсистеми високорухливих). Зразок складу $\text{Pb}_{0.91}\text{Y}_{0.09}\text{SnF}_{4.09}$ має практично однакові значення провідності з фазою стехіометричного складу $\beta\text{-Pb-SnF}_4$ у високотемпературній області. Оптимальною концентрацією, при якій аніонна рухливість найвища, є $x = 0.13$. З подальшим зростанням вмісту YF_3 у твердих розчинах $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$ спостерігається зниження рухливості іонів фтору, що, в свою чергу, спричиняє зниження електропровідності отриманих сполук.

ВИСНОВКИ. Аніони фтору в твердих розчинах $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$, як і в $\beta\text{-Pb-SnF}_4$, займають три структурно-нееквівалентні позиції. Рухливі аніони фтору локалізовані переважно в міжвузлових позиціях (F_3). Їх концентрація при 300 К перевищує 32 % і зростає зі збільшенням температури, досягаючи граничних значень 78–83 % при

523 К. Кількість додаткових аніонних вакансій при гетеровалентному заміщенні Pb^{2+} на Y^{3+} при 300 К практично не залежить від вмісту YF_3 , а при температурах вищих за 430 К зростає зі збільшенням концентрації останнього. Обмін іонами фтору між нееквівалентними підсистемами з підвищенням температури та ступеня заміщення зростає, що відображається на температурних залежностях електропровідності. Оптимальною концентрацією, при якій аніонна рухливість найвища, є $x = 0.13$.

Враховуючи параметри спектрів ЯМР ^{19}F і високу питому провідність зразків ($\sim 10^{-4}$ См/см при 300 К), можна вважати, що домінуючим видом іонної рухливості у фторидній підґратці досліджуваних зразків є трансляційна дифузія іонів фтору.

РЕЗЮМЕ. Методом ЯМР ^{19}F встановлено, що в полікристаллических образцах твердых растворов $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ ($0 < x \leq 0.17$) со структурой β - $PbSnF_4$ в диапазоне температур 293–523 К ионы фтора находятся в трех структурно-неэквивалентных позициях, которые отличаются локальным окружением и подвижностью. Концентрация подвижных анионов фтора при 300 К практически не зависит от содержания гетеровалентного заместителя — YF_3 , а при температурах выше 430 К возрастает с увеличением его концентрации. Обмен ионами фтора между неэквивалентными подсистемами с повышением температуры и степени замещения растет, что находит отражение на зависимостях электропроводности от температуры.

Ключевые слова: твердые фторидпроводящие электролиты, твердые растворы гетеровалентного замещения, фториды свинца, олова, иттрия, ЯМР-спектроскопия, проводимость.

SUMMARY. Used of the ^{19}F NMR method has been found in polycrystalline samples of solid solutions $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ ($0 < x \leq 0.17$) the structure of the β - $PbSnF_4$ in the temperature range 293–523 K fluoride ions are three structurally non-equivalent positions

which different local environment and mobility. The concentration of moving fluoride anions at 300 K does not depend on the concentration of heterovalent substituent YF_3 , and at temperatures higher than 430 K increases with the concentration of the YF_3 . Exchange of the fluoride ion between unequal subsystems are increases with increasing of the temperature and degree of substitution. This fact is reflected in the temperature dependences of electrical conductivity.

Keywords: solid fluoride-conducting electrolytes, heterovalent substitution solid solutions, lead, tin, yttrium fluorides, NMR spectroscopy, conductivity.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Суперионные проводники. -М.: Наука, 1992.
2. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Неорг. матер. -1997. -33. -С. 5—16.
3. Agrawal R.C., Gurta R.K. // J. Mat.Sci. -1999. -34. -P. 1131—1162.
4. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы (III). -Владивосток: Дальнаука, 2004.
5. Ahmad M.M., Yamada K. // Appl. Phys. Lett. -2007. -91. -P. 1—3.
6. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. // Solid State Ionics. -1992. -51. -P. 53.
7. Кавун В.Я., Рябов А.И., Телин И.А. и др. // Журн. структур. химии. - 2012. -53, № 2. -С. 292.
8. Reau J.M., Fedoro, P.P., Rabarde L. et al. // Mat. Res. Bull. -1983. -18. -P. 1235.
9. Patwe S.J., Balaya P., Goyal P.S., Tyagi A.K. // Ibid. -2001. -36. -P. 1743—1749.
10. Изосимова М.Г., Лившиц А.И., Бузник В.М. и др. // Физика тв. тела. -1986. -28, № 9. -С. 2644—2647.
11. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. -М.: Наука, 1986.
12. Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. -М.: Атомиздат, 1978.
13. Almond D.P., Weswt A.R. // Solid State Ionics. -1983. -9-10. -P. 277.
14. Yoshikado Sh., Ito Y., Rünau J.M. // Ibid. -2002. -154-155. -P. 503.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ
Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова
НАН України, Київ

Надійшла 24.12.2015

Л.Ф.Дышлева, В.Ф.Зинченко, А.В.Нечипоренко, Е.В.Тимухин, П.Г.Дога, И.В.Стоянова

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАСТЫВШИХ ПЛАВОВ EuSe В NaCl—KCl

Изучены оптические свойства застывших плавов EuSe в бинарной системе NaCl—KCl эквимолярного состава. Плав проявляет люминесценцию в спектральной области 420—450 нм благодаря $5d-4f$ -электронным переходам в ионах Eu(II). Слабо выраженная люминесценция, обусловленная $4f-4f$ -электронными переходами в ионах Eu(III), указывает на процессы окисления при термообработке в воздушной среде. Наличие продуктов окисления оказывает влияние на оптические свойства, в частности, спектры диффузного отражения и ИК-спектры пропускания застывших плавов EuSe в NaCl—KCl.

Ключевые слова: селенид европия (II), солевые плав, люминесценция, оптические свойства.

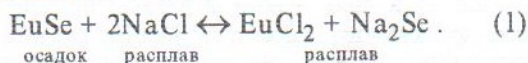
ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время достаточно широкое применение находят наноструктуры халькогенидов металлов (CdS, CdSe, PbS и др.) в качестве материалов для лазеров, светодиодов, солнечных батарей и в других областях техники [1, 2]. Авторами работы [3] исследованы оптические характеристики наноструктуры EuX (X — S, Se) в солевых системах, полученных выдержкой растворов-расплавов в среде инертного газа (гелия). В настоящей работе изучено влияние на оптические свойства структур EuSe в застывших солевых плавах системы NaCl—KCl высокотемпературной обработки в воздушной среде.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Монохалькогениды европия (EuX, X — S, Se, Te) характеризуются кубической кристаллической решеткой типа NaCl с преобладанием ионного типа связи [4]. Моноселенид европия, EuSe, в отличие от практически черных EuS и EuTe, имеет темно-красную окраску и почти непрозрачен в видимом диапазоне спектра. Физические свойства EuS, структура и тип химической связи определяются характером заполнения глуболежащей f -оболочки европия (II), которая непосредственно не участвует в образовании химической связи с серой, поскольку участие в ней принимают именно s - и d -электроны (появление последних вызвано $f \rightarrow d$ переходами) [5]. Анионная замена халькогена в соединении EuS на более тяжелый аналог (Se) обуславливает стабилизацию состояния Eu (II) за счет ослабления основности аниона [3].

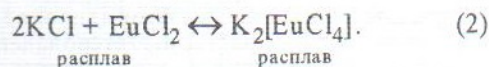
Термообработка EuSe производится в рас-

плаве бинарной солевой системы с общим анионом NaCl—KCl эквимолярного состава. При плавлении NaCl—KCl и повышении температуры расплава растворимое вещество (EuSe) переходит в возрастающем количестве в расплав.

Растворимость в солевом расплаве обусловлена протеканием реакции двойного ионного обмена преимущественно с одним из компонентов расплава (NaCl) [3]:



Второй компонент солевой смеси, KCl, является определяющим в реакции комплексообразования с одним из продуктов обменной реакции — EuCl_2 [3, 6, 7]:



Комплексообразование способствует повышению растворимости EuSe в расплаве системы NaCl—KCl, поскольку сдвигает равновесие реакции (1) вправо.

Концепция, предложенная в работе [8], позволяет дать предварительную оценку растворимости селенида европия (II) в расплаве NaCl—KCl на основе представлений о кислотности-основности. Так, смещение равновесия реакции (1) будет происходить в ту или иную сторону в зависимости от значения параметра основности B . При этом полная взаимная растворимость достигается при уравнивании основностей:

$$\delta B = \Delta B_{II} - \Delta B_I, \quad (3)$$

$$\Delta B_{II} = |\Delta B_{пр}|, \quad \Delta B = |\Delta B_{исх}| \quad (4)$$

где $\Delta B_{пр}$ и $\Delta B_{исх}$ — разность параметров основности продуктов реакции и исходных веществ по абсолютному значению соответственно. При этом, чем больше значение δB , тем меньше растворимость [8]. Так, значение параметра основности δB для реакции (1) составляет 0.58, что свидетельствует об ограниченной растворимости селенида европия по реакции (1). Действительно, значение растворимости (s) EuSe в расплаве NaCl—KCl по результатам термодинамической оценки весьма мало и составляет $1.43 \cdot 10^{-4}$ или $1.43 \cdot 10^{-2} \%$ мол. (без учета реакции комплексообразования (2)) [3].

Равновесное состояние расплавленной системы нарушается при охлаждении, что способствует зарождению кристаллов [9], увеличению размеров которых препятствует дальнейшее охлаждение с последующей кристаллизацией солевой матрицы. В результате образуются наночастицы либо частицы субмикронных размеров растворенного вещества в солевом плаве.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Бинарную систему с общим анионом NaCl—KCl эквимольного состава готовили в течение 2 ч сплавлением NaCl и KCl квалификации х.ч. в керамическом тигле в воздушной среде при температуре плавления наиболее тугоплавкого компонента, NaCl (800 °C).

Систему EuSe—NaCl—KCl получали путем достаточно продолжительной (около 2 ч) термообработки в воздушной среде при температуре, близкой к точке плавления двойной системы NaCl—KCl (700 °C) в кварцевой пробирке с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Массовое соотношение компонентов EuSe : NaCl—KCl составляет 0.05:1, что, согласно оценке, обеспечивало получение насыщенного раствора-расплава при рабочей температуре.

В застывших плавах четко разделяются донная часть (преимущественно EuSe) и солевой плав. После полного охлаждения пробирки разбивали и плавы разделяли на верхнюю, донную и среднюю части, которые отбирались визуально для дальнейшего спектрального анализа.

Спектроскопические исследования всех частей плавов проводили методами люминесцентной, инфракрасной и спектроскопии диффузного отражения. Спектры люминесценции порошков записывали на дифракционном спектрометре СДЛ-1 с фотоумножителем ФЭУ-79 в спектра-

льном диапазоне 400—600 нм. Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя УФ-излучение ($\lambda = 365$ нм) светофильтром УФС-2. Электронные спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре Lambda 9 (Perkin-Elmer) в УФ-диапазоне спектра (200—400 нм), то есть в области длин волн, соответствующих возбуждению люминесценции, а также при 1800—2300 нм. Образцом сравнения служил тонкодисперсный MgO, прозрачный практически во всем УФ-диапазоне спектра (200—400 нм). Записывали спектральные зависимости функции Кубелки—Мунка:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (5)$$

где R — относительное отражение; k , s — коэффициенты поглощения и рассеяния соответственно.

ИК-спектры образцов, запрессованные в матрицу CsI, записывали в диапазоне волновых чисел 4000—200 см^{-1} на Фурье-спектрофотометре Frontier Perkin-Elmer.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На спектрах люминесценции нижней части образца (рис. 1, кривая 1) наблюдается одна полоса в области 400—450 нм; так как нижняя часть представляет собой оставшийся нерастворенный халькогенид в смеси с солевым плавом и обладает ярко-коричневой окраской, именно вкрапления солевого плава, видимо, обуславливают яркую голубую люминесценцию. Спектр люминесценции средней части (рис. 1, кривая 2) отличается от спектра для нижней значительно большей интенсивностью полосы в голубом диапазоне. В целом средняя часть представляет собой закристаллизованную солевую матрицу со сформированными наночастицами или частицами субмикронных размеров растворенного вещества (EuSe), внешняя оболочка которых и проявляет люминесценцию. Положение полосы люминесценции свидетельствует о $5d-4f$ -электронных переходах в ионах Eu(II). Наиболее низкую интенсивность люминесценции в коротковолновой (голубой) области спектра проявляет верхняя часть образца (рис. 1, кривая 3), уступая почти в 2 раза таковой для нижней части. Объяснение следует из рассмотрения длинноволновой части видимого диапазона спектра люминесценции. В случае средней и верхней частей образца на кривых присутствуют две полосы очень малой интенсивности с несколькими весьма узкими пиками в оранже-

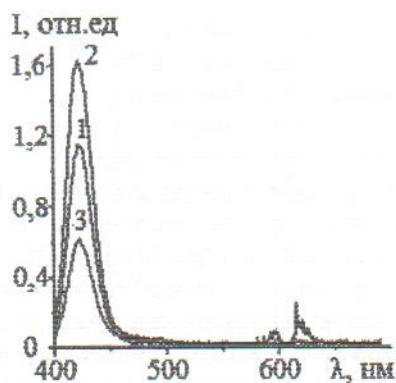
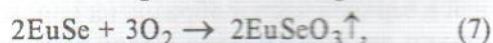
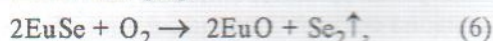


Рис. 1. Спектры люминесценции (щели 0.05–0.1) застывших плавов системы $\text{EuSe}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ после термообработки на воздухе. Здесь и на рис. 2, 3: 1 — нижняя; 2 — средняя; 3 — верхняя часть образца.

во-красной (590–600 нм) и красной (610–625 нм) областях спектра; они, видимо, обусловлены $4f-4f$ -электронными переходами в Eu(III) [10]. Присутствие соединений трехвалентного европия, по сути — продукта окисления, в средней части образца можно объяснить вкраплениями верхней части образца, так как отбор производился визуально. Хотя интенсивности “красной” люминесценции средней и верхней частей образца практически совпадают (для нижней части она практически отсутствует), соотношение $I_{\text{кр}}/I_{\text{гол}}$ для верхней части значительно больше. Этот факт легко объяснить, учитывая значительно большее окислительное воздействие воздушной среды именно на верхнюю часть. Таким образом, “красная” люминесценция может служить индикатором интенсивности процессов окисления, происходящих на границе раздела фаз воздух–солевой расплав и проникающих в глубь образца по мере взаимодействия EuSe с хлоридным расплавом. Процессы окисления в случае раствора-расплава EuSe в $\text{NaCl}-\text{KCl}$ препятствуют образованию своеобразной “защитной корки”, наподобие EuSO_4 , как это имеет место для EuS [11]. Дело в том, что при нагревании EuSe происходит выделение паров Se_2 с последующим окислением его до SeO_2 и образованием селенитов, которые при повышении температуры разлагаются [12]:



Некоторое сходство наблюдается между спектрами люминесценции средней и верхней частей (рис. 1, кривая 3) образца. В области 400–450 нм также присутствует полоса излучения, которая по интенсивности почти в 2 раза уступает нижней части. В то же время две полосы люминесценции в области 590–600 и 610–625 нм по интенсивности примерно равны соответствующим полосам для средней части. Излучающие центры Eu(III) и Eu(II) присутствуют как в верхней, так и в средней частях образца. При этом отношение площадей соразмерных полос люминесценции в оранжево-красной области и полос в голубой области спектра (рис. 1, кривые 2, 3) свидетельствует о значительно большем соотношении концентраций ионов Eu(III) относительно Eu(II) в верхней части образца.

Сопоставление спектров люминесценции средних частей образцов, обработанных в среде атмосферного воздуха и в среде инертного газа [3] соответственно, показало, что полосы люминесценции Eu(III) в последнем полностью отсутствуют. Следует также отметить, что спектры люминесценции в работе [3] были сняты при меньших размерах щелей диафрагм спектрометра (0.02–0.02) и при этом имеют более разрешенные пики, что дополнительно свидетельствует об отсутствии подобных окислительных процессов, как при термообработке в среде атмосферного воздуха (размеры щелей 0.05–0.1).

Спектры диффузного отражения в целом согласуются со спектрами люминесценции (рис. 2). Три полосы поглощения в УФ-диапазоне для нижней части образца (рис. 2, а, кривая 1) в областях 200–250, 250–300 и 330–400 нм образуют триплет с ярко выраженным острым пиком при 200 нм, а сама кривая имеет выраженный зубчатый характер. Осадок, который составляет значительную долю нижней части образца, непрозрачен в УФ-диапазоне спектра, и поэтому преобладает поглощение: роль люминесценции незначительна, поэтому переход в отрицательную область значений $F(R)$ в этом случае отсутствует. В спектре средней части образца (рис. 2, а, кривая 2) наблюдаются острые пики очень малой интенсивности в положительной области значений $F(R)$ при 200–210 нм; в диапазоне 215–220 нм полоса поглощения выходит на нулевые значения, затем при 340–355 нм уходит в область отрицательных значений $F(R)$. Послед-

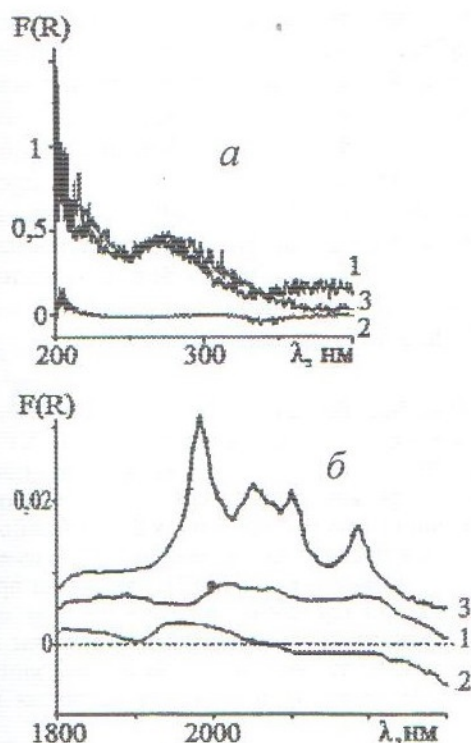


Рис. 2. Спектры диффузного отражения в УФ- (а) и ближнем ИК-диапазонах (б) спектра застывших плавов системы $\text{EuSe}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ после термообработки на воздухе.

нее свидетельствует о достаточно выраженной люминесценции образца. Спектр диффузного отражения верхней части образца (рис. 2, а, кривая 3) похож на таковой для нижней части наличием полосы поглощения в области 200–250 нм, а при 250–330 нм повторяет последнюю, однако при 330 нм пересекает кривую 1, образуя только 2 полосы поглощения. Сходство кривых 1 и 3 (рис. 2, а) можно объяснить тем, что образовавшиеся в верхней части образца при окислении крупные частицы оседают на дно. Различие спектральных кривых 1 и 3 (рис. 2, а) в интервале 330–400 нм, видимо, обусловлено различным составом верхней и нижней частей образца.

Интенсивность полос поглощения в ближнем ИК-диапазоне гораздо ниже, чем в УФ-диапазоне. Кривая спектра диффузного отражения нижней части образца (рис. 2, б, кривая 1) расположена в области положительных значений $F(R)$, причем на спектре отсутствуют четко выраженные пики, имеются лишь слабо разрешен-

ные полосы. В спектре средней части образца (рис. 2, б, кривая 2) в диапазоне 1900–2070 нм присутствует полоса очень малой интенсивности со сглаженным максимумом при 1950 нм; при 2070 нм полоса поглощения переходит в отрицательную область, располагаясь под нулевой линией. Широкая полоса поглощения в интервале 1950–2150 нм на спектрах ДО верхней части образца (рис. 2, б, кривая 3) содержит три достаточно выраженных максимума: два близких по интенсивности при 2050 и 2110 нм и один, почти в два раза их превышающий, при 2000 нм. Таким образом, наличие полос излучения, соответствующих $4f-4f$ -переходам, на спектрах люминесценции в определенной степени коррелирует с присутствием полос поглощения соединений Eu(III) в спектрах диффузного отражения соответствующих образцов.

Установлено, что в ИК-спектрах пропускания образца (рис. 3) находятся полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей $\text{O}-\text{H}$ ($3000-3800$ и $1600-1640 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о наличии воды в образцах в виде влаги атмосферного воздуха вследствие растирания перед измерениями, а также в молекулярном виде в кристаллической решетке (в матрице $\text{NaCl}-\text{KCl}$); полоса валентных колебаний $\text{Si}-\text{O}$ ($1000-1100 \text{ см}^{-1}$) говорит о частичном взаимодействии образца раствора-расплава во время термообработки со стенками пробирки, а также попадании следов силикатов при его растирании.

Спектральная кривая нижней части образца (рис. 3, кривая 1) расположена в интервале значений 0–0.1 коэффициента пропускания. В области значений волнового числа $950-610 \text{ см}^{-1}$ присутствует пять пиков различной интенсивности с минимумами при 900, 860, 820, 764 и 709

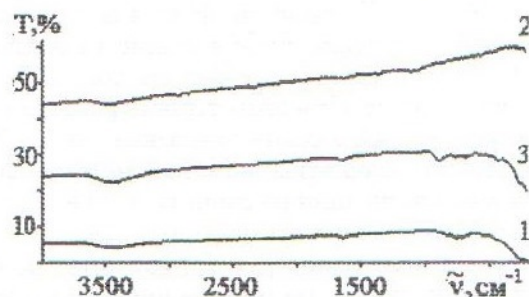


Рис. 3. ИК-спектры застывших плавов системы $\text{EuSe}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ после термообработки на воздухе.

см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям связей Se—O [13]. В диапазоне $515\text{--}195\text{ см}^{-1}$ наблюдается сильная полоса с несколькими пиками при 265 и 233 см^{-1} , которые могут быть отнесены к деформационным колебаниям связей Se—O [13]. Наличие продуктов окисления в нижней и верхней частях образца можно объяснить процессами, описанными уравнениями (8)–(10), а также вероятностью образования осадка продуктов окисления, о чем говорилось выше. Спектральная кривая 2 (рис. 3) средней части образца расположена значительно выше кривой 1 (в интервале значений $0.42\text{--}0.62$ коэффициента пропускания). Осцилляция кривой спектра проявляется в интервале значений волнового числа $805\text{--}247\text{ см}^{-1}$, которая может свидетельствовать о наличии наночастиц и частиц субмикронных размеров в средней части образца [14]. Их высокая концентрация и является, очевидно, фактором, вызывающим яркую “голубую” люминесценцию средней части образца благодаря оболочкам вышеуказанных частиц. При этом наблюдается весьма четко выраженная полоса колебаний в интервале $230\text{--}205\text{ см}^{-1}$ с минимумом при 215 см^{-1} (собственные решеточные колебания NaCl и матрицы NaCl—KCl). По сравнению с нижней частью полоса значительно сужена, а полосы поглощения при $950\text{--}610\text{ см}^{-1}$ отсутствуют. Спектральная кривая верхней части образца (рис. 3, кривая 3) расположена между кривыми 1 и 2. В ней наблюдается полоса средней интенсивности с минимумом при 883 см^{-1} , а также в интервале $810\text{--}613\text{ см}^{-1}$ с несколькими пиками слабой интенсивности. В целом ИК-спектры верхней и нижней частей образца подобны, различие заключается лишь в интенсивности полос, что указывает на некоторое сходство их состава и структуры частиц.

ВЫВОДЫ. Установлен факт взаимодействия при растворении EuSe в солевом расплаве NaCl—KCl эквимольного состава при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в воздушной среде. При этом термообработка сопровождается процессами окисления как Eu(II), так и Se^{2-} , что неоднозначно влияет на интенсивность люминесценции различных частей образца. Показана возможность формирования в застывших плавах наноструктур, которые проявляют интенсивную люминесценцию в голубой области спектра ($400\text{--}450\text{ нм}$) благодаря $5d\text{--}4f$ -переходам в ионах Eu(II).

Наличие люминесценции в оранжево-красной области спектра средней и, особенно, верхней частей плава, как и данные спектроскопии диффузного отражения и ИК-спектроскопии пропускания свидетельствуют о формировании структур, содержащих ионы Eu(III) ($4f\text{--}4f$ -электронные переходы). В общем термообработка в воздушной среде отрицательно сказывается на формировании наноструктур EuSe в застывших плавах системы NaCl—KCl по сравнению с таковой в инертной среде.

РЕЗЮМЕ. Вивчено оптичні властивості застиглих плавів EuSe в бінарній системі NaCl—KCl еквімолярного складу. Пласти проявляють люмінесценцію в спектральній області $420\text{--}450\text{ нм}$ завдяки $5d\text{--}4f$ -електронним переходам в іонах Eu(II). Слабо виражена люмінесценція, що обумовлена $4f\text{--}4f$ -електронними переходами в іонах Eu(III), вказує на процеси окиснення при термообробці в повітряному середовищі. Наявність продуктів окиснення впливає на оптичні властивості, зокрема, спектри дифузного відбиття та ІЧ-спектри пропускання застиглих плавів EuSe в NaCl—KCl.

Ключові слова: селенід європію (II), сольові плав, люмінесценція, оптичні властивості.

SUMMARY. The optical properties of frozen melts EuSe in the binary system NaCl—KCl of the equimolar composition is studied. Melts exhibit luminescence in the spectral field of $420\text{--}450\text{ nm}$ due to the $5d\text{--}4f$ -electronic transitions in the ions Eu(II). Weak luminescence due to $4f\text{--}4f$ -electron transitions in the ions Eu(III), points to the oxidation processes at the heat treatment in the air medium that influence on the optical properties of frozen melts of EuSe in NaCl—KCl.

Keywords: europium (II) selenide, saline melts, luminescence, optical properties.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибачев В. // Компоненты и технологии. -2009. -№ 9. -С. 127—130.
2. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии / Пер. с англ. под ред. Ю.И.Головина, изд-е 4-е. -М.: Техносфера, 2009.
3. Зинченко В.Ф., Павлинчук С.А., Мешкова С.Б., Топилова З.М. // Расплавы. -2013. -№ 6. -С. 35—41.
4. Никольский Б.П. Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений. -Л.: Химия, 1964. -Т. 2.
5. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. -М.: Металлургия, 1972.

6. Коршунов Б.Г., Сафронов В.В. Галогенидные системы. -М.: Металлургия, 1984.
7. Зинченко В.Ф., Ерёмин О.Г., Тетерин Г.А. и др. // Расплавы.-1995. -№ 5. -С. 44—47.
8. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Павлинчук С.А. и др. // Электрохимия. -2012. -48, №10. -С. 1—5.
9. Смакула О. Монокристалли: вирощування, виготовлення та застосування. -Київ: Рада, 2000.
10. Головина А.П., Левишин Л.В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. -М.: Химия, 1978.

11. Нечипоренко А.В., Зинченко В.Ф., Дышлева Л.Ф. и др. // Укр. хим. журн. -2015. -81, № 5. -С. 31—35.
12. Оболончик В.А. Селениды. -М.: Изд-во Металлургия, 1972.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
14. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та ін. // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 10. -С. 91—95.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В.Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 03.11.2015

О.В.Перлова, В.В.Чернецкая

АДСОРБЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ (III) НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ПАРАФИНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОСФИНОКСИДОМ РАЗНОРАДИКАЛЬНЫМ

Изучена адсорбция соединений лантана и церия (III) на поверхности частиц парафина, модифицированных фосфиноксидом разнорадикальным, в зависимости от времени контакта фаз, pH растворов и температуры. Выбраны адсорбционные уравнения (Генри и Фрумкина–Фаулера–Гуггенгейма), наиболее полно описывающие экспериментальные изотермы адсорбции. Рассчитаны константы этих уравнений и термодинамические характеристики процесса. Установлено, что адсорбция имеет смешанный характер с преобладанием физической (pH 1.2) или химической адсорбции (pH 8). Показано, что характер взаимодействия адсорбированных частиц изменяется по мере заполнения адсорбционного слоя. Предложены механизм адсорбции и строение адсорбционных слоев.

Ключевые слова: адсорбция, соединения лантана, соединения церия (III), парафин, фосфиноксид разнорадикальный.

ВВЕДЕНИЕ. Редкоземельные металлы, в частности лантан и церий (III), используются в различных сферах деятельности человека, причем их области применения непрерывно расширяются [1–3]. Пути поступления соединений этих металлов в водные объекты являются сточные воды и производственные растворы металлургических, автомобилестроительных, металлообрабатывающих, химических и других производств [1–3]. Лантан и церий (III) относятся к числу опасных для живых организмов загрязняющих веществ [4]. Предельно допустимые концентрации солей лантана и церия (III) в пресной воде составляют 0.01 и 0.05 мг/дм³ соответственно [5]. В связи с этим актуальной является задача извлечения соединений лантана и церия (III) из производственных растворов и сточных вод соответствующих предприятий.

Для извлечения малых количеств растворенных соединений из больших объемов водных растворов целесообразно использовать метод флотации с носителем [6, 7]. В качестве флотационных носителей рационально применять тонкодиспергированные твердые растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в парафине, которые обладают высокой естественной гидрофобностью, хорошо адсорбируют ионы металлов [8, 9], не загрязняют очищаемые растворы, легко регенерируются. Тонкодиспергированные твердые растворы ПАВ в парафине можно рассматривать

как частицы парафина, модифицированные ПАВ.

Отправной информацией для расчета и оптимизации процесса флотационного извлечения соединений лантана и церия (III) методом флотации с носителем являются сведения о термодинамике и механизме адсорбции этих соединений на поверхности носителя, а также о структуре адсорбционных слоев.

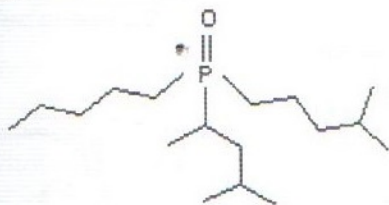
Цель работы — установить закономерности адсорбции соединений лантана и церия (III) на поверхности частиц парафина, модифицированных фосфиноксидом разнорадикальным (ФОР).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Адсорбентами служили частицы парафина, модифицированные ФОР. Модифицирование парафина ФОР осуществляли растворением необходимого количества ФОР в нагретом до 60–70⁰С (жидком) парафине, охлаждением полученного раствора и последующим диспергированием определенной его навески в горячей дистиллированной воде. При диспергировании молекулы ФОР ориентируются на поверхности частиц парафина таким образом, что полярными группами они обращаются в воду, что и обеспечивает модифицирование поверхности частиц парафина полярными группами ФОР. Ранее [10] на основе изучения коллоидно-химических свойств адсорбента и его водных суспензий было показано, что в качестве флотационных носителей соединений РЗЭ наиболее целесообразно использовать суспензии тве-

рдых растворов ФОР в парафине с концентрацией 0.5–0.6 моль/кг и pH 6–7. При этих условиях имеет место сбалансированное сочетание на поверхности частиц парафина количества полярных групп ПАВ, способных взаимодействовать с извлекаемыми соединениями, и гидрофобных участков поверхности парафина, которые могут взаимодействовать с пузырьками воздуха при флотации.

Адсорбент вводили в исследуемые растворы в виде 1 %-х водных суспензий, которые получали с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ13–01/22 с частотой стриктора 22 кГц в течение 300 с.

Для опытов использовали гомогенизированный парафин с температурой плавления $53 \pm 2^\circ\text{C}$ и изготовленный на опытном производстве Института органической химии НАНУ ФОР следующего строения:



Адсорбатами служили соединения лантана и церия (III), находящиеся в их $(0.1\text{--}10) \cdot 10^{-4}$ М растворах в присутствии 0.02 М серной кислоты. В исходных растворах (pH 1.2) лантан и церий (III) находились в виде смеси сульфатных комплексов состава LnSO_4^+ [11, 12] и гидратированных катионов La^{3+} и Ce^{3+} , а в растворах с pH 8 — в виде смеси гидроксокомплексов состава $\text{Ln}(\text{OH})_n$, где $n = 1\text{--}3$ [13]. Для приготовления растворов использовали химически чистые реагенты $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 . С подобными растворами приходится сталкиваться при переработке монацита концентрированной серной кислотой [14], причем сложность и многостадийность процесса обуславливают образование больших объемов технологических и сточных вод, содержащих соединения редкоземельных металлов в широком интервале концентраций.

Опыты по адсорбции соединений редкоземельных металлов на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР, проводили следующим образом. В стеклянную колбу емкостью 50 см^3 помещали 2.5 см^3 1 %-й водной суспен-

зии адсорбента, заливали 25 см^3 раствора адсорбата, закрывали притертой пробкой, помещали в термостат и оставляли в состоянии покоя на 40 мин (этого времени было достаточно для установления в системе адсорбционного равновесия (рис. 1)).

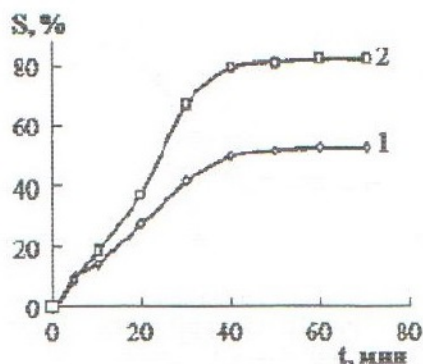


Рис. 1. Зависимость степени (S) адсорбции соединений лантана (1) и церия (III) (2) от времени (t) адсорбции (исходная концентрация адсорбата $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, pH растворов 8).

После адсорбции фазы разделяли центрифугированием на лабораторной центрифуге ЦЛС со скоростью 3000 об/мин в течение 15 мин. Центрифугат собирали в отдельную колбу и анализировали на содержание РЗЭ. Анализ проводили трилонометрически по стандартной методике [15] с использованием в качестве реагента арсеназо I.

Об эффективности адсорбции соединений лантана и церия (III) судили по степени адсорбции (S) и величине удельной адсорбции (A), которую рассчитывали по изменению концентрации РЗЭ в растворе до и после адсорбции.

Значения pH растворов и суспензий определяли с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом. Для изменения pH использовали 0.1 М растворы КОН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Проведенные исследования показали (рис. 1–4), что частицы парафина, модифицированные ФОР, являются достаточно эффективными адсорбентами соединений РЗЭ. Адсорбционная способность соединений лантана и церия (III) в значительной мере зависит от условий проведения процесса: продолжительности контакта фаз, pH растворов и температуры.

Так, в интервале значений pH растворов РЗЭ от 1.2 до 5 степень адсорбции РЗЭ постоян-

на и невелика (8–15 %), затем резко возрастает и достигает своего максимального значения при pH 8 (рис. 2), после чего понижается на 10–20 %.

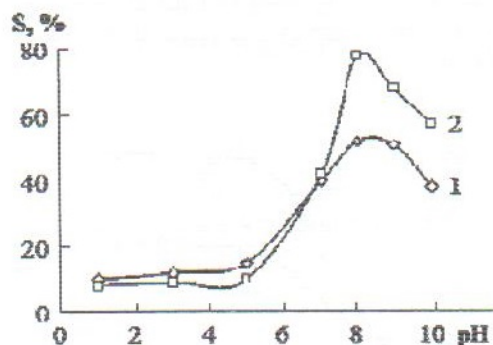


Рис. 2. Зависимость степени (S) адсорбции соединений лантана (1) и церия (III) (2) от pH растворов (исходная концентрация адсорбата $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³).

В интервале значений pH 1.2–7 степень адсорбции соединений РЗЭ мало зависит от природы адсорбата, поскольку в данном интервале pH адсорбируются сульфатные комплексы РЗЭ и негидролизированные гидратированные катионы La^{3+} и Ce^{3+} , имеющие одинаковые заряды и близкие размеры [16]. В интервале значений pH 8–10 соединения церия (III) адсорбируются лучше, чем соединения лантана. Полученные результаты можно объяснить изменением форм нахождения лантаноидов в растворе и меньшей растворимостью гидроксида церия (III) ($\text{IP}_{\text{Ce}(\text{OH})_3} = 1.5 \cdot 10^{-20}$) по сравнению с гидроксидом лантана ($\text{IP}_{\text{La}(\text{OH})_3} = 2.0 \cdot 10^{-19}$) [16], что и обеспечивает меньшую концентрацию церия (III) в растворе после адсорбции и более высокую степень адсорбции его соединений.

Дальнейшие исследования проводили при исходном pH 1.2 и оптимальном pH 8. Изотермы адсорбции соединений лантаноидов на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР, из растворов с pH 1.2 и 8 (рис. 3) однотипны и имеют форму, близкую к форме изотерм типов S3- (pH 1.2) и S2- (pH 8) по классификации Джайлса [17]. В этом случае силы взаимодействия между адсорбированными молекулами в адсорбционном слое больше сил взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Этому способствует сильная адсорбция растворителя и монофункциональный характер адсорбента.

Наличие более или менее ярко выраженного плато на изотермах адсорбции РЗЭ из раство-

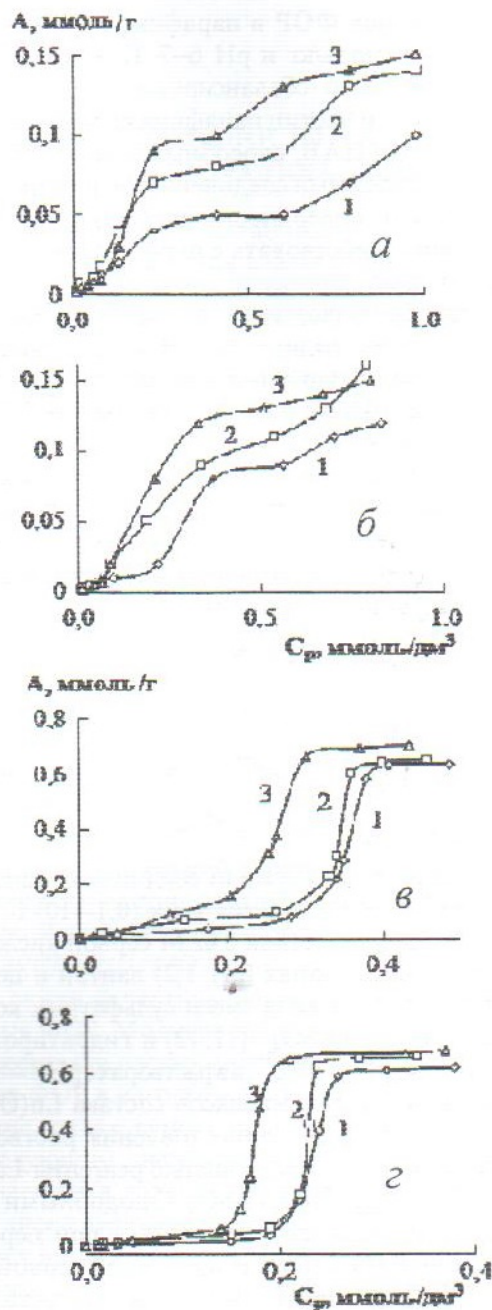


Рис. 3. Изотермы адсорбции соединений лантана (а, в) и церия (III) (б, г) из растворов с pH 1.2 (а, б) и 8 (в, г) на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР. Т, К: 298 (1), 303 (2), 313 (3).

ров с pH 1.2 (рис. 3, а, б) может свидетельствовать об изменении ориентации частиц адсорбата на поверхности адсорбента от параллельной к поверхности на перпендикулярную к ней [17]. Рез-

ное возрастание адсорбции соединений лантана и церия (III) из растворов с рН 8 при средних степенях заполнения поверхности (рис. 3, в, г) связано, по-видимому, с прохождением поверхностного полимерного гидролиза ионов РЗЭ [18] в результате локального повышения концентрации адсорбата на поверхности адсорбента.

Температура по-разному влияет на величину адсорбции РЗЭ на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР, в зависимости от рН растворов и равновесных концентраций адсорбатов (рис. 3). Например, при адсорбции соединений лантана и церия (III) из растворов с рН 1.2 в области малых равновесных концентраций (до 0.1 ммоль/дм³) удельная адсорбция уменьшается при увеличении температуры. В области равновесных концентраций, больших 0.1 ммоль/дм³, наблюдается обратная зависимость — удельная адсорбция возрастает при увеличении температуры. Можно предположить, что при адсорбции соединений РЗЭ из растворов с рН 1.2 имеет место изменение механизма адсорбции при увеличении равновесной концентрации адсорбата: физическая адсорбция переходит в хемосорбцию. Напротив, при адсорбции соединений лантана и церия (III) из растворов с рН 8 наблюдается увеличение адсорбции при возрастании температуры во всем интервале равновесных концентраций, то есть адсорбция имеет преимущественно химический характер.

С целью получения основных количественных характеристик адсорбционного взаимодействия соединений лантана и церия (III) с частицами парафина, модифицированными ФОР, была сделана попытка применения к экспериментально полученным изотермам адсорбции некоторых известных адсорбционных уравнений (Генри, Ленгмюра [19], Хилла-де Бура [20], Фрумкина-Фаулера-Гуггенгейма [17]). Проверку соответствия того или иного уравнения адсорбции характеру экспериментальной зависимости осуществляли, используя метод линеаризации. Ниже приведены линейные формы используемых адсорбционных уравнений:

– Генри: $A = K_1 \cdot C_p$,

– Ленгмюра: $\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_p}$,

– Хилла-де Бура: $\frac{\theta}{1-\theta} + \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) - \ln C_p =$

$$= \ln K_{X-B} + K_2 \cdot \theta.$$

– Фрумкина-Фаулера-Гуггенгейма:

$$\ln \frac{\theta \cdot 55.5}{(1-\theta) \cdot C_p} = - \frac{\Delta G_{\text{адс}}}{RT} - \alpha \cdot \theta.$$

В приведенных уравнениях C_p — равновесная концентрация адсорбата в растворе, моль/дм³; A — удельная адсорбция, моль/г, соответствующая равновесной концентрации C_p ; A_∞ — предельная адсорбция, моль/г; $\theta = A/A_\infty$ — относительное заполнение поверхности адсорбента; K_1 — константа Генри, дм³/г; K_L , K_{X-B} , $K_{\Phi-F-G}$ — константы, характеризующие взаимодействие адсорбированных молекул (ионов) с поверхностью адсорбента согласно моделям Ленгмюра, Хилла-де Бура, Фрумкина-Фаулера-Гуггенгейма соответственно, дм³/моль; K_2 — константа уравнения Хилла-де Бура, отражающая межмолекулярное притяжение адсорбата в адсорбционном слое; α — коэффициент в уравнении Фрумкина-Фаулера-Гуггенгейма, учитывающий взаимодействие адсорбат-адсорбат в адсорбционном слое; $\Delta G_{\text{адс}}$ — изменение свободной энергии Гиббса адсорбции.

Константы $K_{\Phi-F-G}$ рассчитывали с помощью уравнения:

$$K_{\Phi-F-G} = \exp(-\Delta G_{\text{адс}}/RT).$$

Для расчета изменения энтальпии адсорбции ($\Delta H_{\text{адс}}$) использовали зависимость константы $K_{\Phi-F-G}$ от температуры:

$$\frac{d \ln K_{\Phi-F-G}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT^2}.$$

Изменение энтропии системы в результате адсорбции ($\Delta S_{\text{адс}}$) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta S_{\text{адс}} = \frac{\Delta H_{\text{адс}} - \Delta G_{\text{адс}}}{T}.$$

Проведенные расчеты показали, что уравнения Ленгмюра и Хилла-де Бура не могут быть использованы для описания экспериментальных изотерм адсорбции соединений РЗЭ из растворов с рН 1.2 и 8. Об этом свидетельствуют отрицательные значения отрезков, отсекаемых прямыми в координатах уравнения Ленгмюра $1/A = f(1/C_p)$, на оси ординат, что соответствует отрицательным значениям предельной адсорбции (противоречит физическому смыслу), отрицательный наклон прямой в координатах уравне-

Т а б л и ц а 1

Результаты обработки экспериментальных изотерм адсорбции соединений лантана и церия (III) на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР (уравнение Гесри)

T, K	Θ	R^2	$K_F, \text{дм}^3/\text{г}$	T, K	Θ	R^2	$K_F, \text{дм}^3/\text{г}$
Соединения лантана (pH 1.2)				Соединения лантана (pH 8)			
298	0–0.08	0.984	0.246	298	0–0.28	0.983	0.268
310	0–0.12	0.974	0.213	310	0–0.20	0.962	0.482
318	0–0.09	0.978	0.172	318	0–0.23	0.991	0.760
Соединения церия (pH 1.2)				Соединения церия (pH 8)			
298	0–0.22	0.995	0.104	298	0–0.02	0.976	0.135
310	0–0.06	0.961	0.076	310	0–0.06	0.991	0.268
318	0–0.04	0.983	0.069	318	0–0.06	0.981	0.353

Т а б л и ц а 2

Результаты обработки экспериментальных изотерм адсорбции соединений лантана и церия (III) на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР (уравнение Фрумкина–Фаулера–Гуггенгейма) и термодинамические характеристики адсорбции

T, К	Θ	R ²	α	K _{Ф-Ф-Г} ·10 ⁻⁵ , дм ³ /моль	ΔG _{адс}	ΔH _{адс}	ΔS _{адс} , Дж/(моль·К)
					кДж/моль		
Соединения лантана (рН 1.2)							
293	0.10–0.14	0.999	10.2	11.36	–33.97	–52.93	–64.71
	0.14–0.80	0.983	–2.6	1.67	–29.30	–29.92	–2.12
303	0.05–0.07	0.999	12.6	2.78	–31.58	–52.93	–70.46
	0.07–0.78	0.940	–3.5	1.19	–29.44	–29.92	–1.58
313	0.04–0.06	0.999	16.4	2.43	–32.27	–52.93	–66.01
	0.06–0.90	0.991	–4.7	0.71	–29.05	–29.92	2.78
Соединения церия (рН 1.2)							
293	0.02–0.05	0.946	20.9	1.57	–29.14	–43.48	–48.94
	0.05–0.92	0.982	–3.1	0.42	–25.96	–12.58	45.67
303	0.01–0.04	0.993	23.4	0.89	–28.71	–43.48	–48.74
	0.04–0.93	0.986	–3.5	0.36	–26.42	–12.58	45.69
313	0.01–0.03	0.940	32.1	0.50	–28.16	–43.48	–48.95
	0.03–0.93	0.972	–4.0	0.31	–26.87	–12.58	45.66
Соединения лантана (рН 8)							
293	0.01–0.06	0.975	10.2	0.41	–25.90	63.54	305.23
	0.06–0.92	0.998	–5.0	0.15	–23.44	42.34	224.50
303	0.02–0.05	0.898	16.5	0.70	–28.11	63.54	302.45
	0.05–0.98	0.991	–4.7	0.21	–25.12	42.34	222.63
313	0.03–0.09	0.931	14.3	2.21	–32.02	63.54	305.29
	0.09–0.94	0.984	–3.1	0.46	–27.95	42.34	224.54
Соединения церия (рН 8)							
293	0.01–0.03	0.952	27.7	0.21	–24.24	15.77	136.55
	0.03–0.98	0.978	–6.5	0.11	–22.67	23.83	158.70
303	0.01–0.06	0.999	13.6	0.26	–25.61	15.77	136.57
	0.06–0.95	0.985	–5.4	0.20	–24.95	23.83	160.99
313	0.004–0.005	0.999	9.9	0.33	–27.07	15.77	136.87
	0.005–0.985	0.984	–5.9	0.22	–26.02	–23.83	159.27

ния Хилла–де Бура (противоречит теоретическим представлениям данной модели), хотя в последнем случае прямолинейные зависимости наблюдаются в широком интервале степеней заполнения поверхности (до 0.85) с высокими значениями коэффициентов линейной корреляции ($R^2 = 0.965–0.997$).

Уравнение Генри описывает изотермы адсорбции РЗЭ с высокими коэффициентами линейной корреляции (табл. 1), численные значения констант Генри правильно отражают зависимость адсорбции соединений лантана и церия (III) от температуры, природы адсорбата и pH растворов, из которых осуществляется адсорбция. Однако применение данного уравнения ограничено как использованием его лишь в небольшой области малых степеней заполнения поверхности (до 0.28), так и невозможностью с помощью констант Генри рассчитать термодинамические характеристики адсорбционного процесса. Таким образом, уравнение Генри можно использовать лишь для сравнительной оценки адсорбционной способности изучаемых адсорбентов при изменении условий процесса в области малых степеней заполнения поверхности.

Уравнение Фрумкина–Фаулера–Гуггенгейма, применимое для локализованной адсорбции на энергетически однородной поверхности, учитывает электрическую составляющую свободной энергии адсорбции [17] и взаимодействия адсорбат–адсорбат ($\alpha < 0$ — электростатическое отталкивание между адсорбированными ионами, $\alpha > 0$ — притяжение между молекулами адсорбата в адсорбционном слое). Это уравнение описывает экспериментальные изотермы адсорбции соединений РЗЭ на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР, практически во всей области степеней заполнения поверхности адсорбента (табл. 2). Однако необходимо отметить, что в данном случае коэффициент α не является постоянным для любой степени заполнения поверхности (на рис. 4, в качестве примера, представлены изотермы адсорбции соединений лантана из растворов с pH 8 в координатах уравнения Фрумкина–Фаулера–Гуггенгейма). На изотермах адсорбции соединений РЗЭ, построенных в данных координатах (рис. 4), наблюдается изменение знака тангенса угла наклона прямых, а следовательно, и знака коэффициента α .

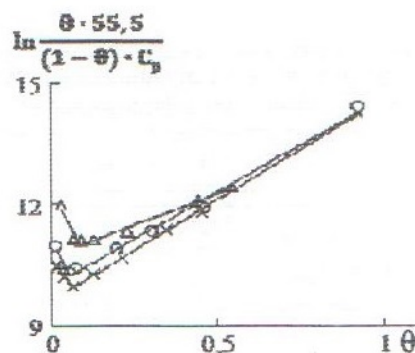


Рис. 4. Изотермы адсорбции соединений лантана из растворов с pH 8 в координатах уравнения Фрумкина–Фаулера–Гуггенгейма.

На наш взгляд, это свидетельствует об изменении характера взаимодействия между адсорбированными частицами по мере заполнения адсорбционного слоя — при малых степенях заполнения поверхности имеет место притяжение, а при высоких — электростатическое отталкивание адсорбированных ионов в адсорбционном слое. Интересно отметить (рис. 4, табл. 2), что притяжение адсорбированных частиц наблюдается на гораздо меньших участках изотерм адсорбции, чем отталкивание, но выражено в значительно большей степени, о чем свидетельствуют абсолютные значения коэффициентов α , свободной энергии Гиббса адсорбции $\Delta G_{\text{адс}}$ и констант $K_{\text{Ф-Ф-Г}}$.

Значения величины $\Delta G_{\text{адс}}$, являющейся мерой сродства адсорбата к адсорбенту (табл. 2), лежат в пределах от -22.67 до -33.97 кДж/моль. Полученные значения свободной энергии адсорбции указывают на заметное сродство данных РЗЭ к частицам парафина, модифицированным ФОР, и смешанный характер адсорбции. Если соединения РЗЭ извлекаются из растворов с pH 1.2, константы $K_{\text{Ф-Ф-Г}}$ уменьшаются при увеличении температуры, процесс адсорбции экзотермичен (табл. 2), следовательно, преобладает физическая адсорбция. И наоборот, при адсорбции соединений РЗЭ из растворов с pH 8 больший вклад вносит химическая адсорбция: константы $K_{\text{Ф-Ф-Г}}$ возрастают при увеличении температуры, процесс адсорбции эндотермичен (табл. 2). Адсорбция соединений РЗЭ из растворов с pH 1.2 сопровождается в большинстве случаев упорядочением системы ($\Delta S_{\text{адс}} < 0$), а из растворов с pH 8 — ее разупорядочением ($\Delta S_{\text{адс}} > 0$). Последнее может

Таблица 3

Площадь (S_0), приходящаяся на одну молекулу (ион) адсорбата в предельно насыщенном адсорбционном слое частиц парафина, модифицированных ФОР

Адсорбат	pH раствора	A_∞ , ммоль/г	$S_0 \cdot 10^{20}$, м ²
Соединения: лантана	1.2	0.05	12.00
церия (III)		0.12	6.70
лантана	8.0	0.63	0.96
церия (III)		0.62	0.99

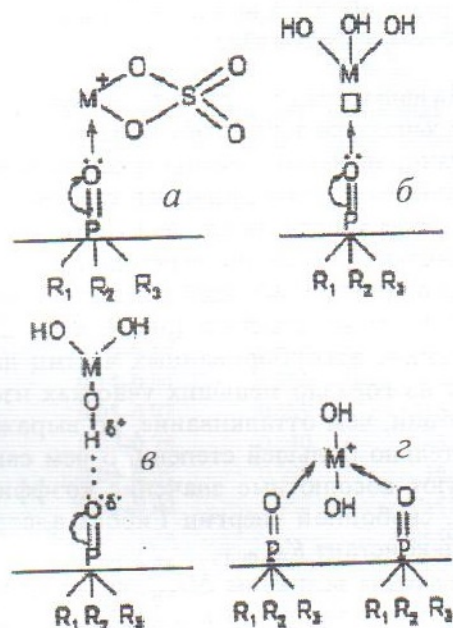


Рис. 5. Строение адсорбционных слоев и механизм взаимодействия соединений лантана и церия (III) на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР. pH 1.2 (а), 8 (б–з).

быть связано с вытеснением молекул растворителя из адсорбционного слоя, а также с десольватацией полярных групп адсорбата [20].

На основании экспериментально найденных значений предельной адсорбции A_∞ (табл. 3) и известной величины удельной поверхности адсорбента $S_{уд}$, равной 3.65 м²/г [10], была рассчитана площадь, приходящаяся на одну молекулу (ион) адсорбата в предельно насыщенном адсорбционном слое (S_0), по уравнению [19]:

$$S_0 = S_{уд} / (A_\infty \cdot N_A),$$

где N_A — постоянная Авогадро.

Оказалось (табл. 3), что при адсорбции соединений РЗЭ из растворов с pH 1.2 при 293 К величина S_0 больше, чем при адсорбции из растворов с pH 8. По-видимому, в первом случае имеет место параллельная ориентация адсорбата на поверхности адсорбента, а во втором — перпендикулярная.

Комплекс проведенных исследований и результаты ИК-спектроскопического изучения продуктов взаимодействия адсорбата и адсорбента [21] позволяют предположить следующее строение адсорбционных слоев (рис. 5) и механизм адсорбции соединений РЗЭ на поверхности частиц парафина, модифицированных ФОР, согласно которому взаимодействие адсорбата и адсорбента происходит благодаря образованию координационных (рис. 5, б) и водородных связей (в), а также за счет электростатического взаимодействия (а, з).

Авторы выражают благодарность директору Института органической химии НАН Украины, члену-корреспонденту НАН Украины В.И. Кальченко и к.х.н. С.И. Мирошниченко за предоставление фосфиноксида разнорадикального для исследований.

РЕЗЮМЕ. Вивчено адсорбцію сполук лантану та церію (III) на поверхні частинок парафіну, модифікованих фосфіноксидом різнорадикальним, у залежності від часу контакту фаз, pH розчинів та температури. Обрано адсорбційні рівняння (Генрі, Фрумкіна–Фаулера–Гуггенгейма), які найбільш повно описують експериментальні ізотерми адсорбції. Розраховано константи цих рівнянь і термодинамічні характеристики процесу. Встановлено, що адсорбція має змішаний характер з перевагою фізичної (pH 1.2) чи хімічної (pH 8) адсорбції. Показано, що відбувається зміна характеру взаємодії адсорбованих частинок по мірі заповнення адсорбційного шару. Запропоновано механізм адсорбції та будову адсорбційних шарів.

Ключові слова: адсорбція, сполуки лантану, сполуки церію (III), парафін, фосфіноксид різнорадикальний.

SUMMARY. The adsorption of lanthanum and cerium (III) compounds on the surface of paraffin particles modified by phosphinoxide with different radicals, depending on the contact time between the phases, solutions pH and temperature has been studied. The adsorption equations (Henry and Frumkin–Fowler–Guggenheim) that best describe the experimental adsor-

ption isotherms have been selected. The constants of these equations and thermodynamic characteristics of the process were calculated. It is established that the adsorption is mixed with a predominance of physical (pH 1.2) or chemical adsorption (pH 8). It is shown that there is a change of the adsorbed particles interaction nature as the filling of the adsorption layers. The mechanism of adsorption and the structure of adsorption layers are proposed.

Keywords: adsorption, lanthanum compounds, cerium compounds, paraffin, phosphin oxide with different radicals.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бескорований Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. -М.: Энергоатомиздат, 1995.
2. Гальдатеин Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. -М.: Металлургия, 1986.
3. Цымбал В.А., Колупаев И.Н. // Вісн. Харків. ун-ту. -2009. -868, вып. 3(43). -С. 106—111.
4. Сямка В.О., Іванов Б.Н. // Мінерал. журн. -2008. -30, № 1. -С. 94—103.
5. Рыбальский Н.Г. Экологические аспекты экспертизы изобретений: справочник эксперта и изобретателя. -М.: ВНИИПИ, 1989. -Т. 1.
6. Гальман А.М. Ионная флотация. -М.: Недра, 1982.
7. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. -Киев: УМК ВО, 1982.
8. Скрылев Л.Д., Костик В.В., Стрельцова Е.А. // Укр. хим. журн. -1988. -54, № 5. -С. 480—484.
9. Perlova O.V., Sazonova V.F., Pivneva V.V. // Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application. X Ukrainian-Polish Symposium. -Lviv, 2006. -P. 18—19.
10. Перлова О.В., Чернецкая В.В. // Вісн. Одес. націон. ун-ту. Сер. Хімія. -2014. -19, вип. 3(51). -С. 31—39.
11. Сальникова Е.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Караганда: Караганд. гос. ун-т, 1998.
12. Шевчук А.И., Иванова Ж.М., Степанова Л.И. // Журн. неорган. химии. -1969. -14, № 10. -С. 2839—2842.
13. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
14. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. -М.: Высш. шк., 1976.
15. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. -М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
16. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1989.
17. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г.Парфита, К.Рочестера: Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. -М.: Мир, 1986.
18. Дзязько Ю.С., Трачевский В.В., Рождественская Л.М. и др. // Журн. физ. химии. -2013. -87, № 5. -С. 1—6.
19. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. -М.: Химия, 1982.
20. Козановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др. Адсорбция органических веществ из воды. -Л.: Химия, 1990.
21. Перлова О.В., Чернецкая В.В. // Химия и технол. воды. -2015. -37, № 2. -С. 167—178.

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова

Поступила 26.08.2015

Н.В.Шматкова, И.И.Сейфуллина, А.В.Мазепа

ОСОБЕННОСТИ КОНДЕНСАЦИИ ГИДРАЗИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА С БЕНЗОЙНЫМ И 4-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗОЙНЫМ АЛЬДЕГИДАМИ

Определены особенности внутрисферной конденсации комплексов SnCl_4 с гидразидами бензойной, 2-гидроксibenзойной и изоникотиновой кислот с бенз- и 4-*N,N*-диметиламинбензальдегидами в ацетонитриле. Установлены (элементный анализ, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, термogravиметрия, кондуктометрия) состав и строение комплексов с гидразонами, образующимися в зависимости от наличия в их молекулах групп OH -, Npy -, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Ключевые слова: гидразидные комплексы, альдегиды, координационные соединения, внутрисферная конденсация, синтез, элементный анализ, спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ. Исследование реакционной способности гидразидных комплексов металлов представляет теоретический и прикладной интерес в плане их применения в синтезе соответствующих координационных соединений с гидразонами [1, 2]. Предпосылкой этому служит изменение реакционной способности гидразидов при координации к металлоцентру и, как результат, активирование реакции их конденсации с альдегидами [2]. Ранее [3] нами взаимодействием SnCl_4 с гидразидами бензойной (HВg) и салициловой (2-ОН—HВg) кислот в ацетонитриле впервые синтезированы комплексы-неэлектролиты состава $[\text{SnCl}_4(\text{HВg})]$ (1), $[\text{SnCl}_4(2\text{-ОН—HВg})]$ (2) с бидентатной $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{—N}(\text{NH}_2)$ координацией гидразида в кетонной форме.

Цель настоящей работы — определить реакционную способность соединений 1, 2 по отношению к бензойному и 4-диметиламинобензойному альдегидам и на примере последнего проследить влияние $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группы на таутомерную форму лиганда в образующихся комплексах. Наряду с этим целесообразно было синтезировать новый комплекс олова (IV) с гидразидом изоникотиновой кислоты, установить его строение и провести конденсацию с рассматриваемыми альдегидами. Выбор указанных объектов позволит проследить влияние наличия в их молекулах групп OH -, Npy -, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ на состав и строение образующихся продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали тетрахлорид олова ос.ч. ($\rho = 2.03$ г/мл), бензойный ($\rho = 1.014$ г/мл) и 4-*N,N*-диметила-

минобензойный ч. альдегиды, органические растворители ос.ч. и комплексы тетрахлорида олова с гидразидами (1, 2), полученные по методике [3].

Комплекс $[\text{SnCl}_4(\text{Ig}\cdot\text{H})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (3) синтезировали добавлением к горячей взвеси гидразида изоникотиновой кислоты (HIg , $3\cdot 10^{-3}$ моль в 10 мл ацетонитрила) при перемешивании $3\cdot 10^{-3}$ моль SnCl_4 . Светло-желтый раствор выдерживали при $\sim 55^\circ\text{C}$ (5–10 мин) до прекращения выделения из него белого дыма, а затем оставляли при комнатной температуре. Соединение белого цвета отделяли через 1 ч, промывали смесью бензол:ацетонитрил = 5:1 и сушили при 80°C до постоянной массы. Выход 87 %.

Найдено, %: Sn 27.11; N 12.81; C 21.94; H 2.30; C 132.36 (I). $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_4$. Вычислено, %: Sn 27.06; N 12.76; C 21.89; H 2.28; C 132.37. $\lambda_{\text{ДМФА}} = 570\text{ м}^{-1}\text{ см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Масс-спектр: m/z 361 $[\text{SnCl}_3(\text{Ig})]^+$ и 36 $[\text{HCl}]^+$. Термолиз (ΔT по ДТА (t_{max} эндо ↓, экзо ↑, °C) / Δm по ТГ, %): 120–175 (150↓) / 10.0 ($-\text{CH}_3\text{CN}$); 230–280 (260↓) / 8.7; 300–440 (330↑430↓) / 57.3; 440–600 (560↑) / 11.0.

Дополнительно для подтверждения внутрисферной конденсации координированных гидразидов в комплексах 1–3 с альдегидами были синтезированы бензоил-(2-гидроксibenзоил-, изоникотиноил)гидразоны бензойного (HВb, 2-ОН—HВb, HІb) и *p*-*N,N*-диметиламинобензойного (HВdb, 2-ОН—HВdb, HІdb) альдегидов взаимодействием соответствующих гидразидов кислот и альдегидов в метаноле по общей методике [4]. Выход, % ($t_{\text{пл}}$, °C): 76(210) HВb, 86(256) 2-ОН—HВb, 88(202) HІb, 78 (181) HВdb, 80(275) 2-ОН—

НВб), 90(206) НIdb. Частоты, см^{-1} в ИК-спектрах вышеприведенных гидразонов, соответственно, $\nu(\text{NH})$ — 3215, 3190, 3200, 3218, 3175, 3204; $\nu(\text{CN})_{\text{кольца}}$ — 3050, 3027, 3032, 3058, 3027, 3034; $\text{C}=\text{O}$ — 1645, 1636, 1690, 1672, 1644, 1660; $\text{C}=\text{N}$ — 1625, 1629, 1635, 1622, 1625, 1630; $\text{C}=\text{C}_{\text{кольца}}$ — 1488, 1602/1489, 1605/1588/1489, 1605/1580/1488, 1605/1576/1470, 1588/1480; $\{\sigma(\text{NH}) + \delta(\text{NCO})\}$ — 1555/1540, 1560/1542, 1548, 1538, 1550/1520; $\nu(\text{OH})$ — 3390 (2-OH—HBb) и 3380 см^{-1} (2-OH—HBdb); $\nu_{\text{ас}}$ — 995, 615, 405 (HIb) и 991, 618, 402 см^{-1} (HIdb).

Синтез продуктов взаимодействия гидразидных комплексов с альдегидами осуществляли смешиванием $2 \cdot 10^{-3}$ моль растворов соединений 1, 2 в 10 мл ацетонитрила с эквимольным количеством бензальдегида ($V = 0.22$ мл) или насыщенного при $t_{\text{кип}}$ раствора 4-диметиламинбензальдегида в ацетонитриле. В случае комплекса 3 указанные альдегиды добавляли к его взвеси в 20 мл ацетонитрила или к насыщенному при $t_{\text{кип}}$ раствору соответственно. Все образующиеся растворы выдерживали при 50 °С до начала кристаллизации, а затем (кроме продукта взаимодействия комплекса 2 с бензальдегидом) оставляли при 20 °С для полноты осаждения. Осадки отделяли, промывали ацетонитрилом и сушили при 80 °С до постоянной массы.

Найдено (для продукта взаимодействия комплекса 1 с бензальдегидом), %: N 12.53, C 75.08, H 5.43, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (HBb). Вычислено, %: N 12.50, C 75.0, H 5.40. $T_{\text{пл}} = 210$ °С. Выход 36 %. В масс-спектре (HBb) присутствует пик с m/z 225 $[\text{M}]^+$, $I = 83$ %.

Остальные продукты представляют собой комплексы олова (IV) с гидразонами состава $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH—HBb})]\text{CH}_3\text{CN}$ (I), $[\text{SnCl}_4(\text{IbpH})]$ (II), $[\text{SnCl}_4(\text{Bdb—H})]$ (III), $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH—Bdb—H})]$ (IV) и $[\text{SnCl}_4(\text{Ibp—H})]\text{CH}_3\text{CN}$ (V). Выход 57.0 (I), 82.0 (II), 81.4 (III), 76.3 (IV), 85.3 % (V).

Найдено, %: Sn 22.64, N 8.09, C 36.45, H 2.88, S 127.08 (I). $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_4$. Вычислено, %: Sn 22.58, N 7.99, C 36.52, H 2.85, S 127.01. Найдено, %: Sn 24.51, N 8.62, C 32.15, H 2.31, S 129.18 (II). $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OSnCl}_4$. Вычислено, %: Sn 24.44, N 8.65, C 32.12, H 2.26, S 129.24. Найдено, %: Sn 22.34, N 7.86, C 36.41, H 3.18, S 126.89 (III). $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O—SnCl}_4$. Вычислено, %: Sn 22.49, N 7.96, C 36.38, H 3.22, S 126.91. Найдено, %: Sn 21.70, N 7.72, C 35.40, H 2.93, S 125.84 (IV). $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_4$. Вычислено, %: Sn 21.87, N 7.74, C 35.38, H 2.95, S 126.17. Найдено, %: Sn 21.34, N 10.11, C 36.73, H

3.41, S 122.85 (V). $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OSnCl}_4$. Вычислено, %: Sn 21.36, N 10.08, C 36.71, H 3.42, S 125.55.

Элементный анализ продуктов выполняли на полуавтоматическом CHN-анализаторе, хлор определяли меркурометрически [5], олово — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на приборе Optima-2100 DV фирмы Perkin-Elmer.

Термическую устойчивость соединений изучали в платиновых тиглях на дериватографе Q-1500 D Paulik–Paulik–Erdey в воздушной среде в интервале 20–1000 °С (скорость нагревания — 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ — 1/5 максимальной, эталон — Al_2O_3). Наличие сольватированных молекул растворителя в полученных комплексах устанавливали расчетами убыли массы по кривым ТГ их термограммам, а также изотермическим выдерживанием комплексов при температуре начала первого эндоефекта по кривым ДТА с последующим анализом твердых остатков.

Молярную электропроводность (λ) 0.001 М растворов комплексов в ДМФА и нитробензоле измеряли на кондуктометре Эксперт-002 при 25 °С, тип электролита определяли в соответствии с таблицами [6].

ИК-спектры (4000–400 см^{-1}) образцов, таблетированных с KBr, записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S, а масс-спектры — на приборе MX-1321 с прямым вводом пробы в область ионизации при ионизирующем напряжении 70 эВ, температура источника 220 °С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследование взаимодействия SnCl_4 с гидразидом изоникотиновой кислоты показало, что в ацетонитриле, с учетом приведенных выше результатов, образуется комплекс-неэлектролит $[\text{SnCl}_4(\text{IgH})]\text{CH}_3\text{CN}$ (3), в котором, как и в соединениях 1, 2 [3], реализуется молярное соотношение Sn : лиганд : Cl = 1 : 1 : 4.

В ИК-спектре (3) ($\nu_{\text{ас}}/\nu_{\text{с}}(\text{NH}_2)$ — 3243, 3134; $\delta(\text{NH}_2)$ — 1642; $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кольца}}$ — 1600, 1509; $\{\delta(\text{NCO}) + \delta(\text{CCO}) + \nu(\text{C}=\text{N})\}$ — 1551; $\omega(\text{NH}_2)$ — 1371; δ_{py} — 1005, 625, 421; $\nu(\text{Sn}=\text{O})$ — 582; $\nu(\text{Sn}=\text{N})$ — 475) по сравнению с HIg ($\nu(\text{NH})$, $\nu_{\text{ас}}/\nu_{\text{с}}(\text{NH}_2)$ — 3304, 3190, 3111; $\nu(\text{C}=\text{O})$ — 1667; $\delta(\text{NH}_2)$ — 1634; $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кольца}}$ — 1602, 1490; $\{\delta(\text{NCO}) + \delta(\text{CCO}) + \nu(\text{C}=\text{N})\}$ — 1555; $\{\delta(\text{HNC}) + \omega(\text{NH}_2)\}$ — 1410, 1334; δ_{py} — 994, 610, 410) отсутствует полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$, уменьшается количество полос в области коле-

баний $\{\nu(\text{NH}), \nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)\}$, а также $\{\delta(\text{HNC}) + \omega(\text{NH}_2)\}$, повышаются $\delta(\text{NH}_2)$, δ_{py} и появляются частоты $\nu(\text{Sn-N})$ и $\nu(\text{Sn-O})$.

Из этого следует, что в комплексе 3, в отличие от 1, 2, реализуется циклическая O,N-бидентатная координация снойной формы лиганда. С учетом наличия в составе комплекса четырех хлоридных ионов и его электронейтральности компенсация заряда на координационном узле $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}^-$ происходит за счет протонирования вакантного пиридинового атома азота, что характерно для цвиттер-ионных комплексов олова (IV) с пиридиноилгидразонами [7].

По результатам анализа полученных продуктов конденсации соединений 1–3 с альдегидами было установлено, что при взаимодействии комплекса I с бензальдегидом в кристаллическую фазу выделяется бензоилгидразон бензальдегида, а с 2, 3, как более устойчивые, — комплексы с гидрозами бензальдегида $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (I), $[\text{SnCl}_4(\text{Ib-H})]$ (II). В реакции с диметиламинобензальдегидом независимо от наличия и природы заместителя в ароматическом кольце гидрозида в соединениях 1–3 образуются комплексы III–V с соответствующими гидрозами — $[\text{SnCl}_4(\text{Bdb-H})]$ (III), $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Bdb-H})]$ (IV), $[\text{SnCl}_4(\text{Idb-H})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (V). Комплексы I–V хорошо растворимы в ДМФА, ДМСО, средние (максимальная концентрация составляет $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) — в метаноле, нитробензоле (I, III, IV) и ацетонитриле (I, IV), не растворимы в диэтиловом эфире и хлороформе. В растворе ДМФА значения λ (I–V) сначала находятся в пределах $52\text{--}57 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, характерных для неэлектролитов, а затем в течение 24–48 ч достигают значений двухионных электролитов $62.0\text{--}82.6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ [6]. Комплексы I, III, IV в нитробензоле — неэлектролиты ($\lambda = 4.34, 5.6$ и $6.0 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ соответственно).

Термогравиметры I, V отличаются от остальных комплексов наличием низкотемпературного эффекта десольватации (таблица). Убыль

Результаты исследования термической устойчивости комплексов I–V

Соединение	ΔT (t_{max} , °C)	Δm (ТГ)	SnO_2 теор	SnO_2 практ по ТГ
		%		
$[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (I)	90–210 (150↓)	7.8	27.8	18.2
	230–310 (260↓ 280↑)	28.0		
	310–700 (560↑)	46.0		
$[\text{SnCl}_4(\text{Ib-H})]$ (II)	280–340 (330↓)	10.0	31.0	12.0
	390–490 (480↑)	74.0		
	490–620 (560↑)	4.0		
$[\text{SnCl}_4(\text{Bdb-H})]$ (III)	290–310 (300↓)	13	28.6	23.0
	310–380 (375↑)	16		
	380–760 (630↑)	48		
$[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Bdb-H})]$ (IV)	270–320 (310↓)	12	27.7	25.0
	320–415 (350↓ 380↑)	16.8		
	415–760 (530↑ 620↑)	46.2		
$[\text{SnCl}_4(\text{Idb-H})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (V)	163–235 (230↓)	8	26.4	27.0
	320–430 (350↑ 410↑)	32		
	430–680 (640↑)	33		

массы (Δm) после их изотермического выдерживания при 150 (I) и 230 °C (V) — 8.1 (I), 8.0 % (V) практически соответствовала рассчитанной Δm по ТГ для данного эффекта и $\Delta m_{\text{теор}}$ (–1 CH_3CN = 7.57 (I) и 7.20 % (V)), а содержание хлора в образующихся продуктах (Ia — 28.36, Va. — 21.85 %) совпало с вычисленным для несольватированных I, V. Их термораспад, как и II–IV, носит ступенчатый характер, сопровождается эндо(↓)- и экзо(↑)-эффектами с убылью массы по ТГ.

На первой стадии происходит дегидрохлорирование, которое в случае соединения I начинается при более низкой температуре. Благодаря наличию перед второй стадией (в интервале 340–380 °C) термически стабильного участка на кривой ТГ комплекса II, было проведено изотермическое выдерживание его образца при 290 °C. Убыль массы (8.3 %) и результаты анализа образующегося продукта подтвердили, что при этом удаляется 1 моль хлороводорода (найден Cl (Sn): 22.7 (26.2 %); вычислено для $[\text{SnCl}_3(\text{Ib})]$ — 23.7 (26.4 %)). Заканчивается термолиз I–V образованием SnO_2 , масса которого, с учетом расчетов по ТГ, в случае I–III меньше теоретически рассчитанной (таблица). Вероятно, их окислительная

термодеструкция, в отличие от IV, V частично сопровождается образованием газообразных оловохлорсодержащих частиц. В масс-спектре комплекса I присутствуют пики ионов с m/z 36 $[\text{HCl}]^+$, 225 $[\text{SnCl}_3]^+$ и соответствующего гидразона 240 $[2\text{-OH-HBb}]^+$, а в II–V — 36 $[\text{HCl}]^+$ и комплексных частиц $[\text{SnCl}_3(\text{L})]^+$, где HL — соответствующий гидразон. Среди оловосодержащих частиц наибольшей интенсивностью обладает пик для изотопа ^{120}Sn .

Из этого следует, что координированная к олову гидразидная аминогруппа в соединениях I–3 вступает в реакцию конденсации с альдегидами с образованием комплексов I–V с соответствующими гидразонами. Различие в поведении комплексов I и II–V под действием электронного удара свидетельствует о более высокой прочности связей олова в II–V и их структурном отличии от соединения I.

Способ координации и форма гидразона в комплексах I–V обоснованы данными ИК-спектроскопии с использованием результатов работ [4, 8–10]. В спектре соединения I ($\nu(\text{OH})$ — 3386; $\nu(\text{NH})$ — 3152; $\nu(\text{CH})_{\text{кольца}}$ — 3041; $\nu(\text{C}=\text{O})$ — 1620 (I); $\nu(\text{C}=\text{N})$ — 1607; $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кольца}}$ — 1600/1490; $\{\delta(\text{NH}) + \delta(\text{NCO})\}$ — 1549/1528; $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ — 585 (I); $\nu(\text{Sn}-\text{N})$ — 462) по сравнению с гидразоном 2-OH-HBb сохраняется частота $\nu(\text{OH})$, претерпевают низкочастотное смещение $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{CH}=\text{N})$, $\nu(\text{NH})$ и $\{\sigma(\text{NH}) + \delta(\text{NCO})\}$ и появляются $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ и $\nu(\text{Sn}-\text{N})$ [9], что указывает на сохранение в комплексе кетонной формы лиганда, существующей в соединении I, и связывание атома олова с атомами кислорода карбонильной и азота азометиновой групп [4].

В спектрах комплексов II–V ($\nu(\text{OH})$ — 3375 (IV); $\nu(\text{CH})_{\text{кольца}}$ — 3050 (II), 3039 (III), 3034 (IV), 2923 (V); $\nu(\text{C}=\text{N})$ — 1630 (II), 1621 (III), 1620 (IV), 1615 (V); $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кольца}}$ — 1603/1485 (II), 1606/1586/1488 (III), 1608/1586/1489 (IV), 1600/1497 (V); δ_{py} — 1005, 625, 421 (II) и 1003, 627, 417 cm^{-1} (V); $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ — 584–570 (II–V); $\nu(\text{Sn}-\text{N})$ — 478–470 (II–V) в области 1672–1600 cm^{-1} , по сравнению с соответствующими гидразонами, исчезают $\nu(\text{C}=\text{O})$ и наблюдаются только $\nu(\text{CH}=\text{N})$ и $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кольца}}$. Наряду с этим отсутствуют $\nu(\text{NH})$, $\delta(\text{NH})$ и появляются $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ и $\nu(\text{Sn}-\text{N})$ [9].

Это свидетельствует о том, что в соединениях II, V сохраняется енольная форма лиганда, реализующаяся в исходном гидразидном комплек-

се 3, а в III, IV, в результате конденсации 1, 2 с диметиламинобензальдегидом — изменяется с кетонной (1, 2) на енольную. Происходит замыкание цикла с участием атома кислорода оксиазинной группы и азота азометиновой. С учетом указанного способа связывания, сохранения частоты $\nu(\text{OH})$ -группы гидразидного фрагмента в спектре IV по сравнению с 2-OH-HBdb, а также результатов элементного анализа и измерения электропроводности, в комплексах II–V на координационном узле олова $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}^-$ формируется отрицательный заряд, который компенсируется за счет протонирования Npy (II, V), а в III, IV — $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группы. В пользу этого свидетельствует смещение в высокочастотную область на 10–15 cm^{-1} частот колебаний пиридинового кольца в спектрах II, V и появление новых интенсивных полос в области 2330–2340 cm^{-1} , характерных для колебаний группы $-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$ [8], в спектрах III, IV по сравнению с соответствующими с гидразонами. На основании совокупности полученных данных для всех рассматриваемых соединений была предложена схема их строения (см. с. 26).

Показано, что при взаимодействии гидразидных комплексов тетрахлорида олова 1–3 с альдегидами происходит внутрисферная конденсация. Однако только в случае гидразидного комплекса I и бензальдегида образуется гидразон (HBb), а в остальных — комплексы с гидразонами I–V. Такое различие, исходя из схем строения исходных альдегидов и гидразидных комплексов, обусловлено наличием в их молекулах электронодонорных заместителей. Характерно, что наличие OH-группы, проявляющей (+M-эффект), в молекуле комплекса 2 приводит к увеличению электронной плотности на атоме кислорода карбонила, упрочнению существующего металлоцикла и сохранению его в составе комплекса I. Введение диметиламинной группы (+M-эффект) в ароматическое кольцо бензойного альдегида способствует образованию устойчивого комплекса соединения III с гидразоном за счет увеличения электронной плотности на азометиновом атоме азота.

Координационный узел $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}$ и закономерность формирования таутомерной формы лиганда в комплексах с гидразонами I–V сохраняется такой же, как и в гидразидных 1–3: кетонная (при отсутствии вакантного атома азота в

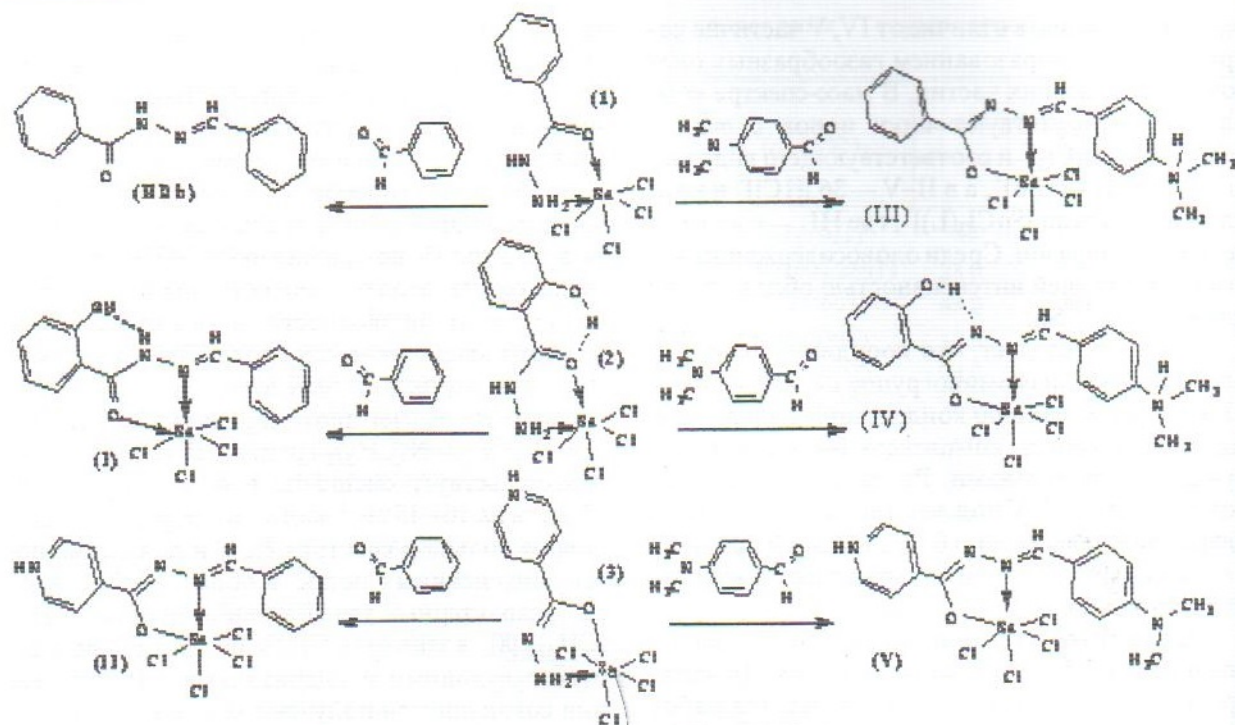


Схема строения комплексов SnCl_4 с гидразидами 1–3 и продуктами их конденсации с альдегидами I–V.

лиганде I) и енольная, цвиттер-ионная форма, протонированная по атому азота N^+H или группы $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (при наличии обеих протонируется первый).

РЕЗЮМЕ. Визначено особливості внутрішньосферної конденсації комплексів SnCl_4 з гідразидами бензойної, 2-гідроксибензойної та ізонікотинової кислот з бенз- і 4- N,N -диметиламінобензальдегідами в ацетонітрилі. Встановлено (елементний аналіз, ІЧ-спектроскопія, мас-спектрометрія, термогравіметрія, кондуктометрія) склад та будову комплексів з гідразонами, які утворюються в залежності від наявності в їх молекулах груп OH -, N^+H , $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Ключові слова: гідразидні комплекси, альдегіди, координаційні сполуки, внутрішньосферна конденсація, синтез, елементний аналіз, спектроскопія.

SUMMARY. Features of inner-condensation of SnCl_4 complexes with hydrazides of benzoic, 2-hydroxybenzoic and isonicotinic acid with benz- and 4- N,N -dimethylaminobenzaldehydes were determined in acetonitrile. Installed (elemental analysis, IR spectroscopy, mass spectrometry, thermogravimetry, conductivity) the composition and structure of complexes with hydrazones

formed depending on the presence in their molecules of groups OH -, N^+H , $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Keywords: hydrazides complexes, inner-condensation, synthesis, elemental analysis, spectroscopy.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. -Ростов на/Д.: ЛаПО, 2000.
2. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. -Л.: Химия, 1987.
3. Шматкова Н.В., Сейфуллина И. И., Мазена А.В. и др. // Укр. хим. журн. -2014. -80, № 5. -С. 3—8.
4. Jadon Gunjan, Bhadauria R.S., Diwaker A.K. // Int. J. Pharm. Sci. Res. -2011. -2, № 9. -P. 2408—2412.
5. Cheng F.W. // Microchem. J. -1959. -24, № 6. -P. 989—991.
6. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. -1971. -№ 7. -P. 81—122.
7. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Старикова З.А. // Журн. неорган. химии. -2015. -41, № 5. -С. 259—265.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
9. Sedaghat T., Monajjemzadeh M. // J. Iran. Chem. Soc. -2011. -8, № 2. -P. 477—483.
10. Min Hong, Han-Dong Yin, Shao-Wen Chen, Da-Qi Wang. // J. Organomet. Chem. -2010. -695, № 5. -P. 653—662.

Л.А.Купчик, В.В.Стрелко, Н.В.Сич

**КИСЛОТНІ КАТАЛІЗАТОРИ НА ОСНОВІ СУЛЬФОВАНИХ
ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ РЕАКЦІЇ ГІДРОЛІЗУ САХАРИДІВ**

Вивчено умови одержання вуглецевих каталізаторів методом попереднього активування лігніно-целюлозних природних матеріалів з наступним сульфуванням сірчаною кислотою для реакції гідролізу сахаридів. Досліджено реакцію каталітичного гідролізу сахаридів (крохмалю та сахарози) при використанні в якості каталізаторів сульфованих вуглецевих матеріалів. Визначено константи швидкості та енергію активації реакції гідролізу сахарози.

Ключові слова: вуглецеві каталізатори, гідроліз, сахароза, крохмаль.

ВСТУП. Виробництво хімічних продуктів із відновлювальних природних ресурсів набуває все більшої значимості через зменшення природних копалин та забезпечення більш стабільного розвитку суспільства. Визнано, що природні біополімери будуть відігравати головну роль в якості сировини при переході від нафти та природного газу до відновлювальних джерел енергії. Природні рослинні біополімери мають значні відновлювальні запаси, а найбільш передові сучасні науково-дослідні роботи мають за мету їх селективне перетворення на потрібні господарству хімічні речовини та продукти [1].

Одержання моносахаридів, зокрема глюкози та фруктози, що можуть бути використані в якості вихідної речовини для синтезу різноманітних хімічних продуктів, традиційно здійснюється шляхом гідролізу полісахаридів (целюлози, крохмалю) та дисахаридів (сахарози, мальтози, целобіози) [2].

Ці сахариди широко представлені в рослинному світі та є головними сировинними вуглеводами, придатними для синтезу станолу, бутанолу, гліцерину, лимонної та леулінової кислот, декстринів, лікувальних засобів та інш. [3]. У результаті гідролізу сахариди перетворюються на моносахариди, які досить широко використовуються в фармації та харчовій промисловості [4].

На сьогодні масштаби переробки полісахаридів обмежені через недосконалість традиційних технологій їх переробки. Тривалий час при реалізації каталітичного гідролізу використовуються корозійно-активні та екологічно небезпечні мінеральні кислоти (здебільшого HCl , H_2SO_4),

а також ферменти. Технологічні проблеми їх застосування пов'язані з проблемою регенерації каталізатора та складнощами виділення цільового продукту і каталізатора з реакційного середовища [5]. Тому використання твердих кислотних каталізаторів замість розчину кислот та ферментів дозволяє вирішити цю проблему шляхом розділення продуктів та каталізатора, а також забезпечити екологічність процесу.

На цей час відомі дані про використання в якості твердих каталізаторів гідролізу вуглеводів іонообмінних смол [6], сульфованого діоксиду кремнію [7], цеолітів [8], оксидів перехідних металів Nb_2O_5 , Al_2O_3 , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ [9], вуглецевих матеріалів, оброблених сірчаною кислотою для утворення $-\text{SO}_3\text{H}$ -груп на їх поверхні [10]. Багато звичайних носіїв (оксид алюмінію, кремнезем та цеоліти) легко деградують у водних розчинах при підвищених температурах. Відомі літературні дані [2, 9, 17–22] свідчать про повільне протікання (200–500 хв) процесу гетерогенного каталітичного гідролізу сахарози. При цьому не всі каталізатори здатні забезпечити 100 %-й гідроліз сахарози.

Мета цієї роботи — розробка наукових засад передових методів синтезу, вивчення каталітичних властивостей та способів використання вуглецевих протонних каталізаторів для переробки рослинних біополімерів і подальшого отримання цінних енергетичних та харчових продуктів представляється сучасною та актуальною. Робота також містить дослідження каталітичного гідролізу деяких сахаридів (крохмалю та сахарози) під дією одержаних нами нових сульфованих вуглецевих каталізаторів та визначення вза-

Таблиця 1

Структурно-поруваті та іонообмінні характеристики кислотних каталізаторів на основі кісточкової сировини

Вихідна сировина	Технологічні параметри обробки	Каталізатор	V_s , см ³ /г	COE, мг-екв/г	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$S_{\text{ме}}$, м ² /г	V_t , см ³ /г
Абрикосова кісточка без обробки	Вихідна, без обробки	AK	0	—	2.5	2.1	0.005
	Піроліз в атмосфері Ar, 400 °C, обробка H ₂ SO ₄	AK-Ar-S	0.06	3.2	438	30.3	0.22
	Піроліз в атмосфері H ₂ O, 400 °C, обробка H ₂ SO ₄	AK-H ₂ O-S	0.06	3.1	461	27.5	0.23
Абрикосова кісточка, оброблена NaOH	Вихідна, оброблена NaOH	AK-NaOH	0	—	1.0	1.0	0.003
	Піроліз в атмосфері Ar, 400 °C, обробка H ₂ SO ₄	AK-NaOH-Ar-S	0.31	4.7	529	36.4	0.26
	Піроліз в атмосфері H ₂ O, 400 °C, обробка H ₂ SO ₄	AK-NaOH-H ₂ O-S	0.24	4.3	376	54.9	0.21
Шкаралупа волоського горіха без обробки	Піроліз в атмосфері Ar, 400 °C, обробка H ₂ SO ₄	CGO-Ar-S	0.19	4.6	164	46	0.11
	Піроліз в атмосфері H ₂ O, 400 °C, обробка H ₂ SO ₄	CGO-H ₂ O-S	0.18	5.6	57.8	43.7	0.04
Шкаралупа волоського горіха, оброблена NaOH	Піроліз в атмосфері Ar, 400 °C, обробка H ₂ SO ₄	CGO-NaOH-Ar-S	0.11	5.5	133	25.4	0.09
	Піроліз в атмосфері H ₂ O, 400 °C, обробка H ₂ SO ₄	CGO-NaOH-H ₂ O-S	0.11	5.4	39	8.7	0.032

смов'язку між структурою та хімією поверхні цих матеріалів і їх каталітичною активністю.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Сульфовані каталізатори готували з подрібнених абрикосових кісточок та шкаралупи волоського горіха розміром 0.5–3.0 мм за різними технологічними схемами. Одним із варіантів передбачалось перед піролізом часткове вилучення з вихідного матеріалу лігніну шляхом обробки лугом (NaOH). Після піролізу в атмосфері інертного газу чи водяної пари отриманий продукт сульфували концентрованою сірчаною кислотою при температурі 180 °C протягом 4 год, відмивали до нейтрального значення pH та висушували.

Дані про порувату структуру та іонообмінні властивості одержаних вуглецевих каталізаторів, що були використані в роботі, наведені в табл. 1. Порувату структуру оцінювали, вимірюючи об'єм сорбційних пор по бензолу (V_s , см³/г) [11]. Величини статичної обмінної ємності (COE, мг-екв/г), визначені згідно з [12], свідчать про наявність на поверхні вуглецевого каталізатора сильних кислотних груп: фенольних, лактонних, карбоксильних та сульфогруп.

Питому площу поверхні та об'єм пор вста-

новлювали за ізотермою адсорбції–десорбції азоту при 77 K. Вимірювання ізотерм здійснювали на газо-адсорбційному аналізаторі AUTOSORB-6B (Quantachrome, USA). Параметри поруватості структури розраховували за допомогою програмного забезпечення AUTOSORB-1 (Quantachrome, USA). Питому площу поверхні ($S_{\text{ВЕТ}}$, м²/г) визначали методом Брунауера–Еммета–Теллера (БЕТ) [13, 14] у діапазоні відносних тисків 0.05–0.3, питому поверхню мезопор ($S_{\text{ме}}$, м²/г) — методом порівняння ізотерми адсорбції з адсорбцією на непоруватому адсорбенті з близькою хімією поверхні (t -метод) [15], а питому поверхню та об'єм мікропор — методом Дубініна–Радускевича [16]. Сумарний об'єм пор (V_t , см³/г) знаходили, перераховуючи максимальну адсорбцію азоту на об'єм пор, використовуючи молярний об'єм рідкого азоту при 77 K (0.03467 см³/ммоль).

Представлені в табл. 1 дані свідчать про те, що в результаті запропонованої схеми обробки вихідної кісточкової сировини значно збільшується питома поверхня матеріалу з 1–3 до 300–500 м²/г (у абрикосової кісточкі) та дещо нижча при обробці горіхової шкаралупи. Хімія поверхні зразків, одержаних після сульфування ха-

рактизується значним вмістом кислотних поверхневих груп (від 3 до 5 мг-екв/г). Поясненням цьому є те, що після сульфування такі матеріали набувають хімічно зв'язаних з крайовими вуглецевими атомами функціональних угруповань $-\text{SO}_3\text{H}^+$, $-\text{COO}^-\text{H}^+$ та $-\text{OH}^+$, які детермінують протонну каталітичну активність цих матеріалів.

Контролюючи процеси піролізу та використовуючи принцип вибору в якості вихідної сировини природні матеріали (абрикосові кісточки, шкаралупи горіхів), ми синтезували міцні гранульовані каталізатори переносу протону з розвиненою поруватою структурою.

Каталітичну активність отриманих нами зразків вуглецевих сульфованих матеріалів досліджували в реакції гідролізу крохмалю та сахарози (інвертування). Гідроліз крохмалю здійснювали при температурі 138–147 °С в автоклаві в присутності досліджуваного каталізатора протягом 1 год. Вихідна концентрація крохмальної суспензії складала 10 % мас., співвідношення маси твердого каталізатора до маси крохмалю становило 1:10. У фільтраті визначали вміст глюкози методом Найта і Аллена (ICUMSA) [16]. Результати дослідів по гідролітичному розщепленню крохмалю шляхом гетерогенного каталізу на сульфованих вуглецевих матеріалах представлені на рис. 1.

З наведених даних можна бачити, що найбільшу каталітичну активність проявляють матеріали, отримані на основі абрикосових кісточок, що зазнали сульфування сірчаною кислотою при 180 °С. Позитивними властивостями ці зразки завдячують високій механічній міцності, стабільності структури, значному вмісту кислотних

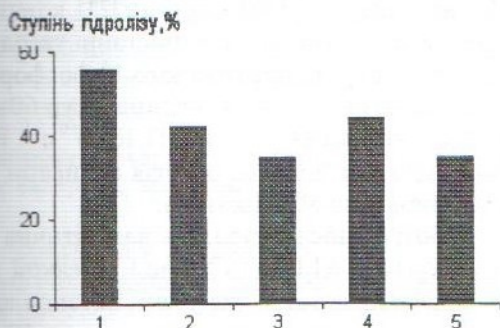


Рис. 1. Каталітична активність вуглецевих каталізаторів у реакції гідролітичного розщеплення крохмалю: 1 — АК- NaOH -Ар-С; 2 — АК- NaOH - H_2O -С; 3 — СГО- NaOH - H_2O -С; 4 — АК-Ар-С; 5 — СГО- H_2O -С.

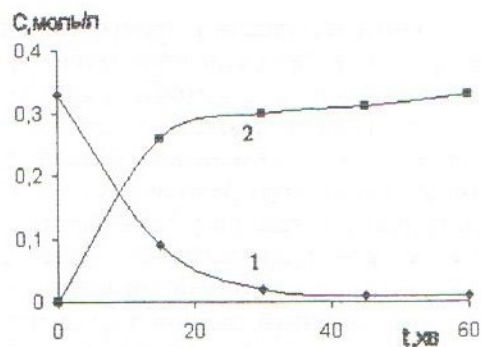


Рис. 2. Кінетика гідролізу сахарози (1) та накопичення моносахаридів (2) під дією каталізатора АК- NaOH -Ар-С.

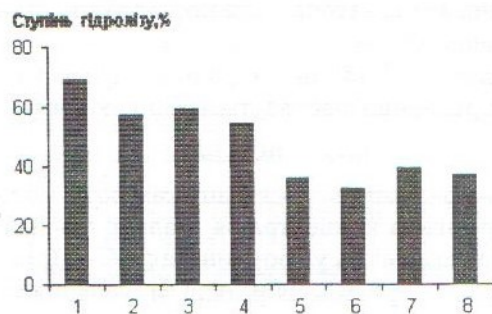


Рис. 3. Каталітична активність вуглецевих каталізаторів у реакції гідролітичного розщеплення сахарози: 1 — АК- NaOH -Ар-С; 2 — АК- NaOH - H_2O -С; 3 — АК-Ар-С; 4 — АК- H_2O -С; 5 — СГО-Ар-С; 6 — СГО- H_2O -С; 7 — СГО- NaOH -Ар-С; 8 — СГО- NaOH - H_2O -С.

груп ($\text{COE} = 4.3\text{--}4.7$ мг-екв/г) та максимально-му виходу цільового продукту. На зразках, отриманих зі шкаралупи волоського горіха, максимальний вихід глюкози склав приблизно 35 %.

Процес інвертування розчинів сахарози здійснювали при температурі 100 °С за різної тривалості реакції. Вихідна концентрація сахарози складала 10 % мас. (0.33 моль/л). Співвідношення маси твердого каталізатора до маси сахарози становило 1:10. Відбір проб проводили з інтервалом 15 хв. У фільтраті визначали вміст редукувальних речовин (глюкози та фруктози) методом, приведеним у роботі [16]. Як приклад, на рис. 2 представлена кінетика гідролітичного розщеплення сахарози і накопичення моносахаридів (глюкози і фруктози).

На діаграмі (рис. 3) представлені дані про каталітичну активність досліджуваних зразків кислотних каталізаторів за перші 15 хв протікання реакції гідролізу сахарози.

Видно, що каталітична активність отрима-

них сульфонованих матеріалів у процесі гідролізу цукрових розчинів найбільш притаманна зразкам на основі абрикосової кісточки завдяки стабільності структури та високому вмісту кислотних груп ($\text{CO}_2 = 4.3\text{--}4.7$ мг-екв/г). Максимальний вихід редуковувальних речовин складає 60–69 % при тривалості гідролізу 15 хв. На зразках, отриманих зі шкаралупи волоського горіха, максимальний вихід редуковувальних речовин склав 30–40 %. Слід зазначити, що при проведенні реакції гідролізу протягом 60 хв практично вся сахароза зазнає гідролітичного розщеплення на всіх сульфонованих каталізаторах, тоді як без використання каталізаторів таке розкладання становить менше 0.1 %.

Відомо [17, 18], що гідроліз сахарози у водному середовищі відбувається за рівнянням:

$$\ln C = \ln C_0 - kt,$$

де C_0 — початкова концентрація сахарози, моль/л; C — проміжна концентрація, моль/л; t — час, с. Лінійна залежність у координатах $\ln C$ — t (рис. 4) підтверджує протікання реакції за рівнянням першого порядку.

На основі одержаних даних визначили константи швидкості реакції гідролізу сахарози з отриманими нами кислотними протонними ката-

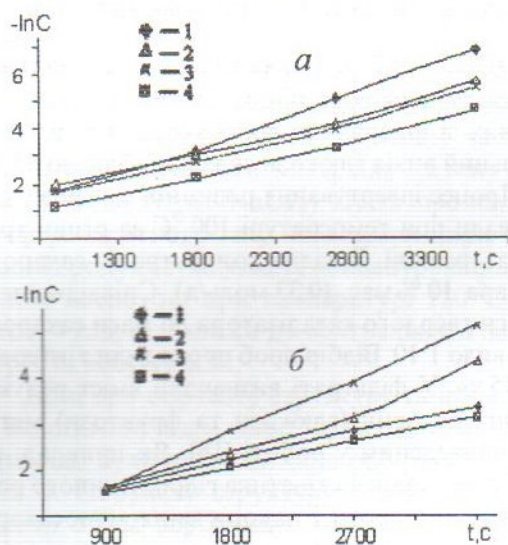


Рис. 4. Залежність $\ln C$ сахарози від тривалості гідролізу з каталізаторами на основі абрикосової кісточки (а): 1 — АК- NaOH - Ar-S ; 2 — АК- NaOH - $\text{H}_2\text{O-S}$; 3 — АК- Ar-S ; 4 — АК- $\text{H}_2\text{O-S}$ та шкаралупи волоського горіха (б): 1 — СГО- Ar-S ; 2 — СГО- $\text{H}_2\text{O-S}$; 3 — СГО- NaOH-Ar-S ; 4 — СГО- $\text{NaOH-H}_2\text{O-S}$.

Т а б л и ц я 2

Константи швидкості (k) та енергії активації каталітичного гідролізу (E_a) сахарози при використанні кислотних каталізаторів

Каталізатор	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
АК- Ar-S	13.1	23.3
АК- $\text{H}_2\text{O-S}$	10.7	30.5
АК- NaOH-S	13.1	25.5
АК- NaOH-Ar-S	16.1	10.6
АК- $\text{NaOH-H}_2\text{O-S}$	12.3	20.1
СГО- Ar-S	6.1	49.1
СГО- $\text{H}_2\text{O-S}$	5.6	54.0
СГО- NaOH-Ar-S	11.6	47.5
СГО- $\text{NaOH-H}_2\text{O-S}$	12.0	67.1
Рідкий каталізатор H_2SO_4 [20]	24.4	96.3

лізаторами (табл. 2).

Розраховані за рівнянням Арреніуса [19] значення енергії активації складають 54.0 кДж/моль у випадку гідролізу з використанням каталізатора АК- $\text{NaOH-H}_2\text{O-S}$, в той час із літературних даних відомо, що при гомогенному каталізі з сірчаною кислотою (при її концентрації 7–25 % мас. та температурі 17–40 °С) константи швидкості гідролізу варіюються від $0.53 \cdot 10^{-4}$ до $59.73 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$, а енергія активації складає приблизно 100 кДж/моль [20]. Відомо, що при застосуванні для гідролізу сахарози каталізаторів CH_3COOH і Purolite C 106 EP при температурі 50 °С константа швидкості становить у гетерогенній системі $4.90 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$, що в 18 разів вище, ніж у гомогенній системі ($2.69 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$).

Згідно з літературними даними [21], константи гідролізу сахарози при використанні твердого каталізатора SiO_2 , модифікованого 12-фосфоровольфрамовою кислотою, для температур 60–85 °С знаходяться в діапазоні $1.49\text{--}11.10 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$. Розрахована для цих значень енергія активації дорівнює приблизно 80 кДж/моль.

У роботі [9] досліджувалась каталітична активність $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (16 % мас.) у реакції гідролізу сахарози за таких же умов. Встановлено, що константи швидкості для температур 50–80 °С лежать у діапазоні $2.20\text{--}12.28 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$, а енергія активації цієї реакції складає 54 кДж/моль. При використанні промислового каталізатора Amberlite IR-120B (іоно-обмінні гранули з $-\text{SO}_3\text{H}$ -

групами) [21] в інтервалі температур 55–70 °C енергія активації гідролізу сахарози становить 59 кДж/моль. Стиролдивінілбензолні сополімери Amberlite IR-120H (20 %) та Amberlite IR-200 (8 %) виявляють високу каталітичну активність у реакції гідролізу сахарози — $7.0\text{--}56.3 \cdot 10^{-4}$ та $5.3\text{--}105.8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а енергія активації дорівнює 65 та 91 кДж/моль відповідно [22].

Таким чином, представлені дослідження свідчать про можливість одержання сильнокислотних вуглецевих каталізаторів шляхом піролізу при відносно невисоких температурах та наступного сульфонування фруктових кісточок та шкаралупи горіхів. Отримані нами матеріали суттєво переважають тверді кислотні каталізатори, описані в літературі, не тільки за параметрами поруватості структури, але і за кислотністю поверхні. Важливим моментом є також та обставина, що створені каталізатори є гранульованими, і це є принципово важливим при організації процесу безперервного інвертування цукру в динамічному режимі.

Величини констант швидкості та енергії активації реакції гідролізу сахарози, визначені з використанням якості каталізаторів нових сульфонованих вуглецевих матеріалів, співставні з літературними даними для найбільш ефективних твердих кислотних каталізаторів $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{--Al}_2\text{O}_3$, Amberlite IR-120B та Amberlite IR-120H.

РЕЗЮМЕ. Изучены условия получения углеродных катализаторов методом предварительного активирования лигнино-целлюлозных природных материалов с последующим сульфированием углеродных матриц серной кислотой для реакции гидролиза природных сахаридов. Исследована реакция каталитического гидролиза сахаридов (крахмала и сахарозы) при использовании в качестве катализаторов сульфированных углеродных материалов. Определены константы скорости и энергия активации реакции гидролиза сахарозы.

Ключевые слова: углеродные катализаторы, гидролиз, сахароза, крахмал.

SUMMARY. Conditions for obtaining carbon catalysts using preliminary activation of origin lignocellulosic materials with following sulphurization of carbons applied for hydrolysis of natural saccharides have been

studied. The reaction of catalytic hydrolysis of saccharides (starch and sucrose) using sulfonated carbons as catalysts has been studied. Velocity constant and activation energy of sucrose hydrolysis have been determined.

Keywords: carbon catalysts, hydrolysis, sucrose, starch.

ЛІТЕРАТУРА

1. Corma A., Iborra S., Velty A. // Chem. Rev. -2007. -107. -P. 2411—2502.
2. Takagaki A., Tagusagawa C., Domen K. // Chem. Commun. -2008. -P. 5363—5365.
3. Huber G.W., Iborra S., Corma A. // Chem Rev. -2006. -106. -P. 4044—4098.
4. Chheda J.N., Huber G.W., Dumesic J.A. // Angewandte Chemie Int. Ed. -2007. -46 (38). -P. 7164—7183.
5. Hara M. // Energy & environmental science. -2010. -№ 3. -P. 601—107.
6. Nasef M.M., Saidi H., Senna M.M. // Chem. Eng. J. -2005. -108. -P. 13—17.
7. Bootsma J.A., Shanks B.H. // Appl. Catal. -2007. -327. -P. 44—51.
8. Pito D.S., Fonseca I.M., Ramos A.M. // Chem. Eng. J. -2012. -184. -P. 347—351.
9. Iloukani H., Azizian S., Samadani N. // React. Kinet. Catal. Lett. -2001. -72. -P. 239—244.
10. Suganuma S., Nakajima K., Kitano M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2008. -130. -P. 12787—12793.
11. ТУ У 88.290.015-94 н.4.8.
12. ГОСТ 20255.1-89.
13. Brunauer S. // J. Amer. Chem. Soc. -1938. -60, № 2. -P. 309—319.
14. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface Area and Porosity. 2nd ed. -London, New-York, Paris, San Diego, San Francisco, San Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto: Academ. Press., 1982.
15. Centi G., Lanzafranco P., Perathoner S. // Catal. Today. -2011. -167. -P. 14—30.
16. ГОСТ 12575-2010. Методы определения редуцирующих веществ.
17. Xiao-Yan Liu, Miao Huang, Hai-Long Ma. // Molecules. -2010. -№ 15. -P. 7188—7196; doi:10.3390/molecules15107188.
18. Zajsek K., Grizek A. // React. Kinet. Mech. Cat. -2010. -100. -P. 265—276.
19. Plazl I., Leskovsek S., Koloini T. // Chem. Eng. J. -1995. -59. -P. 253—257.
20. Лебедев С.Ю. // Вісн. СумДУ. Технічні науки. -2008. -№ 1.-С. 112—115.
21. Iloukani H., Azizian S., Samadani N. // Phys. Chem. Liq. -2002. -40(2). -P. 159—165.
22. Mizota T., Tsuneda S., Saito K. // Ind. Eng. Chem. Res. -1994. -33. -P. 2215—2219.

УДК 546.655.4

С.Я.Бричка

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СТРУКТУРОФОРМИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
ТЕМПЛАТОВ НА СИНТЕЗ ОКСИДА ЦЕРИЯ

Наночастицы диоксида церия получены на нанотрубках из углерода, силикатов алюминия, каолине и в растворе химическим осаждением из растворов солей церия в щелочной среде. Размер частиц оксида церия определяли методом трансмиссионной электронной микроскопии. Предложен метод количественного сравнения структуроформирующего действия темплатов на размер частиц при идентичных условиях их синтеза.

Ключевые слова: структуроформирующее действие, размер частиц, нанотрубка, трансмиссионная электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ. Наноразмерные трубки благодаря своей морфологии привлекательны как носители для синтеза наночастиц на их поверхности и в полостях с целью создания востребованных материалов с необходимыми физическими и химическими свойствами [1–4]. Например, нанотрубки из углерода и силикатов алюминия (галлоизитные) успешно противодействуют коррозии благодаря физическому барьеру для агрессивных агентов, который они образуют. Соединения церия создают антикоррозионную защиту металлов по катодному механизму. Синтезированные нами композиты, содержащие нанотрубки и оксид церия, проявили синергизм в антикоррозионном действии. Скорость выделения биологически активных молекул и других соединений, адсорбированных на нанотрубках в раствор, в 50–100 раз ниже, чем для микро- и наночастиц других носителей. Нами разработаны композиционные материалы — силикатные, углеродные нанотрубки — оксид церия для использования в окислительно-восстановительном катализе и других областях [5–9].

Во время работы по нанесению модификаторов и установлению свойств материалов возникла задача количественного сравнения влияния природы темплатов (носителей) на размер частиц оксида церия. Цель публикации — установление количественных закономерностей формирования диоксида церия на углеродных и галлоизитных нанотрубках, каолине и в растворе при идентичных условиях синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтезов использовали каталитические многослойные

углеродные нанотрубки (Nanothinx S.A.) с диаметрами 12–31 нм 97 %-й чистоты (около 2 % составляет железосодержащий катализатор и меньше 1 % — пиролитический углерод), галлоизитные нанотрубки (NaturalNano, Inc.) с диаметрами 25–50 нм 88–95 %-й чистоты и каолин (П-2 Дистен Лимитед).

Условия синтезов для получения образцов с 5 %-м содержанием оксида церия задавались идентичные (автоматизированный реактор Syrris): температура реакционной смеси (термостатировали при 23 °С), масса носителя-темплата (50 г), постоянная скорость перемешивания реакционной смеси на протяжении процесса синтеза (1200 об/мин), скорости прибавления растворов реагентов и их концентрации (1 М $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 50 мл/мин, 2 М NH_4OH , 5 мл/мин). Время каждого синтеза обуславливалось достижением значений pH 8.5. Полученный осадок композитов или оксида церия отфильтровывали и высушивали при 120 °С.

По данным атомно-эмиссионной спектроскопии (прибор ICPE-9000, Shimadzu), содержание церия в образцах в пересчете на диоксид составляет 4.37 ± 1.335 (углеродные нанотрубки УНТ/ CeO_2), 4.96 ± 0.025 (силикатные нанотрубки ГНТ/ CeO_2), 4.85 ± 0.015 (каолин Каол/ CeO_2) и 5.06 ± 0.005 % (раствор Раств/ CeO_2). Приведено значение неопределенности доверительного интервала. Материалы характеризовали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ) Hitachi H-800 с использованием метода электронной дифракции в выбранной области. Размер частиц определяли на ТЭМ-изображениях в темном поле с использованием програм-

мы линейных измерений и выборкой более 100 частиц для каждого образца. УФ-спектры порошков записывали на UV-VIS-NIR-спектрофотометре UV-3600, Shimadzu в режиме на отражение в диапазоне 220—800 нм с неопределенностью прибора 1 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Обычно для получения наноразмерных неорганических частиц тщательно подбирают условия синтезов — концентрацию реагентов, скорость добавления и перемешивания компонентов, pH среды, температуру и темплаты. Эффективное действие органических и неорганических темплатов обусловлено двумя факторами — химическим (природа поверхности, способность формировать химические и водородные связи, образование интермедиатов) и физическим (размер, морфология, способность к агрегации, теплопроводность и другое) воздействием на процесс образование частиц. Наш опыт подсказывает, что диоксид церия в наноразмере можно получать в широком диапазоне концентраций до 20 % с использованием наноразмерных носителей (темплатов) оксида из разбавленных растворов [5, 9].

ТЭМ-изображения синтезированных материалов в светлом и темном полях дают достоверную информацию о размерах частиц оксида. В материалах на носителях наблюдаются частицы модификатора значительно меньше по размеру, иной морфологии, чем частицы носителей и примесей. Различия между чистыми носителями и модифицированными особенно заметны на ТЭМ-изображениях в темном поле. Электронографические исследования модифицирующих частиц в образцах выявили рефлексы $d(hkl)=3.12$ (100), 2.7 (200), 1.89 (220) и 1.64 Å (311), по которым идентифицируют кубическую структуру диоксида церия. Методом рентгенофазового анализа также было подтверждено образование в процессе синтеза кристаллического диоксида церия. Значительную размытость сигналов модификатора можно объяснить размерным эффектом и низкой степенью кристалличности диоксида церия. Размер частиц диоксида церия для образцов колеблется в пределах 1—7.8 нм для УНТ/CeO₂, 2—14.5 для ГНТ/CeO₂ и 3.9—19.8 нм для Каол/CeO₂. Максимум распределения частиц оксида церия по размерам составляет 2.4, 4.8 и 7.6 нм соответственно. Ошибка определения размеров нами оценена около 5—7 % для среднего диамет-

ра и 10—15 % для максимума распределения. Выбор частиц на изображениях производился в однородных областях без видимых участков агрегации. Очевидно, что в ряду каолин, галлоизит, углеродные нанотрубки наблюдается увеличение темплатирующего действия носителей на единицу массы, способствующего формированию частиц с меньшим диаметром. Размер частиц CeO₂, синтезированного без носителей, составил 3.5—16.8 нм. Он находится между размерами частиц оксида на галлоизитных трубках и каолине. Следовательно, нанотрубки способствуют уменьшению размера синтезируемых частиц (положительное темплатирующее действие), а каолин — увеличению (отрицательное темплатирующее действие).

Количественную оценку структуроформирующего действия β можно выразить как функцию действия темплата во время синтеза на получаемый размер однотипных частиц: $\beta = (d_s - d_t)/d_s \cdot 100\%$, где d_s — средний диаметр частиц, которые формируются без носителя темплата; d_t — средний диаметр частиц, образующихся под действием темплата. Эта оценка справедлива для однотипных серий синтезов при идентичных условиях. Темплатирующее влияние предлагаем вычислять и по максимуму распределения частиц по размеру: $\beta_m = (d_{ms} - d_{mt})/d_{ms} \cdot 100\%$, где d_{ms} — максимум распределения частиц, которые формируются без носителя темплата; d_{mt} — частиц, образующихся под действием темплата. Очевидно, что точность определения среднего диаметра частиц и максимума распределения по диаметрам будет отличаться. Углеродные нанотрубки по расчету темплатирующего действия оказывают наибольший положительный эффект на размер синтезированного оксида церия (таблица). Структуроформирующее действие УНТ по среднему диаметру составило 49.3 %, по максимуму распределения — 53.8 %. Разность значения находится в пределах ошибки измерений. Каолин, наоборот, способствует формированию частиц больших размеров, поэтому значения β и β_m имеют отрицательный знак: -19.4 и -46.2 %. Если $d_t \rightarrow 0$, тогда структуроформирующее действие стремится к 100 %, в случае $d_t \rightarrow +\infty$ структуроформирующее действие стремится к -100 %.

При условии использования органических темплатов и ультразвуковой обработки в процессе синтеза возможно уменьшить размер частиц

Расчет структуроформирующего действия темплатов на размер частиц диоксида церия при $d_s=6.7$ и $d_{mt}=5.2$ нм

Образец	d_t	d_{mt}	β , % (по d_s)	β_m , %
	нм			
УНТ/CeO ₂	3.4	2.4	49.3	53.8
ГНТ/CeO ₂	6.3	4.8	6.0	7.7
Каол/CeO ₂	8.0	7.6	-19.4	-46.2

еще в два раза, а действие ультразвука и других факторов также можно описать количественно предложенным выше методом [10].

В макро- и микрокристаллических образцах четырехвалентный церий в УФ-области дает сигнал около 400 нм, что соответствует переходу заряда $O^{2-}(2p) \rightarrow Ce^{4+}(4f)$. Сигнал перекрывается с электронным переходом $5d \rightarrow 4f^1$ ионов Ce^{3+} . Обычно в структуре диоксида церия фиксируются дефекты в виде трехвалентного церия, появление которого обусловлено низкой энергией перехода $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$ (окисление гидроксида церия (III), вероятно, происходит не до конца, а также протекает реакция $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ при контакте с восстановителями). Ионы Ce^{3+} внедряются в кристаллическую структуру диоксида церия вместо Ce^{4+} как дефект и спектрально переход $O^{2-}(2p) \rightarrow Ce^{3+}(4f)$ наблюдается около 250 нм [11]. Ряд функциональных свойств диоксида церия, в том числе физиологические, определяется размерным фактором и соотношением Ce^{4+}/Ce^{3+} . На УФ-спектрах образцов нанокомпозитов с наночастицами диоксида церия выявлены максимумы при 370–420 и 260–290 нм. При этом темплаты имеют собственные сигналы в УФ-области, что затрудняет интерпретацию спектров и анализ соотношения трех- и четырехвалентного церия в зависимости от размера частиц диоксида церия.

ВЫВОДЫ. Наночастицы диоксида церия получены на углеродных и галлоизитных нанотрубках, каолине и в растворе золь-гель методом. Размер частиц модификатора определяли с помощью метода трансмиссионной электронной микроскопии. Электронографическими исследованиями установлено, что модификатора-

ми являются частицы диоксида церия кубической структуры. Предложен метод количественного сравнения действия темплатов на размер частиц при идентичных условиях их синтеза.

РЕЗЮМЕ. Наночастицы диоксида церия получены на углеродных нанотрубках из силикатов алюминия, каолине и в растворе химическим осаждением из растворов солей церия в лужном средовищі. Розмір часток оксиду церію визначено методом трансмісійної електронної мікроскопії. Запропоновано метод кількісного порівняння структуроформуючої дії темплатів на розмір часток при ідентичних умовах їх синтезу.

Ключевые слова: структуроформирующая дія, розмір частинок, нанотрубка, трансмісійна електронна мікроскопія.

SUMMARY. Cerium dioxide nanoparticles obtained carbon, aluminum silicate nanotubes, kaolin and chemical deposition in solution of cerium salt solutions in an alkaline environment. The particle size of cerium dioxide was determined by transmission electron microscopy. A method for quantitative comparison structure forming validity templates for particle size under identical conditions of their synthesis.

Keywords: structure forming validity, size of particles, nanotube, transmission electron microscopy.

ЛИТЕРАТУРА

- Бричка С.Я. // Наноструктурное материаловедение. -2009. -№ 2. -С. 40–53.
- Бричка С.Я. // Катализ и нефтехимия. -2010. -№ 18. -С. 14–22.
- Бричка С.Я. // Там же. -2011. -№ 19. -С. 64–71.
- Бричка С.Я. // Наноструктурное материаловедение. -2012. -№ 4. -С. 40–60.
- Ковальская Е.А., Бричка С.Я., Карпель Н.Т. и др. // Поверхность. -2010. -2. -№ 17. -С. 205–213.
- Бричка А.В., Янчук И.Б., Котел Л.Ю. и др. // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 3. -С. 17–20.
- Brichka S.Ya., Kotel L.Yu., Brichka A.V. // Inorg. Materials. -2013. -49, № 6. -P. 581–585.
- Brichka S.Ya., Yanchuk I.B., Konchits A.A. et al. // Химия, физика и технол. поверхности. -2011. -2, № 1. -С. 34–40.
- Бричка С.Я., Бричка А.В., Чернявская Т.В. и др. // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 6. -С. 97–100.
- Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. // Успехи химии. -2009. -78, № 9. -С. 924–941.
- Lin K., Chowdhury S. // Int. J. Mol. Sci. -2010. -№ 1. -P. 3226–3251.

УДК 543.552:544.63

В.В.Варченко, К.Н.Беликов

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТРОПИСЕТРОНА
НА УГОЛЬНО-ПАСТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Методами циклической и дифференциальной импульсной вольтамперометрии установлено, что трописетрон необратимо окисляется на угольно-пастовых электродах с переносом одного электрона. Этот процесс контролируется диффузией и зависит от pH. Предварительная электрохимическая обработка электрода при потенциале 1.5 В в течение 120 с способствует увеличению сигнала окисления трописетрона в 3–4 раза.

Ключевые слова: трописетрон, угольно-пастовые электроды, электрохимическая обработка, циклическая вольтамперометрия, дифференциальная импульсная вольтамперометрия.

ВВЕДЕНИЕ. Трописетрон представляет собой производное индола, является антагонистом серотониновых рецепторов и используется, главным образом, для предотвращения тошноты и рвоты, возникающих после операций или вследствие химиотерапии. В организме трописетрон метаболизируется путем гидроксилирования индольного фрагмента с последующим образованием глюкуронидов и сульфатов [1]. Продолжаются исследования фармакокинетических свойств трописетрона, кроме того, наблюдение за уровнем лекарственного средства в организме является способом подбора оптимальной дозы для каждого пациента [2–7]. Следовательно, существует необходимость в разработке быстрых и простых способов определения трописетрона в различных объектах. На данный момент для определения трописетрона используют в основном высокоэффективную жидкостную хроматографию с различными типами детекторов: ультрафиолетовым [8–10], масс-спектрометрическим [11] и флуоресцентным детекторами [12].

Вольтамперометрия, которая в последнее время широко используется для анализа биологически активных соединений, характеризуется экспрессностью, простотой пробоподготовки и низкой стоимостью оборудования. Большое разнообразие электродов, применяемых для вольтамперометрических измерений, делает возможным определение достаточно широкого круга органических соединений. Известно, что соединения, со-

державшие третичный атом азота, способны окисляться на угольно-пастовых электродах [13, 14]. Однако электрохимические свойства трописетрона до сих пор не были изучены.

Для улучшения электрохимических характеристик угольно-пастовых электродов используют различные способы модифицирования. Различают внешнее и внутреннее модифицирование электродов. В первом случае модификатор вводят в пасту электрода в виде отдельного вещества, а во втором дополнительные функциональные группы находятся на частицах угольного порошка или молекулах связующей жидкости. Наиболее распространенным типом внутреннего модифицирования является электрохимическая обработка электрода при высоких положительных потенциалах. Такая обработка приводит к появлению различных кислородсодержащих групп, например: $-C-OH$, $-C=O$, $-C-OH_2^+$, $-C=OH^+$, в результате чего изменяются свойства поверхности [15].

В данной работе исследованы электрохимические свойства трописетрона на угольно-пастовых электродах. Изучена возможность улучшения характеристик такого электрода путем использования электрохимической обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для приготовления всех растворов использовали ультрачистую деионизированную воду (сопротивление 18.2 МОм см^{-1}). Трописетрона гидрохлорид был предоставлен фармацев-

тической компанией Биолек. Исходный раствор трописетрона с концентрацией 1 г/л готовили, растворяя точную навеску трописетрона в воде; хранили при температуре около 4 °С. Рабочие растворы трописетрона получали разбавлением исходного раствора трописетрона непосредственно перед измерениями. Проводили измерения в среде универсального буферного раствора (смесь борной, уксусной и ортофосфорной кислот), в котором концентрация каждой из кислот составляла 0.04 М. Необходимое значение pH в рабочих буферных растворах создавали добавлением 1 М раствора гидроксида натрия. Тритолил фосфат (99 %, смесь изомеров, ABCR) и угольный порошок для спектрального анализа (Мега Сиб Групп, Киев, Украина) использовались для приготовления пасты электродов; 30 %-й водный раствор перекиси водорода (Fluka) — для обработки угольного порошка.

Для приготовления угольно-пастовых электродов угольный порошок предварительно обрабатывали раствором перекиси водорода. К навеске угольного порошка массой около 1 г добавляли 10 мл 30 %-й перекиси водорода, тщательно перемешивали и оставляли на 12 ч. Затем угольный порошок отфильтровывали, несколько раз промывали водой и высушивали. Такая обработка приводит к увеличению количества кислородсодержащих групп на поверхности порошка и ускорению переноса электронов при электрохимических реакциях [16].

Пасту для электродов готовили смешиванием определенного количества угольного порошка с тритолил фосфатом с последующим растиранием в ступке. Соотношение угольный порошок:связующее вещество составляло 70:30 по массе. Полученной пастой заполняли полиэтиленовую трубку диаметром 3 мм, а в качестве токосъемника использовали серебряную проволоку, которую вставляли в пасту. Поверхность электрода очищали перед каждой серией измерений. Для этого небольшой слой пасты выдавливали из трубки и срезали, а поверхность шлифовали фильтровальной бумагой.

Все вольт-амперометрические измерения были выполнены на вольт-амперометрическом анализаторе 797VA-Computrace (Metrohm, Швейцария) с программным обеспечением версии 1.3. Использовалась трехэлектродная ячейка, состоящая из угольно-пастового рабочего электрода,

хлорсеребряного электрода сравнения и платинового вспомогательного электрода. Перед выполнением измерений растворы продували 120 с азотом, чтобы исключить взаимодействие исходной электроактивной молекулы или промежуточных продуктов ее окисления с кислородом.

Для записи вольтамперограмм использовали два различных режима — циклический и дифференциальный импульсный, для которого оптимальные аппаратные параметры подбирали экспериментально. Для этого амплитуду импульса варьировали в интервале 0.01...0.12 В, длительность импульса — 0.005...0.04 с, скорость развертки — 0.01...0.2 В/с, потенциал накопления — 0.2...(-1) В, а время накопления — 10...120 с.

С использованием циклической вольтамперометрии установлено, что трописетрон необратимо окисляется на угольно-пастовых электродах при потенциале около 1 В (при pH 8). С увеличением скорости развертки потенциал пика смещается в сторону более положительных потенциалов, а высота сигнала растет (рис. 1).

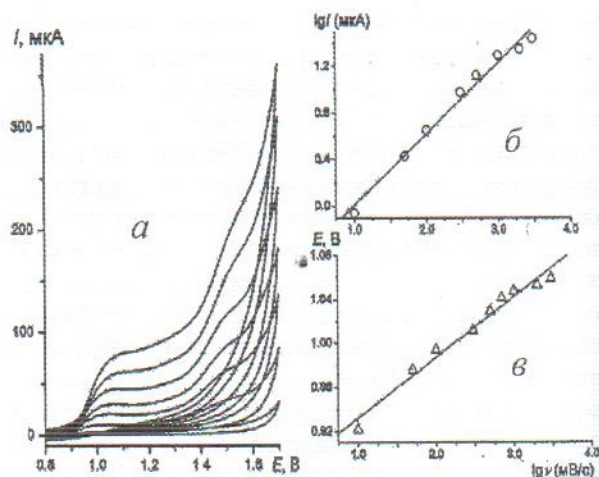


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы трописетрона при различных скоростях развертки в интервале 10—5000 мВ/с, $c = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 6 (а); зависимости $\lg I$ от $\lg v$ (б) и E от $\lg v$ (в).

Угловым коэффициентом зависимости $\lg I$ от $\lg v$ близок к 0.5, следовательно, лимитирующей стадией процесса окисления трописетрона является диффузия. Для необратимого процесса справедливо соотношение [17]:

$$\left(\frac{\partial E^*}{\partial \lg v}\right)_{25^\circ\text{C}} = \frac{29.6}{\alpha n} \text{ мВ.}$$

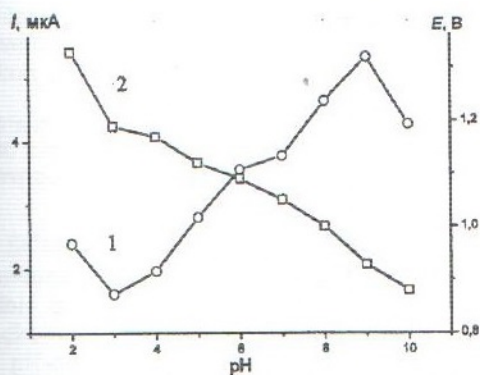


Рис. 2. Зависимость высоты сигнала (I) и потенциала пика (2) от рН на циклических вольтамперограммах, $c = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $v = 0.1$ В/с.

В нашем случае угловой наклон зависимости E от $\lg v$ составляет 54.4 мВ. Поскольку для необратимого процесса можно принять $\alpha = 0.5$, то окисление трописетрона проходит с переносом одного электрона.

Влияние рН на процесс окисления трописетрона изучено в интервале от 3 до 10. С увеличением рН наблюдалось уменьшение потенциала пика и рост высоты пика (рис. 2). Небольшое снижение высоты при рН 10 происходило вследствие сильного уширения сигнала и искажения его формы.

Дифференциальная импульсная вольтамперометрия трописетрона. Исследовано влияние амплитуды импульса, длительности импульса и скорости развертки на величину сигнала окисления трописетрона и величину фонового тока. Оптимальные значения выбирали так, чтобы достичь максимального значения сигнала при минимальном значении фонового тока. Были выбраны следующие значения: для амплитуды импульса — 0.06 В, для длительности импульса — 0.005 с, для скорости развертки — 0.01 В/с. Потенциал накопления варьировали в интервале от +0.2 до -1 В. С уменьшением потенциала накопления высота сигнала трописетрона возрастала. С увеличением времени накопления высота сигнала также росла. Оптимальное соотношение высоты сигнала и фонового тока наблюдалось при значениях — 0.8 В и 40 с (рис. 3).

Оптимальное значение рН фонового электролита определяли, варьируя его в интервале от 6 до 12. Максимальное значение тока наблюдалось при рН 10 (рис. 4).

Известно, что электрохимическая обработка электрода приводит к ускорению переноса электронов, возрастанию высоты сигнала и увеличению степени обратимости (пик становится более узким, уменьшается расстояние между катодным и анодным пиком на циклической вольтамперограмме). Предлагают два возможных механизма наблюдаемого явления. Согласно одной точке зрения, на поверхности электрода образуются кислородсодержащие группы, в результате чего поверхность становится более гидрофильной. Вследствие этого наблюдается отталкивание (десорбция) органического слоя с поверхности графитовых частиц и поверхность более напоминает “сухой графит”. С другой точки зрения, образовавшиеся на поверхности функциональные группы непосредственно принимают участие в электродной реакции (электрокаталитическое действие) [16, 18].

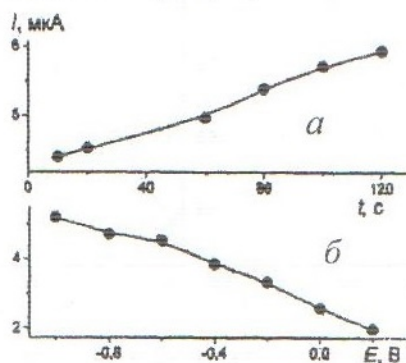


Рис. 3. Зависимость высоты сигнала от времени (а) и потенциала накопления (б), $c = 7 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $v = 0.01$ В/с.

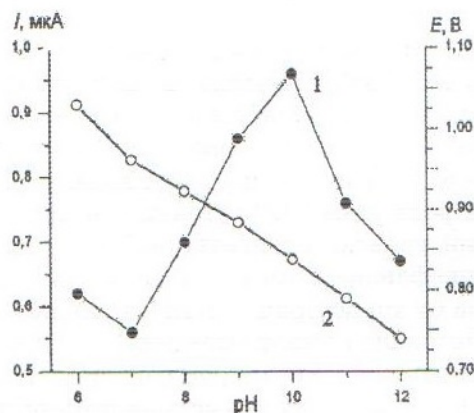


Рис. 4. Зависимость высоты сигнала (I) и потенциала пика (2) от рН на дифференциальных импульсных вольтамперограммах, $c = 1.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $v = 0.015$ В/с.

Электрохимическую обработку проводили непосредственно перед измерениями в ячейке, содержащей исследуемое соединение, двумя способами. Первый способ: в течение определенного промежутка времени на электрод подавали постоянный положительный потенциал, а затем постоянный отрицательный потенциал, при котором наиболее эффективно происходит накопление трописетрона. Второй способ заключался в том, что потенциал электрода несколько раз изменяли в интервале от 1.5 до -0.8 В со скоростью 0.1 В/с, а затем электрод выдерживали при постоянном отрицательном потенциале для накопления трописетрона. Полученные результаты представлены на рис. 5.

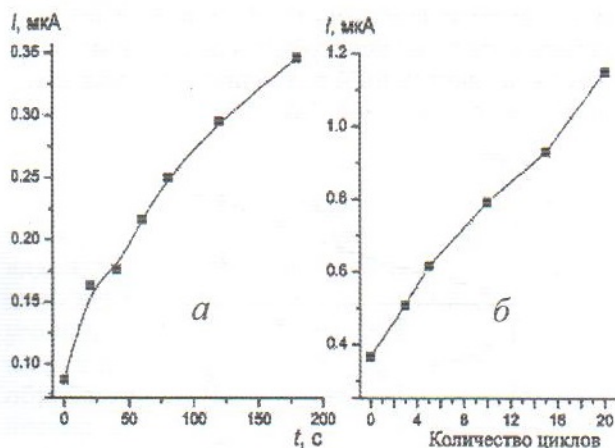


Рис. 5. Зависимость высоты сигнала трописетрона от времени накопления, $c=7 \cdot 10^{-6}$ моль/л (а) и количества циклов, $c=1.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л (б) при различных способах электрохимической обработки электрода, рН 10.

С увеличением времени обработки или числа циклов обработки наблюдается рост сигнала и фоновый ток. Наибольшее увеличение сигнала наблюдалось для первого случая (в 3–4 раза). Было выбрано оптимальное время обработки электрода, равное 120 с. При еще большем увеличении времени обработки наблюдалось повышение фонового тока, а зависимость высоты сигнала от концентрации становилась нелинейной. Потенциал электрохимической обработки выбран равным 1.5 В. На рис. 6 приведены дифференциальные импульсные вольтамперограммы трописетрона на угольно-пастовом электроде до и после обработки электрода. Предел обнаружения трописетрона на угольно-пастовом

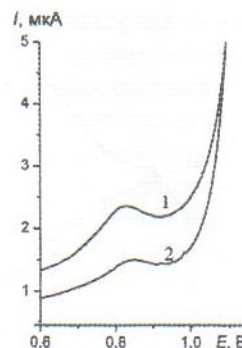


Рис. 6. Дифференциальные импульсные вольтамперограммы трописетрона на угольно-пастовом электроде до (1) и после (2) электрохимической обработки, $c=7 \cdot 10^{-6}$ моль/л, рН 10.

электроде без обработки составляет $4 \cdot 10^{-8}$ М, а после электрохимической обработки — $2 \cdot 10^{-8}$ М.

Диапазон линейности на немодифицированном электроде составляет от $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ М, на электроде после электрохимической обработки — от $1 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-6}$ М. Расширение диапазона может происходить вследствие того, что при электрохимической обработке происходит очистка поверхности электрода от адсорбированных продуктов электрохимических реакций.

ВЫВОДЫ. Исследованы электрохимические свойства трописетрона на угольно-пастовых электродах. С использованием циклической вольтамперометрии установлено, что трописетрон окисляется в интервале потенциалов 0.7–1.3 В (в зависимости от рН фоновго электролита, скорости развертки и концентрации вещества). Окисление трописетрона — это одноэлектронный, зависимый от рН процесс. Методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии установлено, что после электрохимической обработки при потенциале 1.5 В в течение 120 с наблюдается увеличение сигнала в 3–4 раза. Кроме того, в процессе обработки происходило окисление и удаление продуктов электрохимических реакций с поверхности электрода (очистка электрода), вследствие чего расширялся диапазон линейности градуировочного графика.

РЕЗЮМЕ. Методами циклічної та диференційної імпульсної вольтамперометрії встановлено, що тропісетрон незворотно окиснюється на вугільно-пастових електродах з переносом одного електрона. Цей процес контролюється дифузією і залежить від рН.

Попередня електрохімічна обробка електрода при потенціалі 1.5 В протягом 120 с сприяє збільшенню сигналу в 3–4 рази.

Ключові слова: тропісетрон, вугільно-пастові електроди, електрохімічна обробка, циклічна вольтамперометрія, диференційна імпульсна вольтамперометрія.

SUMMARY. By using cyclic and differential pulse voltammetry, it was found that tropisetron was irreversibly oxidized at the carbon paste electrodes with one-electron transfer. This process is diffusion-controlled and pH-dependent. A 3- to 4-fold increase in signal intensity was observed after the electrochemical pretreatment at 1.5 V for 120 s.

Keywords: tropisetron, carbon paste electrodes, electrochemical treatment, cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lee C.R., Plosker G.L., McTavish D. // *Drugs*. -1993. -46, № 5. -P. 925–943.
2. Tricco A.C., Soobiach C., Blondal E. et al. // *BMC Med*. -2015. -13, № 1.
3. Chen F.-C., Shi X.-Y., Li P. et al. // *Medicine (Baltimore)*. -2015. -94, № 6. -P. e432.
4. Spilman P., Descamps O., Gorostiza O. et al. // *Brain Res*. -2014. -1551. -P. 25–44.

5. Barzegar-Fallah A., Alimoradi H., Mehrzodi S. et al. // *NeuroToxicology*. -2014. -41. -P. 1–8.
6. Barzegar-Fallah A., Alimoradi H., Asadi F. et al. // *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.* -2015. -42, № 4. -P. 361–368.
7. Hashimoto K. // *Expert Opin. Ther. Targets*. -2015. -19, № 1. -P. 1–5.
8. Yu L., Baj L., Guo Y. et al. // *J. Chromatogr. B*. -2007. -846, № 1–2. -P. 20–23.
9. Bauer S., Stormer E., Kaiser R. et al. // *Biomed. Chromatogr.* -2002. -16, № 3. -P. 187–190.
10. Huang C.T., Chen C.F., Tsai T.H. // *Int. J. Pharm.* -1999. -182, № 2. -P. 237–242.
11. Deng P., Zhong D., Chen X. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* -2009. -49, № 3. -P. 848–852.
12. Ofner B., Boukhabza A., Pacha W. et al. // *J. Chromatogr. B. Biomed. Sci. App.* -1997. -700, № 1–2. -P. 191–200.
13. Masui M., Sayo H., Tsuda Y. // *J. Chem. Soc. B Phys. Org.* -1968. -P. 973.
14. Adenier A., Chehimi M.M., Gallardo I. et al. // *Langmuir*. -2004. -20, № 19. -P. 8243–8253.
15. Švancara I., Kuwana T. *Electroanalysis with carbon paste electrodes* // Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2012.
16. Rice M.E., Galus Z., Adams R.N. // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* -1983. -143, № 1–2. -P. 89–102.
17. Nadjo L., Saviant J.M. // *Ibid.* -1973. -48, № 1. -P. 113–145.
18. Ravichandran K., Baldwin R.P. // *Anal. Chem.* -1984. -56, № 9. -P. 1744–1747.

Научно-технологический комплекс
“Институт монокристаллов” НАН Украины, Харьков

Поступила 18.11.2015

ПЕРЕМЕННЫЙ ТОК ПРОМЫШЛЕННОЙ ЧАСТОТЫ В ЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАТНО-ПРОИЗВОДНОЙ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Установлено, что отклик электрохимической системы, представляющий собой временную зависимость потенциала рабочего электрода, программно трансформируется в функцию $dE/dt = f(E)$. Умножением обратной производной этой функции на мгновенное значение силы тока и текущее значение потенциала электрода получена окончательная трансформанта, являющаяся зависимостью дифференциального заряда q от потенциала. Заряд, перенесенный в адсорбционных или фарадеевских электродных процессах, найден интегрированием q в соответствующих пределах потенциала.

Ключевые слова: циклическая обратная-производная хронопотенциометрия, переменный ток промышленной частоты, платиновый микроэлектрод.

ВВЕДЕНИЕ. Электрохимические методы, в которых исследуется отклик системы в виде изменения потенциала во времени при гальваностатических условиях поляризации электрода или при функционально заданном изменении силы поляризующего тока, относятся к группе хронопотенциометрических методов. Начиная с 1948 года в методе циклической дифференциальной хронопотенциометрии с переменным током традиционно использовалась функция $dE/dt = f(E)$ [1]. Однако ее непрозрачный физический смысл и сложности получения стабильного отклика на твердых электродах не позволили широко внедрить этот метод в практику электрохимических исследований. Обратная-производная хронопотенциометрия (ОПХ) с постоянным током была введена Д.Ягнером [2] и является дифференциальным методом, который широко применяли для изучения различных электродных процессов. Интерес к методу ОПХ объясняется тем, что его сигнал, регистрируемый в виде обратной производной потенциала по времени против измеренного потенциала $dt/dE = f(E)$, представляет собой характерный пик, количественно связанный с кинетическими и термодинамическими параметрами электродных процессов и мало зависит от емкостных эффектов. В дальнейшем метод развивался с использованием переменного тока, временная зависимость которого задавалась линейной, степенной, показательной, синусоидальной и другими математическими функциями.

Первые упоминания о методе циклической обратной-производной хронопотенциометрии

(ЦОПХ) появились в работах [3–5]. Теоретические исследования с использованием функционально заданного тока в данном методе описаны в ряде статей [6–9]. Теория для случая синусоидального тока была развита в работах [10, 11]. Однако их авторы рассматривали ток низкой частоты (~ 0.1 Гц) и анализировали только его первый цикл.

Рабочим электродом служил платиновый микроэлектрод в форме диска диаметром 0.5 мм. В основу сконструированной установки была положена схема с шунтирующим диодом, описанная в монографии [12]. В эту схему нами введены элементы для включения постоянной составляющей напряжения в электрическую цепь электродов, что позволяет поляризовать рабочий электрод от потенциала вспомогательного электрода на величину, определяемую амплитудой поданного переменного тока. Начальный потенциал поляризации измеряется относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Еще одним элементом, который отличает нашу схему от предложенных ранее, является возможность программно задавать и автоматически поддерживать значение начального потенциала рабочего электрода в пределах от 2 до +2 В.

Цель данной работы — показать преимущество циклической обратной-производной хронопотенциометрии с использованием переменного тока промышленной частоты (50 Гц) при изучении кинетики быстрых электродных процессов. По нашему мнению, это даст возможность значительно упростить аппаратуру, хотя

требует определенного времени ожидания для установления стационарного режима протекания электродных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Электрическая схема использованной установки приведена на рис. 1. Междueleктродный промежуток шунтируется последовательно соединенными германиевым диодом типа ДГЦ-27 и источником программно регулируемого напряжения, подающегося с компьютера через ци-

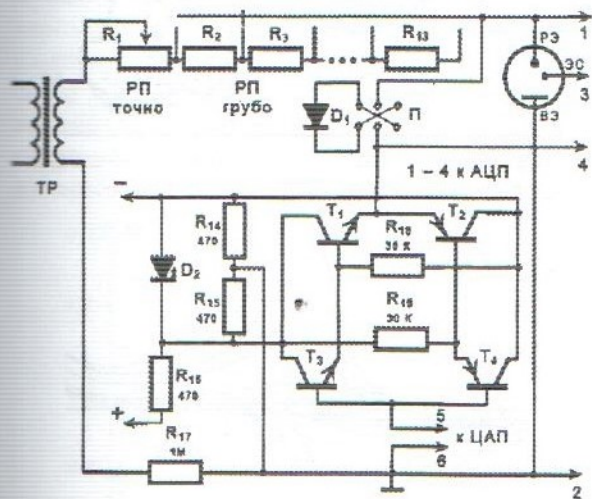


Рис. 1. Электрическая схема экспериментальной установки.

фро-аналоговый преобразователь (ЦАП). Формирование этого напряжения, а также считывание и первичная обработка сигнала, которым является изменение потенциала рабочего электрода во времени, осуществляются сервисной программой Polarostudio-2006, разработанной А.П. Хомичем [13]. Для согласования выхода ЦАП с параметрами схемы предназначен усилитель на транзисторах Т1–Т4. Переключением полярности диода D1 реализуется изменение направления поляризации электрода с анодного на катодное. Программно-аппаратный интерфейс реализован на основе АЦП/ЦАП преобразователя L-Card L780M с разрядностью 14 бит.

Первичный сигнал, снимаемый с индикаторного электрода, представляет собой изменение потенциала во времени в течение каждого периода переменного тока. Программа сглаживает шумы сигнала, дифференцирует его по времени и выдает в форме зависимости dE/dt от E . Возможности описанной установки продемонстриру-

ем на примере реакций электрохимического окисления Fe^{2+} -иона и двухатомного фенола пирокатехина различной концентрации на фоне 1 М хлоридной кислоты. В качестве исходных веществ для приготовления растворов использованы сублимированный пирокатехин $C_6H_6O_2$, соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ марки ч.д.а., концентрированная хлоридная кислота марки х.ч. Кислород из приготовленных растворов не удалялся.

В типичном эксперименте проточную электрохимическую ячейку промывали четырехкратным объемом исследуемого раствора, после чего включали программный таймер, задающий длительность временной задержки, необходимой для стабилизации электродных процессов. График функции $dE/dt = f(E)$ при этом постоянно отображается на дисплее, а по истечении времени стабилизации программа автоматически сохраняет данные на диск компьютера. Именно эта зависимость в виде массива числовых данных является выдачей программы Polarostudio-2006. Дальнейшая обработка данных выдачи для преобразования их к виду, соответствующему ЦОПХ, проводилась с использованием стандартного программного обеспечения — программ Excel и MathCAD.

Для зависимости dt/dE от E значения на ординате имеют размерность времени. Это следует из очевидного соотношения, которое выражает продолжительность периода переменного тока:

$$\oint (dt/dE)^{-1} \cdot dE = T. \quad (1)$$

Умножением мгновенного значения силы синусоидального тока $I(t)$ на соответствующее ему значение потенциала E_t и на обратную производную $(dE/dt)^{-1}$ можно найти дифференциальный заряд q , который для каждого значения потенциала может быть представлен как сумма заряда q_c , сосредоточенного в двойном электрическом слое, и q_F — заряда, перенесенного через границу раздела электрод—электролит при протекании фарадеевских процессов:

$$q = q_c + q_F = I(t) \cdot E_t \cdot (dE/dt)^{-1}. \quad (2)$$

Значение силы переменного тока в любой момент времени определяется по формуле:

$$I(t) = I_a \cdot \sin(2\pi ft) = I_a \cdot \sin(\omega t), \quad (3)$$

где I_a — амплитудное значение тока, А; f — частота, Гц; ω — циклическая частота, s^{-1} .

При протекании переменного тока через емкостную нагрузку, которой в первом приближении можно считать электрохимическую ячейку, напряжение на электродах будет отставать по фазе от силы тока на величину $\pi/2$. Однако в присутствии деполаризатора при протекании фарадеевских процессов электродная система не может рассматриваться как идеальный конденсатор, поскольку ведет себя как конденсатор с потерями. Поэтому теоретически, в зависимости от интенсивности электродных процессов, сдвиг фаз между силой тока и напряжением может находиться в интервале $(0-0.5)\cdot\pi$. Поскольку сигнал, снимаемый с электрохимической ячейки, представляет собой потенциал индикаторного электрода, измеренный относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, при вычислении дифференциального заряда необходимо учитывать и угол сдвига фаз ϕ между током и напряжением. Окончательная расчетная формула имеет вид:

$$q = I_a \cdot \sin(2\pi ft - \phi) \cdot E_t \cdot (dE/dt)^{-1}. \quad (4)$$

В наших экспериментах значение угла сдвига фаз ϕ и амплитуду поляризующего тока I_a определяли, наблюдая форму временных зависимостей тока и потенциала на экране двухлучевого осциллографа.

Для проведения исследования готовили растворы неорганического (соль Мора) и органического (пирокатехин) веществ различной концентрации на фоне 1 М раствора хлоридной кислоты. Зависимости в координатах $q-E$ для соли Мора представлены на рис. 2. Врезка (рис. 2, а) демонстрирует графики, построенные по данным выдачи программы Polarostudio-2006. Зависимость дифференциального заряда от концентрации деполаризатора в этом случае является линейной и соответствует уравнению прямой линии: $q = 1 \cdot 10^{-3}c + 5 \cdot 10^{-8}$.

Известно, что понятия обратимости и необратимости в электрохимии являются довольно относительными. В первую очередь, обратимость электродного процесса зависит от скорости наложения потенциала на рабочий электрод. Поэтому реакции, которые являются обратимыми при скорости развертки в пределах 0.5–500 мВ/с, при исследовании методом циклической вольтамперометрии (ЦВ) могут оказаться существенно необратимыми при увеличении скорости развертки потенциала. Электродная реакция окисле-

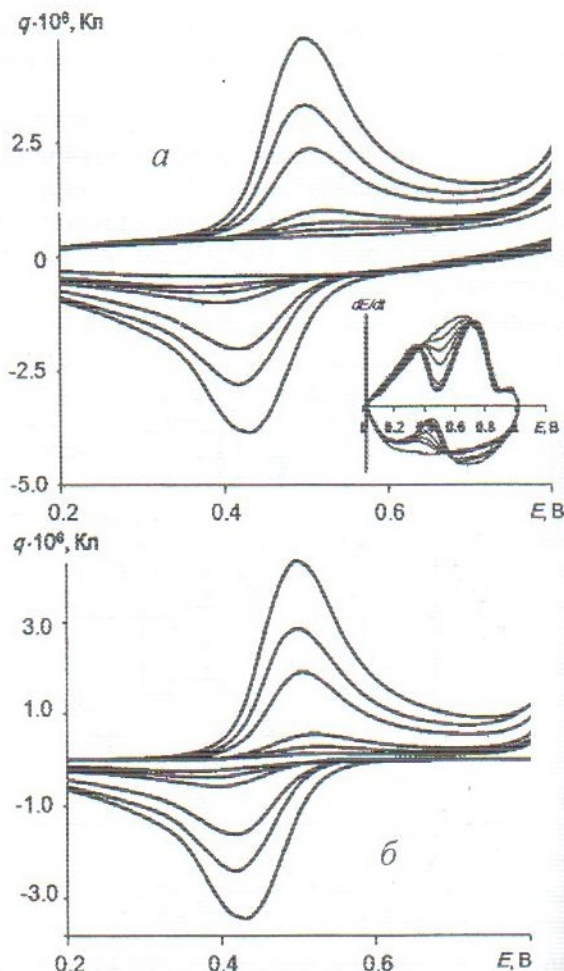


Рис. 2. ЦОПХ для обратимого процесса окисления-восстановления Fe^{2+} -ионов: $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $7 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

ния Fe^{2+} -иона является обратимым процессом. Одним из диагностических критериев обратимости электрохимической реакции (согласно методу ЦВ) есть разность пиковых потенциалов тока на анодной и катодной ветвях циклической вольтамперограммы. Аналогично, по нашим данным, полученным методом ЦОПХ (рис. 2, а, б), эта разность составляет 0.07 В, что указывает на практически обратимое протекание процесса. Величина гетерогенной константы скорости в условиях опыта составила $2.5 \cdot 10^{-5}$ см·с⁻¹, что также является подтверждением обратимости электродной реакции.

На рис. 2, б приведены разностные кривые, полученные вычитанием фоновой кривой из кривых для растворов с различной концентрацией

деполяризатора. Такая процедура может проводиться с целью отделения емкостного тока от фарадеевского, что дает возможность анализировать окислительно-восстановительный процесс в чистом виде. По этим кривым можно найти величину заряда, который расходуется в реакции, интегрируя зависимость в соответствующих пределах потенциала.

Мы считаем, что ЦОПХ с заданным синусоидальным током имеет ряд уникальных преимуществ по сравнению с циклической вольтамперометрией в части измерения кинетических параметров быстрых электрохимических процессов и может стать полезным инструментом для выяснения механизмов электродных реакций в гальванодинамических условиях. В случае органического деполяризатора пирокатехина (рис. 3,

а, б) разность потенциалов анодного и катодного максимумов составляет 0.43 В, что свидетельствует о необратимости реакции окисления.

Кроме того, при увеличении концентрации деполяризатора, начиная от значения $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, наблюдается четкое структурирование анодного максимума, что не наблюдается в ЦВ с малыми скоростями развертки потенциала. Анализ этой особенности, по нашему мнению, открывает новые возможности для экспериментального исследования механизма быстрых процессов.

ВЫВОДЫ. Изменяя в эксперименте значение начального потенциала поляризации электрода, диапазон развертки потенциала, направление поляризации с анодного на катодное можно получить гораздо больше информации о термодинамических и кинетических характеристиках исследуемых процессов. Как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения предложенный нами вариант метода ЦОПХ допускает дальнейшее развитие. Оно может происходить не только в направлении усовершенствования аппаратной части, обеспечивающей автоматическое установление и поддержание величины развертки потенциала, но и программного обеспечения, которое бы освободило исследователя от необходимости применения сторонних программ для обработки данных эксперимента. Актуальной задачей является также создание математического аппарата, адекватно описывающего экспериментальные данные.

РЕЗЮМЕ. Встановлено, що відгук електрохімічної системи, який є часовою залежністю потенціалу робочого електрода, програмно трансформується у функцію $dE/dt = f(E)$. Множенням оберненої похідної цієї функції на миттєве значення сили струму і поточне значення потенціалу одержано остаточну трансформанту, що є залежністю диференціального заряду q від потенціалу. Заряд, перенесений в адсорбційних чи фарадеевських електродних процесах, знайдено інтегруванням q у відповідних межах потенціалу.

Ключові слова: циклічна обернено-похідна хронопотенціометрія, змінний струм, мікроелектрод.

SUMMARY. The response of the electrochemical system, which is a time-dependent potential of the working electrode, was transformed into a function $dE/dt = f(E)$ by a software. By multiplying the reciprocal derivative of this function on the instantaneous value of

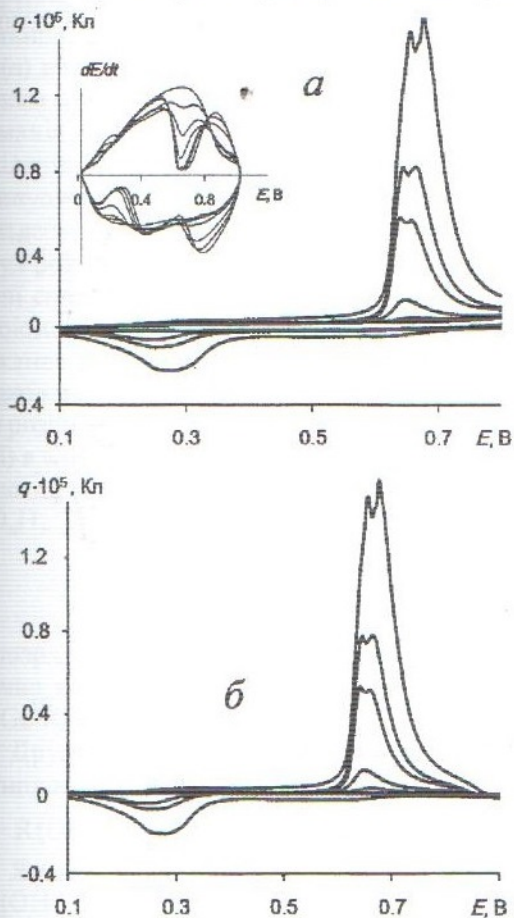


Рис. 3. ЦОПХ для необратимого процесса окисления-восстановления пирокатехина: $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $7 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

the current and on the corresponding value of potential the final transformant, which is a differential charge q vs potential dependence, was obtained. The charge transferred in the adsorption or the Faraday processes on the electrodes is found by integrating q within appropriate limits of potential.

Keywords: cyclic reciprocal derivative chronopotentiometry, alternating current, microelectrode.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heyrovsky J. // Anal. Chim. Acta. -1948. -2. -P. 533—541.
2. Jagner D. // Trends in analytical chemistry. -1983. -2, № 3. -P. 53—56.
3. Iwamoto R.T. // Anal. Chem. -1959. -31, № 6. -P. 1062—1065.
4. Herman H.B., Bard A.J. // Ibid. -35, № 9. -P. 1121—1125.
5. Mortensen J., Ouziel E., Skov H.J. et al. // Anal. Chim. Acta. -1979. -112. -P. 297—312.
6. Gonzalez J., Molina A. // Langmuir. -2001. -17. -P. 5520—5526.
7. Molina A., Gonzalez J. // Ibid. -2003. -19. -P. 406—415.
8. Bi S., Yu J. // J. Electroanal. Chem. -1996. -405. -P. 51—58.
9. Abrantes L.-M., Gonzalez J., Molina A. et al. // Electrochim. Acta. -1999. -45. -P. 457—468.
10. Martinez-Ortiz F., Molina A., Serna C. // J. Electroanal. Chem. -1991. -308. -P. 97—112.
11. Molina A., Ruiz R., Martinez-Ortiz F., Lopez-Tenes M. // Collect. Czech. Chem. -1996. -61. -P. 973—984.
12. Делимарский Ю.К., Скобец Е.М. Полярография на твердых электродах. -Киев: Техніка, 1970.
13. Хомич О.П., Білий О.В., Галаган Р.Л. // 36. наук. праць XII наук. конф. "Львівські хімічні читання, 2009". -Львів, 2009. -С. 52—56.

Черкаський національний університет
ім. Б.Хмельницького
Черкаський державний технологічний
університет

Поступила 15.12.2015

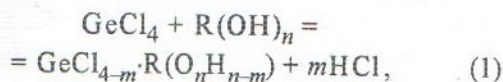
В.Д.Калугін, О.О.Кіреєв, М.В.Кустов, О.В.Сидоренко, Н.С.Опалєва

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ МЕТАНОЛУ, ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ТА ГЛІЦЕРИНУ В ПРИСУТНОСТІ ВОДИ

Експериментально встановлено, що граничний струм відновлення (j_c) аліфатичних спиртів зменшується зі збільшенням їх атомності n (при $C_{H_2O}=0$) та зростає з ростом концентрації води C_{H_2O} (від 0 до 25 % мас.) за рахунок протонування молекул $R(OH)_n$ молекулами H_2O . Встановлено, що характеристики j_c і pK_{ai} зі збільшенням атомності спирту мають антибатний характер. На підставі розрахунку коефіцієнта дифузії (D) зроблено висновок, що природа граничного струму при електрохімічному відновленні аліфатичних спиртів різної атомності пов'язана з особливостями процесу автоіонізації, зі зростанням динамічної в'язкості середовища та зниженням питомої електропровідності.

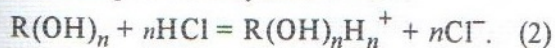
Ключові слова: метанол, етиленгліколь, гліцерин, протонування, електрохімічне відновлення.

ВСТУП. Вперше уявлення про можливість електровідновлення аліфатичних спиртів $R(OH)_n$ (метанол, етиленгліколь, гліцерин) різної атомності (n) висловлено в роботі [1] у зв'язку із з'ясуванням причин дуже низьких виходів по струму германія ($BT_{Ge} \approx 3-4\%$) при електролітичному виділенні зі спиртових розчинів германування. Припущення про витрату струму на неосновний фарадесвський процес — електровідновлення молекул розчинника — засновано на явищах дисоціації спиртів (мають $pH < 7.0$) [2, 3] та імовірної автоіонізації молекул $R(OH)_n$ [4]. Уявлення про можливе відновлення автоіонізованих молекул спиртів на катоді раніше не розглядали тому, що при розчиненні сильних електролітів ($GeCl_4$, $LiCl$, KCl) в аліфатичних спиртах утворюються, відповідно до рівняння (1), комплекси типу $GeCl_{4-m} \cdot R(O_nH_{n-m})$ і молекули HCl :

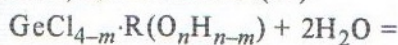


на розряд яких (HCl -молекул) і витрачається практично вся електрика (тому що $\Delta E(H_2/2H^+) < \Delta E(Ge^0/Ge^{+4})$).

Другою стадією є протонування молекул розчинників-спиртів молекулами HCl :



Якщо в розчинну систему, що містить $GeCl_4 + R(OH)_m$, додати H_2O , то почнеться гідроліз комплексної солі, що містить $Ge(IV)$:



Внаслідок необоротності цієї реакції з розчинної системи виводиться $Ge(IV)$ і тоді електроосадження металу повністю припиняється. Однак раніше нами встановлено, що при малих концентраціях H_2O (до 5 % мас.) повного гідролізу не спостерігається [5], оскільки не всі лігандні групи в комплексі $Ge(IV)$ витісняються молекулами води. Цей експериментально встановлений факт має принципове значення при розробці сполук германування в електролізерах в умовах контакту розчинів з атмосферою.

Метою даних досліджень є встановлення можливості, шляхом прямого експерименту, електролітичного відновлення чистих (збездвоєних) спиртів різної атомності ($n=1-3$), а також спиртово-водних розчинів зі вмістом води до 25 % мас. У цьому випадку H_2O є протонуючим розчинником відносно $R(OH)_m$, оскільки $pK_{ai}(R(OH)_n) > pK_{ai}(H_2O)$ [3]. Тому результати сумарно описують процеси дисоціації, автоіонізації та протонізації молекул $R(OH)_n$.

Завдання дослідження: виконати вольт-амперометричні дослідження на Nb -електроді (динамічна вольтамперометрія — ДВАМ), як у чистих спиртах, так і з добавками води; по даним ДВАМ розрахувати граничні струми дифузії (j_c) і коефіцієнти дифузії (D_c) у чистих розчинниках; встановити на основі отриманих результатів специфічні особливості зміни фізико-хімічних характеристик спиртів і їхніх сумішей з H_2O .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Вольт-амперометричні дослідження проведені в режимі динамічної вольтамперометрії на Nb-катоді. Як електрод порівняння використано каломельний електрод. Виміри ЕРС (E) ланцюга "робочий електрод—електрод порівняння" виконані на потенціостаті П-5827 з електронним реєстратором КСП-4. Відносна помилка графічного визначення граничного струму (j_c) для 5–6 вимірів в однакових умовах дослідів становила не більше 1.0–1.5 %.

Фізико-хімічний аналіз розчинних систем проводили за методиками, які розглянуті в роботах [6, 7]. Деякі розрахункові величини (наприклад, $pK_{ai(m)}$) отримані за методикою [3]. Фізико-хімічні параметри (в'язкість, електропровідність) взяті з книги [8].

Водні розчини спиртів готували об'ємним методом, з реактивів кваліфікації х.ч. або ч.д.а., на бідистильованій воді (питома електропровідність не більше $2 \cdot 10^{-6}$ См·см⁻¹).

Порівняльний аналіз представлених на рис. 1 і 2 результатів показав, що граничний струм (j_c) катодного відновлення чистих спиртів ($C_{H_2O}=0$) зменшується зі збільшенням їх атомності n (рис. 1), у той час як абсолютні значення констант автоіонізації ($pK_{ai(m)}$) — для чистих $R(OH)_n$ зменшуються (тобто концентрації H^+ -утримуючих часток, що визначають природу j_c , зі збільшенням n зростають (рис. 2)).

При введенні добавок H_2O (до 25 % мас.) ан-

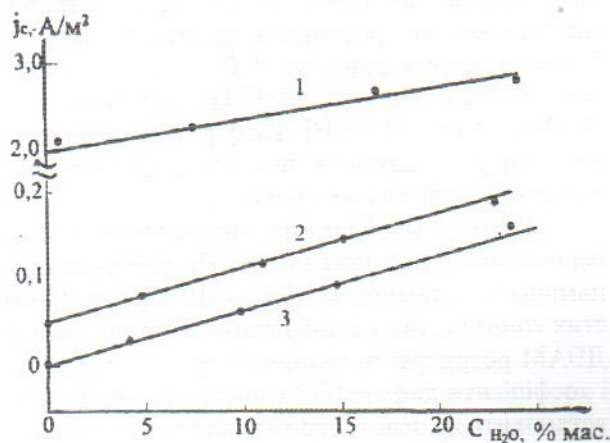


Рис. 1. Вплив вмісту води (C_{H_2O}) у спиртово-водних сумішах на граничний струм (j_c) відновлення: 1 — CH_3OH ; 2 — $(CH_2OH)_2$; 3 — $(CH_2OH)_2НСОН$. Катод — Nb, анод — Pt; $T=293$ К.

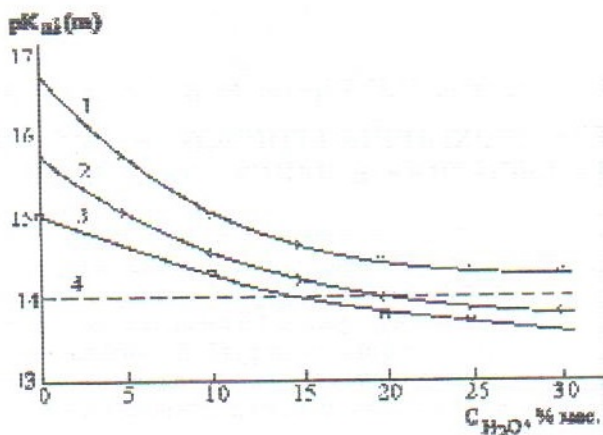


Рис. 2. Залежності: $pK_{ai(m)}—C_{H_2O}$ при $T=298$ К. 1 — CH_3OH ; 2 — $(CH_2OH)_2$; 3 — $(CH_2OH)_2НСОН$; 4 — H_2O .

тибатний характер ходу залежностей $j_c—C_{H_2O}$ і $pK_{ai(m)}—C_{H_2O}$ повністю зберігається, очевидно, за рахунок стійкого прояву ефекту протонування молекул $R(OH)_n$ молекулами H_2O або власного автопротонування молекул H_2O . У випадку метанолу спостерігається ефект асимптотичного наближення $pK_{ai(m)}$ до величини $pK_{ai(m)} H_2O$; для дво- і триатомних спиртів константи автоіонізації при певних вмістах H_2O виявляються навіть нижче $pK_{ai(m)} H_2O$, що однозначно свідчить про протікання додаткового процесу протонування молекул основного розчинника.

Для встановлення причин протилежного характеру залежностей між j_c і $pK_{ai(m)}$ автопротонуваних електроактивних часток ($R(OH)_nH^+$) у розчинах чистих спиртів різної атомності нами проаналізовано характер зміни основних фізико-хімічних і електрохімічних параметрів аліфатичних спиртів різної атомності (рис. 3). Як видно з рисунку, протилежний характер ходу спостерігається між η , ΔE , з одного боку, і всіх інших характеристик (κ , H^+ -утримуючих часток, одержаних із pK_{ai} , j_c , pK_{ai}) — з іншого.

Необхідно відмітити, що залежності 3 і 7 ($pK_{ai}—n$ і $[H^+]—n$) відображають фактично збільшення концентрації часток, що визначають природу j_c і повинні бути симбатні характеру зміни величин η і ΔE . Для переконливості шкала 7 перебудована з 6, у цьому випадку залежність 7 одержала реальне вираження. У цих умовах закономірно виникає питання: чому зі збільшенням концентрації протонуваних часток з ростом n спиртів електрохімічний параметр j_c знижується?

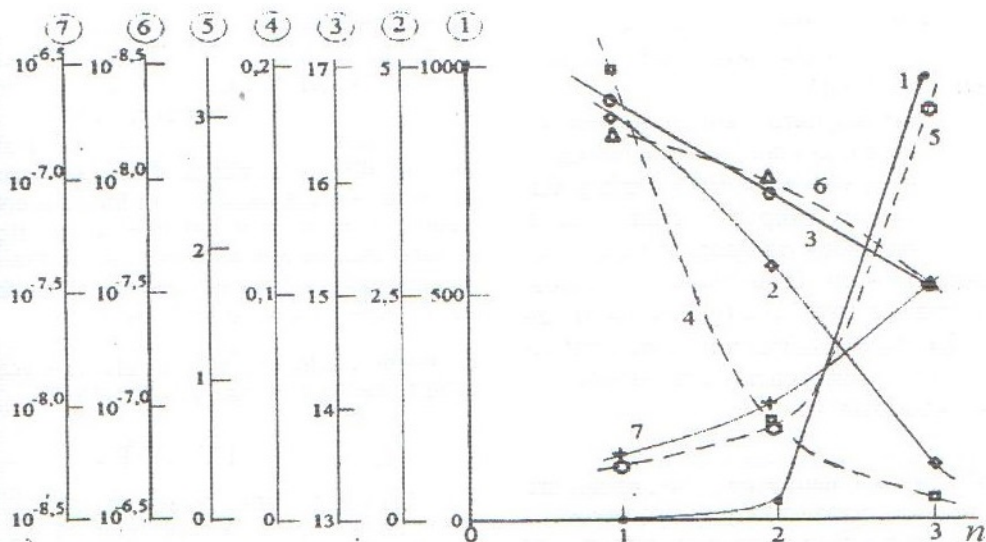


Рис. 3. Характер зміни фізико-хімічних і електрохімічних параметрів аліфатичних спиртів різної атомності при $T=298.3\text{ K}$. Позначення ординат: 1 – $\eta \cdot 10^3$, Па·с; 2 – $\kappa \cdot 10^{-7}$, См·см⁻¹; 3 – $pK_{a(m)}$; 4 – $j_c \cdot 10^4$, А/см²; 5 – $\Delta G^\ddagger$, В (поляризація розряду при $i_k = 0.015 \cdot 10^{-4}$ А/см²); 6 – $[H^+] \cdot 10^x$ (вміст автопротонованих молекул спирту); 7 – $[H^+] \cdot 10^x$ г/моль (зворотна залежність п. 6).

Оскільки зниження величини j_c зі збільшенням концентрації електроактивних часток може бути пов'язане з дифузійними обмеженнями в реакційному (міжфазному) шарі, то нами висловлене припущення, що таке зниження j_c при збільшенні n пов'язане зі зміною (зменшенням) коефіцієнта дифузії електроактивних часток, величина якого залежить від низки фізико-хімічних параметрів (густини (ρ), динамічної в'язкості (η), діелектричної проникності (ϵ), питомої електропровідності (κ) та ін.). Усі перераховані параметри (ρ , ϵ , η), за винятком κ , з ростом n спиртів мають тверду тенденцію до збільшення, а κ в інтервалі $n=1-3$ знижується з $4.4 \cdot 10^{-7}$ до $0.64 \cdot 10^{-7}$ (См·см⁻¹). Зменшення κ спиртів зі збільшенням їх атомності може бути пов'язане зі зростанням їх в'язкості (η), а внаслідок цього, зі зменшенням коефіцієнта дифузії (D) електроактивних часток, у умовах збільшення n .

Відомо [9], що $j_c = zFDC_0/\delta$, де z — заряд протонізованої частинки; F — число Фарадея; D — коефіцієнт дифузії; C_0 — концентрація протонізованих часток в об'ємі катода; δ — товщина дифузійного шару. Звідси $D = j_c \cdot \delta / zFC_0$. Для розрахунку D величини j_c , z і C_0 взяті з даних рис. 1, 2.

Попередні розрахунки D для чистих спиртів показали, що зі збільшенням атомності (n) спиртів величина D істотно знижується, чим практич-

но і пояснюється зменшення j_c з ростом n . Нижче наведені розрахункові значення коефіцієнтів дифузії (D) електроактивних часток (автоіонізованих молекул) у розчинах аліфатичних спиртів різної атомності:

Спирт	CH ₃ OH	(CH ₂ OH) ₂	(CH ₂ OH) ₂ НСОН
D , см ² ·с ⁻¹	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$0.5 \cdot 10^{-5}$

Комплексний аналіз даних рис. 1–3 приводить до висновку, що в умовах прояву ефекту автоіонізації константа $pK_{a(m)}$ для одноатомного спирту більше $pK_{a(m)}$ дво- і триатомного спирту, але розрахункові [3] абсолютні значення $[H^+]$ мають зворотний характер, тобто зі збільшенням n спиртів значення концентрації $[H^+]$ зростають (рис. 3), а величини j_c , що характеризують граничний дифузійний струм відновлення автопротонованих молекул спиртів, при цьому знижуються. Антибатність j_c від рН спостерігається внаслідок того, що в ряді досліджених спиртів збільшується в'язкість (від метанолу до гліцерину) і тому зменшується коефіцієнт дифузії. При цьому, швидше за все, автоіонізація для багатоатомних молекул спиртів відбувається тільки по першому H^+ -іоні.

У зв'язку з встановленими вище ефектами в спиртах однозначно важко сказати, але, напевно, процес фактичного відновлення протонізованих молекул спиртів у розчинах германування по-

вністю маскується домінуючим процесом розряду молекул HCl у водно-спиртовій системі, що містять сполуки Ge(IV) .

ВИСНОВКИ. В результаті виконаних експериментів встановлено, що швидкість відновлення (про неї дає інформацію густина струму відновлення) досліджених спиртів зменшується зі збільшенням їх атомності та зростає при збільшенні концентрації води. Це обумовлено різною швидкістю доставки електроактивних часток до межі розділу фаз електрод/розчин і добре узгоджується зі зміною питомої електропровідності та в'язкості даних спиртів.

РЕЗЮМЕ. Експериментально встановлено, що предельный ток восстановления (j_c) алифатических спиртов уменьшается с ростом их атомности n (при $C_{\text{H}_2\text{O}}=0$) и симбатно возрастает с увеличением $C_{\text{H}_2\text{O}}$ (от 0 до 25 % мас.) за счет протонизации молекул R(OH)_n молекулами H_2O . Установлено, что характеристики j_c и pK_a с увеличением атомности спирта имеют антибатный характер. На основании расчета коэффициента диффузии (D) сделан вывод, что природа предельного тока при электрохимическом восстановлении алифатических спиртов различной атомности связана с особенностями процесса автоионизации, с возрастанием динамической вязкости среды и снижением удельной электропроводности.

Ключевые слова: метанол, этиленгликоль, глицерин, протонирование, электрохимическое восстановление.

SUMMARY. It is experimentally established that limit current of aliphatic alcohols restoration (j_c) decreases

with increase in their atomicity n (at $C_{\text{H}_2\text{O}}=0$) and increases with increase $C_{\text{H}_2\text{O}}$ (from 0 to 25 % mas.) at the expense of R(OH)_n molecules protonization by their H_2O molecules. That characteristics of j_c and pK_a with increase in n have antibatically character is established. On the basis of diffusion coefficient (D) calculation the conclusion is drawn that the nature of limit current at electrochemical restoration of various atomicity aliphatic alcohols is connected with features of autoionization process, with increase in dynamic viscosity of the environment and decrease in specific conductivity.

Keywords: methanol, ethylene glycol, glycerin, protonation, electrochemical restoration.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ларин В.И. // Вісн. Харків. націон. ун-ту ім. В.Н. Каразіна. -2005. -Хімія. -Вип. 12(35), № 648. -С. 170—174.
2. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. -Харьков: Вищ. шк., 1981.
3. Александров В.В. // Журн. физ. химии. -1988. -56, № 7. -С. 1644—1647.
4. Фялков Ю.Я. Электровыделение металлов из неводных растворов. -Киев: Наук. думка, 1985.
5. Сидоренко О.В. // Вісн. НТУ "ХПІ". 36. наук. праць. Темат. вип. "Хімія, хімічна технологія та екологія". -2006. -№ 13. -С. 160—167.
6. Калугін В.Д., Науменко Т.А., Святская Т.Н. // Укр. хим. журн. -1995. -61, № 10. -С. 108—114.
7. Сидоренко О.В. Дис. ... канд. хим. наук. -НТУ "ХПІ", 2006.
8. Добош Д. Электрохимические константы. -М.: Мир. 1980.
9. Лукомский Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии. -Долгопрудный: Изд. Дом "Интеллект", 2008.

Національний університет цивільного захисту України, Харків

Надійшла 03.11.2015

УДК 676.03+621.794++544.47

Л.Н.Грищенко, Т.Н.Безуглая, А.В.Вакалюк, В.З.Радкевич,
Н.М.Мошковская, Е.В.Ищенко**ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА
БРОМ- И СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ ***

Проведено бромирование углеродного волокна Бусофит и получены активные бромсодержащие прекурсоры, в которых бром способен замещаться на серосодержащие функциональные группы. Исследованы химические и термодесорбционные свойства образцов. Установлено, что бромирование волокна водным раствором комплекса $\text{Br}_2\text{-KBr}$ или жидким бромом приводит к введению в поверхностный слой 0.45—1.0 ммоль/г брома. Поверхностная концентрация брома существенно зависит от метода модифицирования — при бромировании жидким бромом в образцах содержится примерно в 2 раза больше брома, чем при бромировании комплексом $\text{Br}_2\text{-KBr}$. Предварительное бромирование волокна и дальнейшее модифицирование S-содержащими соединениями позволяет синтезировать материалы с содержанием до 0.5 ммоль/г сульфогрупп. Серосодержащие образцы обладают достаточно высокой термической устойчивостью и могут быть использованы как гетерогенные катализаторы.

Ключевые слова: углеродные волокна, бромирование, модифицирование, ТПДМ-спектроскопия, функциональные группы, гетерогенные катализаторы.

ВВЕДЕНИЕ. Углеродные волокна (УВ) обладают развитой удельной поверхностью, высокой термической и механической устойчивостью, удобны в использовании, так как могут быть представлены в технологически приемлемой форме. Варьировать свойства УВ можно путем введения в поверхностный слой функциональных групп различной химической природы [1, 2], что расширяет возможности применения УВ в адсорбционных и каталитических процессах [3, 4]. Создание на основе УВ новых высокоактивных низкотемпературных каталитических систем, содержащих термически и гидролитически устойчивые центры высокой кислотности [5, 6], является перспективным направлением в кислотно-основном катализе. В гетерогенно-каталитических процессах (гидролиз, алкилирование, изомеризация, окисление и др.) используются кислотно-основные катализаторы на основе углеродных материалов, в частности, сульфированные нанотрубки, активированные угли, частично карбонизированные углеродные материалы [3]. Основным методом сульфирования углеродных мате-

риалов является их обработка олеумом или серной кислотой [7–10]. Этот метод эффективен при сульфировании углеродных карбонизатов [11, 12], однако не дает достаточных поверхностных концентраций сульфогрупп в случае активированных углей и волокон. Использование углеродных материалов, содержащих кислотные центры, полученные методом пропитки, ограничено вследствие их низкой гидролитической и термической устойчивости [11, 12].

В органическом синтезе соединений с ковалентно-закрепленными функциональными группами часто применяют подход, при котором предварительно получают галоген-, в частности, бромсодержащие производные, которые являются прекурсорами для дальнейших химических превращений. В настоящее время при обработке углеродных материалов одним из наиболее используемых методов получения активных бромсодержащих прекурсоров для дальнейшего замещения брома на различные O-, N-, S-содержащие группы является бромирование. При этом синтезированные образцы ча-

* Работа выполнена при поддержке образовательной программы Кабинета Министров Украины “100+100+100” (согласно постановлению Кабинета Министров Украины №411 от 13.04.2011г. и № 546 от 16.05.2011г.).

сто содержат бром в адсорбированной или инерткарированной формах, а также инертный бром, не способный к дальнейшим химическим превращениям [13–15]. В связи с этим актуальным является разработка методик бромирования поверхности углеродных материалов с целью получения на поверхности однородных химически активных бромсодержащих групп, исследование их свойств и возможности замещения брома на другие функциональные группы [16–19].

Данная работа посвящена бромированию углеродного волокна с использованием жидкого брома и комплекса $\text{Br}_2\text{-KBr}$ в водном растворе. Исследована возможность применения синтезированных бромсодержащих прекурсоров для получения серосодержащих УВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходным материалом было промышленное углеродное волокно Бусофит, получаемое при карбонизации и активации технической вискозной нити, выпускаемое ОАО "СветлогорскХимволокно" (Светлогорск, Беларусь). Удельная поверхность, определенная методом БЭТ, и суммарный объем пор для него составляют: $S_{\text{БЭТ}} = 1380 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.63 \text{ см}^3/\text{г}$.

Бусофит бромировали по двум методикам, разработанным таким образом, чтобы избежать использования галогенсодержащих растворителей или растворителей, которые могут при реакции образовывать бромсодержащие производные, прочно сорбирующиеся на поверхности УВ.

Бромирование раствором $\text{Br}_2\text{-KBr}$ или жидким бромом проводили следующим образом: предварительно высушенные образцы волокна массой 5 г обрабатывали 50 мл водного раствора, содержащего 10 % Br_2 и 15 % KBr , или 10 мл жидкого Br_2 , при комнатной температуре в течение 1 ч, затем — 200 мл 10 %-го раствора оксалата калия до прекращения выделения углекислого газа. Отфильтровывали и промывали водой до отсутствия в промывных водах ионов Br^- , волокна высушивали на воздухе при 393 К. Полученные образцы обозначены как Бус/ KBr_3 и Бус/ Br_2 .

Бром на сульфогруппы замещали по таким методикам: образцы исходного волокна, Бус/ KBr_3 и Бус/ Br_2 (1 г) заливали концентрированным раствором меркаптоацетата натрия или сульфида натрия (5 мл) и выдерживали при 393 К 15 ч. Для гидролиза полученного S-производного образца, обработанный меркаптоацетатом, кипятили с 15 %-й соляной кислотой, отмывали от кис-

лоты водой. Затем оба образца обрабатывали 30 %-м раствором пероксида водорода в течение 3 ч [2]. Волокна отмывали и высушивали аналогично описанному выше. Образцы УВ, полученные при обработке меркаптоацетатом натрия, обозначены как Бус/МА, Бус/ $\text{KBr}_3/\text{МА}$ и Бус/ $\text{Br}_2/\text{МА}$, а сульфидом натрия — как Бус/ Na_2S , Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$ и Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$.

Концентрацию брома в образцах устанавливали методом Фольгарда с предварительным переводом волокна в растворимую форму, сплавляя его со смесью NaOH и NaNO_3 [20]. Образцы волокна исследовали с использованием методов термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПДМС) и термогравиметрии (ТГА) со скоростью нагрева 10 К/мин в температурном интервале 303–1073 К. Общее количество кислотных центров определяли титриметрическим методом, согласно которому предварительно высушенную навеску волокна заливали на 24 ч раствором NaOH , затем определяли концентрацию NaOH в растворе до и после контакта с образцом и по разнице находили суммарное количество кислотных центров на поверхности. Газофазную реакцию дегидратации изопропилового спирта изучали в проточной установке в условиях равномерного нагрева со скоростью 5–7 К/мин в интервале температур 303–553 К. Концентрацию продукта — пропилена — определяли ИК-спектрометрически на частоте поглощения 3105 см^{-1} . Мерой каталитической активности служила температура 50 %-го превращения спирта в пропилен ($T_{50\%}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. По данным химического анализа, в образцах Бус/ KBr_3 и Бус/ Br_2 содержится 0.45 и 1.0 ммоль/г брома соответственно. В ТПДМ-спектрах Бус/ KBr_3 и Бус/ Br_2 основным бромсодержащим продуктом десорбции является HBr (m/z 80 и 82) (рис. 1). Сигналы фрагментов m/z 79 и 81 (Br) значительно менее интенсивны и полностью синхронны температурным зависимостям выделения HBr , что указывает на образование Br в результате диссоциации в источнике ионов масс-спектрометра, а не разложения бромсодержащих групп на поверхности волокна.

Десорбция HBr с поверхности образцов Бус/ KBr_3 и Бус/ Br_2 происходит в температурном интервале 523–1023 К, что подтверждает хемосорбцию брома в поверхностном слое волокон. Кри-

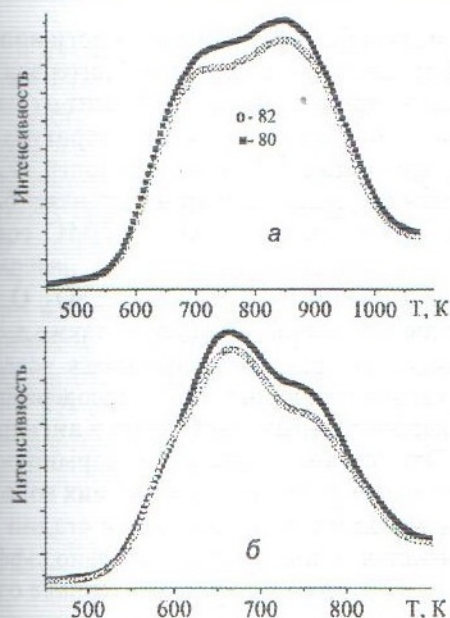


Рис. 1. ТПДМС-профили бромированных образцов УВ: а — Бус/КВr₃; б — Бус/Br₂.

ные десорбции НВг характеризуются двумя максимумами, что связано с двумя формами хемосорбированного брома. Для образца Бус/Br₂ преобладает низкотемпературная форма с максимумом десорбции при 653 К, что на 20–30 К ниже соответствующей температуры для Бус/КВr₃. Температура десорбции высокотемпературной формы брома для образца Бус/Br₂ на 100–120 К меньше по сравнению с Бус/КВr₃.

Согласно данным ТГА (рис. 2), бромирование УВ приводит к существенному увеличению потери массы в температурном интервале 453–723 К. Как следует из сравнительного анализа ТПДМС- и ТГА-данных, в этом интервале происходит десорбция присоединенного брома. Для бромированных образцов эффект потери массы при 473–1073 К существенно превышает количество хемосорбированного брома. Этот факт связан с параллельным окислением поверхности УВ при его бромировании, причем количество кислородсодержащих групп для образцов Бус/Br₂ и Бус/КВr₃ обратно пропорционально количеству присоединенного брома и составляет 0.055 и 0.095 ат соответственно. Таким образом, предложенные методики бромирования обеспечивают введение в поверхностный слой УВ химически активного брома в количестве 0.45–1.0 ммоль/г, однако хемосорбция брома сопровождается формированием поверхностных кислородсодержащих

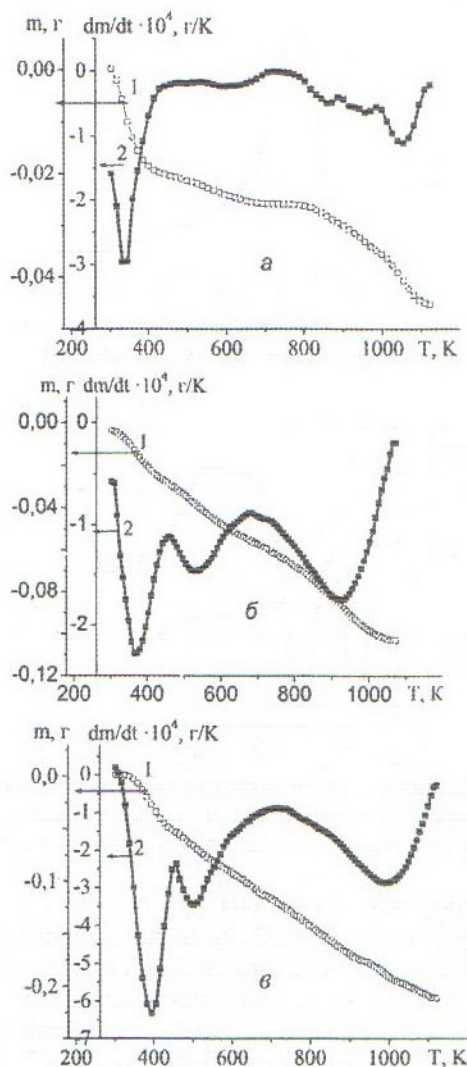


Рис. 2. Температурные зависимости изменения массы в интегральной (1) и дифференциальной форме (2) для образцов: а — исходного УВ; б — Бус/КВr₃; в — Бус/Br₂.

функциональных групп.

При обработке бромированных образцов меркаптоацетатом или сульфидом натрия с последующим гидролизом и окислением получены образцы углеродного волокна с серосодержащими функциональными группами. По результатам ХА, обработка бромированных УВ серосодержащими агентами приводит к полному удалению брома из образцов. Согласно данным ТПДМС (рис. 3), деструкция поверхностного слоя серосодержащих образцов происходит с выделением SO₂ (*m/z* 64) при 333–823 К, что характерно для разложения сульфогрупп [2]. В ТПДМ-спектре при-

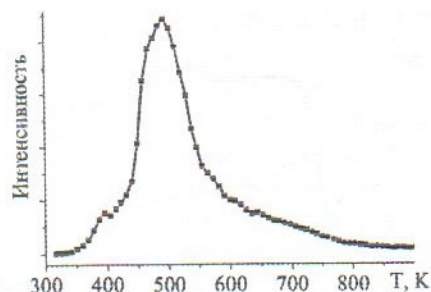


Рис. 3. Типичные ТПДМС-профили (m/z 64) для серосодержащего УВ (Бус/Br₂/Na₂S).

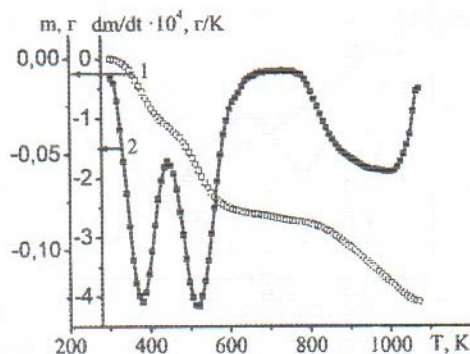
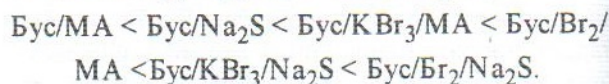


Рис. 4. Типичные температурные зависимости изменения массы в интегральной (1) и дифференциальной форме (2) для серосодержащего УВ (Бус/Br₂/Na₂S).

существуют также сигналы при m/z 48, что соответствует десорбции SO, но их интенсивность гораздо меньше интенсивности SO₂. Термодесорбционные кривые выделения монооксида серы полностью синхронны с кривыми десорбции диоксида, что свидетельствует об образовании SO в результате диссоциации SO₂ в источнике ионов масс-спектрометра, а не разложения других возможных серосодержащих групп на поверхности волокна. Температурный интервал десорбции SO₂ с поверхности волокна является достаточно широким и при обработке с помощью функций Гаусса дает возможность выделить две составляющие с максимумами при 493 и 603 К. Эти формы могут быть связаны с присутствием SO₃H-групп как в микропорах, так и на внешней поверхности УВ. Другим возможным объяснением разной температуры деструкции SO₃H-групп является их различное окружение.

Учитывая данные химического анализа и отсутствие брома в серосодержащих образцах, эффект потери массы в области температур 443–723 К можно отнести к процессам деструкции суль-

фогрупп и десорбции SO₂ с поверхности волокна (рис. 4, таблица). Температурный интервал потери массы на кривых ТГА (ΔT) зависит от метода сульфирования, в то время как температура максимума десорбции SO₂ с поверхности ($T_{\max}$) практически от него не зависит и составляет 523 ± 10 К. Это соответствует данным ТПДМС, согласно которым в этом температурном интервале наблюдается значительное выделение SO₂. Однако, кроме диоксида серы, происходит также десорбция оксидов углерода, образующихся вследствие разложения различных кислородсодержащих групп — карбоксильных, лактонных и ангидридных [21]. Эти группы, в основном, формируются в результате окисления серосодержащих волокон пероксидом водорода на последней стадии модифицирования волокна. Следовательно, эффект потери массы (Δm) в указанном интервале относится к десорбции как сильных кислотных групп (сульфогруппы), так и слабокислотных (кислородсодержащие группы). Указанный эффект потери массы, отвечающий общей концентрации всех кислотных групп, увеличивается в ряду:

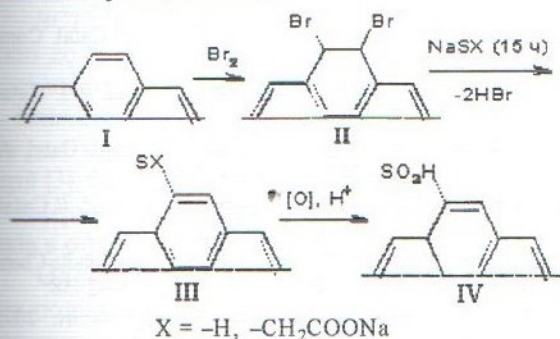


Эти данные согласуются с результатами, полученными при титровании образцов, — общее количество кислотных групп, определенное титриметрически для серосодержащих образцов (C_A), составляет 1.21–1.57 ммоль/г (таблица). Наибольшее количество кислотных групп содержится в предварительно бромированных образцах УВ. Их концентрация практически не зависит от метода бромирования, несмотря на существенную разницу в концентрации брома в образцах Бус/

Термическая устойчивость и каталитическая активность модифицированных УВ

Образец	ΔT , К	$T_{\max}$, К	Δm , г/г	C_A , ммоль/г	$T_{50\%}$, К
Бус/МА	458–673	533	0.032	0.98	533
Бус/Na ₂ S	493–623	523	0.033	1.10	518
Бус/КBr ₃ /МА	453–693	528	0.038	1.21	483
Бус/КBr ₃ /Na ₂ S	443–723	523	0.044	1.53	443
Бус/Br ₂ /МА	458–658	528	0.041	1.42	493
Бус/Br ₂ /Na ₂ S	443–673	518	0.046	1.57	428

KBr₃ и Бус/Br₂. Этот факт можно объяснить гидролизом наиболее активного брома, содержащегося в Бус/Br₂, с образованием QH-групп, температура деструкции которых превышает 773 К. Небольшое влияние на концентрацию кислотных групп оказывает природа сульфидирующего агента — обработка сульфидом натрия приводит к формированию в поверхностном слое волокна несколько большего количества кислотных групп, чем в случае применения меркаптоацетата натрия. Химические превращения поверхностного слоя при бромировании УВ с последующим модифицированием серосодержащими соединениями можно обобщить следующей схемой:



При бромировании углеродного волокна (I) происходит присоединение брома к двойной связи с образованием бромсодержащего прекурсора (II). Взаимодействие бромсодержащего прекурсора с серосодержащими агентами приводит к отщеплению бромоводорода от поверхности УВ, присоединению серы в виде SX-групп и восстановлению сопряженной структуры C=C-связей (продукт III). В результате гидролиза S-производного в кислой среде и последующего окисления образуется продукт IV. Взаимодействие исходного волокна происходит аналогично этой же схеме, однако предварительное бромирование способствует более полному вовлечению активных центров поверхности углеродного волокна (связей C=C) в реакцию сульфирования.

Каталитическую активность SO₃H-содержащих образцов изучали в модельной реакции газофазной дегидратации изопропилового спирта. На рис. 5 приведены температурные зависимости степени превращения изопропилового спирта в пропилен в присутствии исходного и модифицированных образцов Бусофита. Видно, что образцы УВ, модифицированные сульфогруппами, проявляют значительную каталитическую актив-

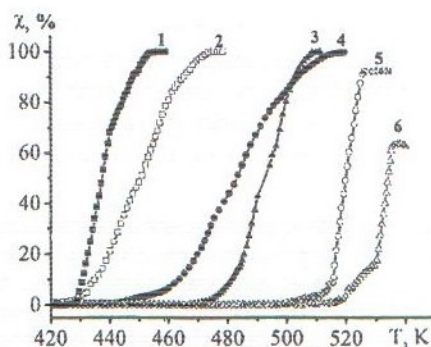


Рис. 5. Температурные зависимости степени превращения изопропилового спирта в пропилен для волокон с SO₃H-функциональными группами: 1 — Бус/Br₂/Na₂S; 2 — Бус/KBr₃/Na₂S; 3 — Бус/Br₂/МА; 4 — Бус/KBr₃/МА; 5 — Бус/Na₂S; 6 — Бус/МА.

ность в отличие от исходного УВ, для которого конверсия спирта составляет около 2 %. Для всех образцов, которые прошли предварительную стадию бромирования, в отличие от образцов Бус/МА и Бус/Na₂S, наблюдается полное превращение изопропилового спирта в пропилен. Для Бус/МА и Бус/Na₂S максимальная конверсия спирта составляет, соответственно, 63 и 92 %. Наибольшую каталитическую активность проявляют образцы Бус/Br₂/Na₂S и Бус/KBr₃/Na₂S, для которых T_{50%} равна 428 и 448 К, что на 70–90 К ниже, чем для Бус/Na₂S. В случае модифицирования меркаптоацетатом натрия разница между образцами, полученными на основе бромсодержащих прекурсоров и исходного УВ, менее существенна (таблица). Таким образом, каталитическая активность SO₃H-содержащих образцов УВ определяется концентрацией привитых кислотных центров, а ряд каталитической активности совпадает с рядом концентрации кислотных групп на поверхности УВ.

Важно отметить, что температура полного превращения изопропилового спирта в пропилен для наиболее активных катализаторов значительно ниже температуры максимума деструкции кислотных групп, что гарантирует достаточную термическую устойчивость полученных образцов в условиях катализа.

ВЫВОДЫ. Бромирование углеродного волокна Бусофит водным раствором комплекса Br₂·KBr или жидким бромом приводит к получению активных прекурсоров с содержанием брома 0,45–1,0 ммоль/г. Обработка бромсодержащих прекурсоров сульфидом и меркаптоацета-

том натрия позволяет получить материалы с поверхностной концентрацией SO_3H -групп до 0.5 ммоль/г. Они обладают достаточной термической устойчивостью и могут быть использованы как катализаторы кислотно-основных реакций.

РЕЗЮМЕ. Проведено бромовання вуглецевого волокна Бусофіт і отримано активні бромовмісні прекурсори, в яких бром здатний заміщуватись на сірковмісні функціональні групи. Досліджено хімічні та термодесорбційні властивості зразків. Встановлено, що бромовання волокна рідким бромом і водним розчином комплексу $\text{Br}_2 \cdot \text{KBr}$ приводить до введення в поверхневий шар бром у кількості 0.45—1.0 ммоль/г і його концентрація істотно залежить від методу бромовання. Показано, що попереднє бромовання волокна і подальше його модифікування S-вмісними сполуками дозволяє отримати матеріали, що містять на поверхні сульфогрупи. Зразки мають досить високу термічну стійкість і можуть бути використані як кислотно-основні катализатори. Попереднє бромовання дозволяє одержати каталітичні системи з більш високим вмістом сульфогруп, що значно підвищує активність синтезованих матеріалів.

Ключові слова: вуглецеві волокна, бромовання, функціональні групи, гетерогенні катализатори.

SUMMARY. Bromination of carbon fibre Busofit was carried out and active bromine-containing precursors, in which bromine is capable to be substituted by sulfur-containing functional groups, were obtained. Chemical and thermodesorption properties of the obtained samples were investigated. It was found that bromination of carbon fibres with liquid bromine and water solution of $\text{Br}_2 \cdot \text{KBr}$ complex lead to the introduction up to 0.45—1.0 mmol/g of bromine into surface layer and its concentration essentially depended on the method of bromination. It is shown that the pre-bromination of fibres and their further modification with S-containing compounds provide obtaining materials that contain sulfogroups on the surface. The obtained samples have rather high thermal stability and can be used as acid-base catalysts. Preliminary bromination allows obtaining catalytic system with higher concentration of sulfogroups that significantly increases the activity of the materials synthesized.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко
Институт физико-органической химии
НАН Беларуси, Минск
Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко
НАН Украины, Киев

Keywords: carbon fibres, bromination, functional groups, heterogeneous catalysts.

ЛИТЕРАТУРА

1. Radkevich V.Z., Senko T.L., Wilson K. et al. // Appl. Catal. A: General. -2008. -335, № 2. -P. 241—251.
2. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M. et al. // Catalysis-Communications. -2012. -27. -P. 33—37.
3. Kang S., Ye J., Chang J. // Int. Rev. Chem. Eng. -2013. -5, № 2. -P. 133—144.
4. Linkov V.M., Sanderson R.D., Lapidus A.L., Krylova A.J. // Catal. Lett. -1994. -27. -P. 97—101.
5. Rao B.V.S.K., Chandra Mouli K., Rambabu N. et al. // Catal. Commun. -2011. -14. -P. 20—26.
6. Bedia J., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Condero T. // J. Catal. -2010. -271. -P. 33—42.
7. Clark J.H., Budarin V., Dugmore T. et al. // Catal. Commun. -2008. -№ 9. -P. 709—714.
8. Moa X., Lopez D.E., Suwannakarn K. et al. // J. Catal. -2008. -254. -P. 332—338.
9. Dehkhoda A.M., West A.H., Ellis N. // Appl. Catal. A: General. -2010. -382. -P. 197—204.
10. Rao B.V.S.K., Mouli K.C., Rambabu N. et al. // Catal. Commun. -2011. -14. -P. 20—26.
11. Hara M., Yoshida T., Takagaki A. et al. // Angewandte Chem. Intern. Ed. -2004. -43, № 22. -P. 2955—2958.
12. Toda M., Takagaki A., Okamura M. et al. // Nature. -2005. -438, № 10. -P. 178.
13. Gaier J.R., Ditmars N.F., Dillon A.R. // Carbon. -2005. -43. -P. 189—193.
14. Jaworske D.A., Gayer J.R., Maciag C., Slabe M.E. // Ibid. -1987. -25. -P. 779—782.
15. Mathur R.B., Bahl O.P., Kannan A. et al. // Ibid. -1996. -34. -P. 1215—1220.
16. Do Nascimento G.M., Hou T., Kim Y.A. et al. // Nano Lett. -2008. -8. -P. 4168—4172.
17. Georgakilas V., Otyepka M., Bourlino A.B. et al. // Chem. Rev. -2012. -112, № 11. -P. 6156—6214.
18. Salvagione H.J., Martinez G., Ellis G. // Macromol. Rapid. Commun. -2011. -32. -P. 1771—1789.
19. Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hanelt S. et al. // Carbon. -2010. -48, № 13. -P. 3884—3894.
20. ISO 1841-1:1996.
21. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. // Carbon. -1999. -37. -P. 1379—1389.

Поступила 24.07.2015

Т.В.Руденчик, Р.А.Рожнова, Н.А.Галатенко, Т.О.Кісельова, С.М.Остап'юк

**НОВІ КОПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ ОЛІГООКСИПРОПІЛЕНФУМАРАТУ,
ДИМЕТАКРИЛАТ ТРИЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ТА СТИРОЛУ**

Методом термоотверднення розроблено кополімери на основі олігооксипропіленфумарату, диметакрилат триетиленгліколю та стиролу за різного співвідношення компонентів. Досліджено їх фізико-механічні властивості та встановлено, що введення стиролу до складу кополімерів приводить до підвищення міцності та відносного подовження при розриві. За допомогою ІЧ-спектроскопії підтверджено проходження реакції радикальної полімеризації, а також вплив присутності та концентрації стиролу у складі полімерних матеріалів на їхню структуру.

Ключові слова: кополімери, стирол, радикальна полімеризація, ІЧ-спектроскопія.

ВСТУП. Завдяки своїй біосумісності та здатності до біодеградації ненасичені олігоестери широко використовують при створенні біоматеріалів — імплантатів кісткової тканини [1, 2], гідрогелів для кісткової аугментації в клітинній інженерії [3], біодеградуючого кісткового цементу [4], полімерних систем пролонгованого вивільнення ліків в офтальмології [5].

Одним з поширених методів отримання нових полімерних матеріалів із заданими характеристиками є кополімеризація двох і більше поліфункціональних мономерів з різними властивостями. Так, на основі олігооксипропіленфумарату (ООПФ), реакційноздатного мономеру N-вінілпіролідону та олігомеру диметакрилат триетиленгліколю (ТГМ-3) за різного співвідношення компонентів методом термоотверднення отримано ряд кополімерів з різними фізико-механічними та фізико-хімічними властивостями [6]. Встановлено, що введення в систему N-вінілпіролідону приводить до збільшення міцності при розриві, відносного подовження та водопоглинання досліджуваних зразків.

Мономери виконують подвійну функцію: є розчинниками ненасиченого естеру та реагентами, що вступають у реакцію кополімеризації з ненасиченими ланками естерних ланцюгів з утворенням отвердненого продукту. Мономером, який є гарним розчинником з відносно високою температурою кипіння (145 °C) та може використовуватись для розчинення як аліфатичних, так і ароматичних естерів, є стирол [7–9]. Стирол реагує з ненасиченими естерами з великою швидкістю [7, 10], тому його використання при створенні нових

полімерних матеріалів отримало широке розповсюдження, зокрема в медицині [11].

Кополімеризацією естерів на основі гліколю спіроацеталевої структури з різними мономерами, такими як стирол, метилметакрилат і ТГМ-3, одержано полімери тривимірної структури, стійкі до лужних розчинів, з підвищеною твердістю і теплостійкістю та високою адгезією [12]. Авторами [13] проведена та вивчена кополімеризація модифікованих циклопентадіеном олігоалкіленмалеїнатфумаратів із ТГМ-3 і стиролом при термо- та радіаційно-хімічному ініціюванні реакції, а також УФ-опроміненням з ініціатором пероксиду бензоїлу для використання отриманих продуктів у медицині.

Здійснено кополімеризацію ненасиченого естеру зі стиролом з додаванням модифікатора норборнен-2,3-дикарбонової кислоти [7, 14]. Встановлено, що збільшення вмісту модифікатора приводить до утворення більш гнучких зшитих структур з підвищеною ударною в'язкістю та з достатньо високою твердістю. У протезуванні використовують стирактил — полімерну масу, що швидко твердне у вигляді двох матеріалів — порошка і рідини. Порошок — кополімер стиролу і метилметакрилату з добавкою пероксидного ініціатора, а рідина — метилметакрилат з диметиланіліном. Для отримання виробу порошок і рідину однакової маси змішують і заливають у форму на 25–30 хв [11].

Проте актуальним залишається створення нових кополімерів, які можна було б застосовувати в медицині, зокрема в стоматології.

Метою роботи є синтез нових кополімерів

на основі ООПФ, реакційноздатного мономеру — стиролу та олігомеру — ТГМ-3 за різного співвідношення компонентів, дослідження їхньої структури та фізико-механічних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Олігооксипропіленфумарат (ООПФ) (ММ = 2500; вміст води 0.03 %), попередньо синтезований методом високотемпературної поліестерифікації, сушили за залишкового тиску 1–3 мм рт.ст. і температури $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$ у потоці сухого аргону протягом 8 год безпосередньо перед синтезом [15]. Диметакрилат триетиленгліколю (ТГМ-3) $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (ММ = 286.20) переганяли у вакуумі за залишкового тиску 0.05 кПа і температури 87°C . Стирол (СТ) C_8H_8 (ММ = 104.15; $\rho = 0.906 \text{ г/см}^3$ (20°C); $T_{\text{кип}} = 145^\circ\text{C}$) очищали від інгібітора промиванням розчином NaOH, а потім дистильованою водою для видалення залишків луку, сушили над безводним CaCl_2 та переганяли у вакуумі за залишкового тиску 2.4 кПа і температури 60°C . N,N-диметиланілін (ДМА) $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ (ММ = 121.18; $\rho = 0.9557 \text{ г/см}^3$ (20°C); $T_{\text{кип}} = 192.5\text{--}193.5^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1.55819$) та пероксид бензоїлу $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (ПБ) (ММ = 242.23; $n_D^{20} = 1.3340$) використовували без додаткового очищення.

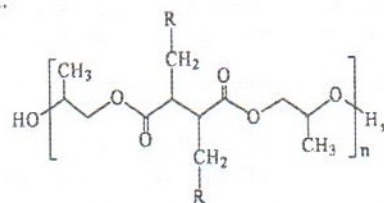
Хімічну будову синтезованих полімерів досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Спектри були зняті на ІЧ-спектрометрі з Фур'є-перетворенням Tensor-37 у діапазоні спектра 650–4000 см^{-1} методом порушеного повного внутрішнього відображення (ППВВ), з використанням призми-трапеції KRS-5 (число відображень $N=1$). Віднесення смуг поглинання зроблено відповідно до даних роботи [16].

Міцність (σ , МПа) та відносне подовження при розриві (ϵ , %) синтезованих кополімерів визначали за ГОСТ 14236 на модернізованій машині 2166 Р-5 у вигляді пластинок розміром 50x5 мм зі швидкістю розширення захватів $50 \pm 5 \text{ мм/хв}$ і швидкістю фіксації результатів 0.01 с. Густина зразків (ρ , г/см^3) вимірювали гідростатичним методом у середовищі ізookтану [17]. Водопоглинання визначали згідно з ГОСТ 4650.

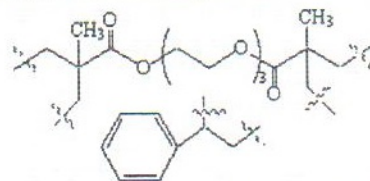
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Кополімери отримували шляхом суміщення ООПФ і ТГМ-3 при інтенсивному перемішуванні з наступним додаванням ініціатора, попередньо розчиненого в СТ. Радикальну полімеризацію, яка основана на активації та розкритті подвійних зв'язків, здійснювали за температури 50°C . Оптимальний

вміст ініціатора — ПБ та прискорювача — ДМА (0.0003:0.0005 моль) попередньо визначено фізико-механічними випробуваннями ряду полімерів, синтезованих за різного співвідношення ПБ та ДМА [6].

З метою вибору оптимального складу полімерного матеріалу синтезовано ряд кополімерів на основі ООПФ, СТ та ТГМ-3 методом термоотверднення за різного співвідношення ТГМ-3 та СТ (табл. 1). Отримано кополімери загальної формули:



де R — залишок молекули ТГМ-3 та СТ:



Для дослідження взаємодії ООПФ та СТ були зняті ІЧ-спектри вихідних речовин (ООПФ, стирол) (рис. 1, а, криві 1, 2) та продукту реакції (ООПФ + СТ) (крива 3). Смуги поглинання $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -зв'язків ООПФ 1647 см^{-1} та $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -зв'язків стиролу 1633 см^{-1} у кінцевому продукті відсутні, що є доказом розкриття подвійних зв'язків олігоестеру та вінілового замісника в молекулі сти-

Т а б л и ц я 1

Склад синтезованих кополімерів

Вміст компонентів, моль				
ООПФ	ТГМ-3	СТ	ПБ	ДМА
0.002	0.000	0.077	0.0003	0.0005
0.002	0.014	0.038	0.0003	0.0005
0.002	0.016	0.034	0.0003	0.0005
0.002	0.017	0.029	0.0003	0.0005
0.002	0.019	0.024	0.0003	0.0005
0.002	0.021	0.019	0.0003	0.0005
0.002	0.023	0.014	0.0003	0.0005
0.002	0.025	0.010	0.0003	0.0005
0.002	0.026	0.005	0.0003	0.0005
0.002	0.028	0.000	0.0003	0.0005

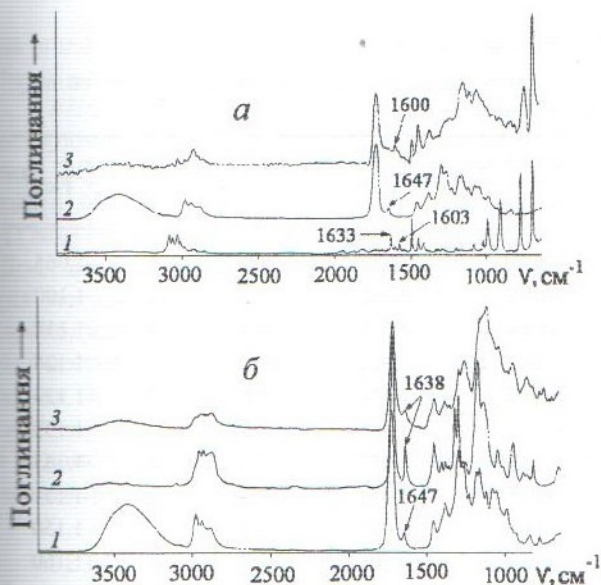


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідних речовин та продукту реакції. *а*: 1 — СТ; 2 — ООПФ; 3 — ООПФ + СТ; *б*: 1 — ООПФ; 2 — ТГМ-3; 3 — ООПФ + ТГМ-3.

ролу в процесі реакції. Зазнають змін і смуги поглинання $\nu_{C=C}$ бензольного кільця стиrolу: 1603 та 1576 cm^{-1} . У продукті реакції вони зміщуються відповідно в смуги поглинання 1600 та 1593 cm^{-1} , інтенсивність та положення яких відповідає смугам стиrolу, що знаходяться в полімерній молекулі. У діапазоні частот $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ з'являються додаткові смуги, що пов'язано як із заміщенням бензольного кільця, так і з появою ν_{C-O} -груп C—O—C, C—O—H у структурі молекули.

З метою дослідження взаємодії ООПФ і ТГМ-3 зняті ІЧ-спектри вихідних речовин (ООПФ, ТГМ-3) (рис. 1, *б*, криві 1, 2) і продукту реакції (ООПФ + ТГМ-3) (крива 3). На ІЧ-спектрі ООПФ + ТГМ-3 (крива 3) значно зменшилась інтенсивність смуги ν_{OH} , що пов'язано із збільшенням молекулярної маси продукту реакції. Сму-га поглинання $\nu_{C=C}$ -зв'язків ООПФ 1647 cm^{-1} у продукті реакції також відсутня, а смуга поглинання $\nu_{C=C}$ -зв'язків ТГМ-3 1638 cm^{-1} проявляється маленьким плечем, що говорить про їх невелику присутність. Порівняно з вихідними речовинами на спектрі продукту реакції (рис. 1, *б*, крива 3) смуги поглинання ν_{C-H} змінюють своє положення та інтенсивність. Аналогічно поведуть себе δ_{C-H} в діапазоні спектра $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, що пов'язано з розкриттям зв'язків $=CH_2$ і

утворенням СН-груп. У частотному інтервалі спектра $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ спостерігаються зміни положення та інтенсивності смуг поглинання ν_{C-O} , що можна пояснити тим, що зв'язки C—O належать до різних груп.

Для дослідження впливу співвідношення компонентів на структуру кополімерів було проведено порівняння ІЧ-спектрів вихідних речовин та ряду отриманих кополімерів, синтезованих за різного співвідношення ТГМ-3 і СТ (рис. 2). Так, на ІЧ-спектрах спостерігаються зміни в ряду і по відношенню до вихідних компонентів: поява та збільшення інтенсивності смуг поглинання полістиролу, поява широкої смуги поглинання ν_{OH} з максимумом 3453 cm^{-1} , що в ряду злегка змінює своє положення та інтенсивність. У зразку ООПФ + ТГМ-3(0.016) + СТ(0.034) (рис. 2, крива 5) смуга ν_{OH} більш чітка і гостра, ніж у зразках ООПФ + ТГМ-3(0.026) + СТ (0.005) (крива 3) і ООПФ + ТГМ-3(0.021) + СТ(0.019) (крива 4), тобто ОН-групи в цьому зразку сильніше зв'язані більш однорідними водневими зв'язками, що свідчить про більш впорядковану, однорідну структуру (конфігурацію) молекул кополімеру.

Порівнюючи цей ряд, до уваги брали спектр полістиролу, а не стиrolу, оскільки спостерігається збільшення інтенсивності піків саме полістиролу. На спектрах кополімерів можна зазначити смуги поглинання ν_{CH} ($3027, 3062\text{ cm}^{-1}$), смуги поглинання плоских (δ) коливань бензольного кільця 1604 cm^{-1} , смуги поглинання δ_{C-H} 1493 cm^{-1} , а також характерний для полістиролу дублет $758\text{--}703\text{ cm}^{-1}$. Таким чином, можна зробити

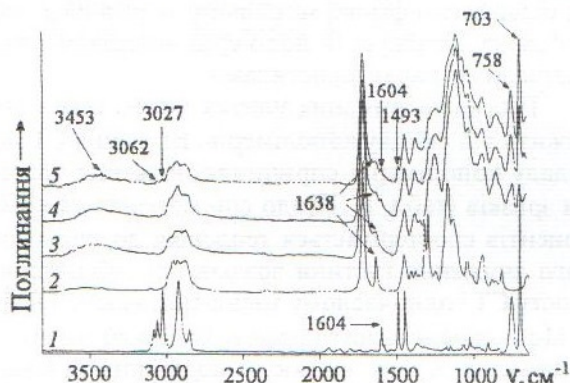


Рис. 2. ІЧ-спектри кополімерів з різним співвідношенням компонентів: 1 — полістирол; 2 — ТГМ; 3 — ООПФ + ТГМ-3(0.026) + СТ(0.005); 4 — ООПФ + ТГМ-3 (0.021) + СТ(0.019); 5 — ООПФ + ТГМ-3(0.016) + СТ(0.034).

висновок, що в композиції деяка кількість сти-ролу прореагувала з утворенням полістиролу.

Збільшення кількості ТГМ-3 у системі при-водить до невеликої зміни складної смуги в ча-стотному інтервалі спектра $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, що відповідає за $\nu_{\text{C-O}}$ різних груп. Спостерігаються невеликі кількісні зміни смуги поглинання $\nu_{\text{C=C}}$ ТГМ-3 1638 см^{-1} . На спектрі кополімеру ООПФ + ТГМ-3(0.016) + СТ(0.034) (рис. 2, крива 5) ця сму-га найменш інтенсивна порівняно зі спектрами інших кополімерів, тобто в зразку такого складу найбільш розкрились (прореагували) подвійні зв'язки, тобто реакція відбулась більш глибоко.

Оскільки властивості полімерних матері-алів залежать від їх складу, доцільно дослідити вплив присутності СТ і співвідношення компо-нентів на фізико-механічні властивості. За резу-льтатами фізико-механічних випробувань (табл. 2) міцність при розриві синтезованих кополіме-рів зі СТ становить $7.3\text{--}10.7\text{ МПа}$, а відносне по-довження перебуває в діапазоні від 9 до 16 %. Необхідно зазначити, що найнижчими фізико-механічними властивостями характеризуються зразки, що не містять у своєму складі СТ ($\sigma = 4.3\text{ МПа}$, $\epsilon = 8\%$). Таким чином, трьохкомпонентні кополімери мають більш високі механічні пока-зники. Встановлено, що кополімери, отримані за співвідношенням ТГМ-3:СТ $0.016 : 0.034$ та $0.017 : 0.029$, характеризуються найвищими значення-ми міцності при розриві, яка становить 10.7 та 10.3 МПа відповідно (табл. 2).

Таким чином, можна зробити висновок, що введення СТ до складу кополімерів приводить до підвищення фізико-механічних показників, що дає змогу одержувати полімерні матеріали з по-кращеними характеристиками.

Густина отриманих зшитих систем також за-лежить від складу кополімерів. Введення СТ до складу кополімерів спричиняє зниження гус-тини зразків (табл. 1). Щодо співвідношення компо-нентів спостерігається тенденція до поступо-вого зниження густини зразків при збільшенні вмісту СТ і одночасному зменшенні вмісту ТГМ-3. Це можна пояснити різною будовою молекул мономерів, а саме кількістю подвійних зв'язків, які будуть утворювати в результаті реакції по-перечні зшивки. Оскільки ТГМ-3 має два под-війні зв'язки, а СТ лише один, то із зменшенням вмісту ТГМ-3 і одночасному збільшенні вмісту

Т а б л и ц я 2

Властивості зразків зі СТ залежно від складу композицій

Вміст компонентів, моль		σ , МПа	ϵ , %	ρ , г/см ³
ТГМ-3	СТ			
0.000	0.077	9.9	10	1.065
0.014	0.038	7.7	16	1.100
0.016	0.034	10.7	12	1.118
0.017	0.029	10.3	12	1.126
0.019	0.024	9.6	13	1.123
0.021	0.019	7.5	13	1.132
0.023	0.014	7.3	12	1.143
0.025	0.010	8.3	9	1.151
0.026	0.005	9.8	9	1.150
0.028	0.000	4.3	8	1.160

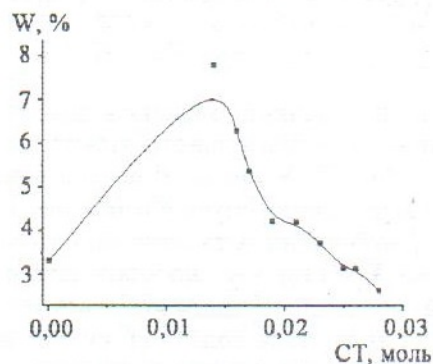


Рис. 3. Зміна водопоглинання кополімерів від вмісту СТ.

СТ число поперечних зшивок зменшується, що підтверджується зниженням густини зразків.

Максимальне значення водопоглинання для композитів зі СТ характерне для зразка ООПФ + ТГМ(0.026) + СТ(0.005) і становить 7.8 %. По-дальше підвищення концентрації СТ у складі ко-полімерів спричиняє поступове зниження водо-поглинання, досягаючи при максимальному вмі-сті СТ (0.028 % мас.) 2.6 % (рис. 3). Таким чином, при збільшенні вмісту СТ та одночасному змен-шенні вмісту ТГМ-3 відбувається зниження гід-рофільності отриманих матеріалів.

Кополімер, який не містить у своєму складі СТ, характеризується низькими значеннями во-допоглинання. Можна припустити, що в даному випадку зниження водопоглинання відбувається внаслідок утворення більш гомогенної системи, і

приводить до зменшення вільного об'єму і питомої площі міжфазної поверхні.

ВИСНОВКИ. Таким чином, методом термоотверднення синтезовано ряд кополімерів на основі ООПФ, олігомеру ТГМ-3 та реакційноздатного мономеру СТ за різного співвідношення ТГМ-3 і СТ для використання в медичних цілях. Досліджена структура синтезованих кополімерів методом ІЧ-спектроскопії та підтверджено проходження реакції полімеризації ненасичених олігоестерів, що відбувається внаслідок активування та розкриття подвійних зв'язків. Встановлена залежність фізико-механічних властивостей і водопоглинання від складу та співвідношення мономерів при синтезі потрібних кополімерів.

РЕЗЮМЕ. Методом термоотверднення розроблено сополимеры на основе олигооксипропиленфумарата, диметакрилат триэтиленгликоля и стирола при различном соотношении компонентов. Исследованы их физико-механические свойства и установлено, что введение стирола в состав сополимеров приводит к повышению прочности и относительного удлинения при разрыве. Методом ИК-спектроскопии подтверждено прохождение реакции радикальной полимеризации, а также влияние присутствия и концентрации стирола в составе полимерных материалов на их структуру.

Ключевые слова: сополимеры, стирол, радикальная полимеризация, ИК-спектроскопия.

SUMMARY. By the method of hardening by temperature copolymers on the basis of oligooxypropylen fumarate, threethylenglicol-dimethacrylate and styrene at various ratios of components were synthesized. Their physical-mechanical properties are investigated and established that introduction of styrene in the composition leads to

increase of the strength and elongation at break. By the method of IR-spectroscopy the passage the reaction of radical polymerization and influence of the presence and concentration of styrene in the composition of the polymeric materials on their structure was validated.

Keywords: copolymers, styrene, radical polymerization, IR-spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Pat. 6753358 United States*, A61L 27/00, A61L 27/18, C08L 67/06, C08L 67/00, C08F 002/50, C08F 022/00. -Publ. 22.06.2004.
2. *Fisher J.P., Dean D., Mikos A.G. // Biomaterials. -2002. -23, № 22. -P. 4333—4343.*
3. *Temenoff J.S., Kasper F.K., Mikos A.G. // Topics in Tissue Engineering. -2007. -3. -Ch. 5. -P. 6.1—6.16.*
4. *Peter S.J., Kim P., Yasko A.W. et al. // J. Biomed. Materials Res. -1999. -44, № 3. -P. 314—321.*
5. *Hacker M.C., Haesslein A., Ueda H. et al. // Ibid. Pt A. -2009. -88 A, № 4. -P. 976—989.*
6. *Руденчик Т.В., Бондаренко П.О., Рожнова Р.А. та ін. // Доп. НАН України. -2013. -№ 11. -С. 136—142.*
7. *Магзумова А.К. Дисс. ... докт. філософії. -Республіка Казахстан, Караганда, 2013.*
8. *Копырина С.Е. Автореф. ... канд. техн. наук. -М., 2002.*
9. *Pat. 6153712 USA. -Publ. 28.11.2000.*
10. *Pat. 2531275 USA. -Publ. 09.09.1941.*
11. *Брацыхин Е.А., Шульгина Э.С. Технология пластических масс: Уч. пособие для техникумов. -3-е изд., перераб. и доп. -Л.: Химия, 1982.*
12. *Пат. 328123 СССР. -Опубл. 02.11.1972.*
13. *Бондаренко П.О., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А. // Доп. НАН України. -2011. -№ 5. -С. 135—139.*
14. *Будкин В.А., Нуруллина Е.В., Самуилов Я.Д. и др. // Журн. прикл. химии. -1996. -69, № 4. -С. 662—665.*
15. *Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Бондаренко П.О. та ін. // Полімер. журн. -2012. -34, № 2. -С. 185—190.*
16. *Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. -М., 1957.*

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 06.07.2015

ВПЛИВ МІЖФАЗНИХ ВЗАЄМОДІЙ НА СОРБЦІЙНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СИЛКАТУ НАТРІЮ

Досліджено вплив вмісту ізоціанатних груп у макродіізоціанаті органічної складової на сорбційні та механічні властивості органо-неорганічних композитів на основі силкату натрію. Встановлено, що при збільшенні концентрації ізоціанатних груп в органічній фазі зростає вміст гідрофобного уретан-силкатного шару на межі поділу фаз, зменшується водопоглинання і поліпшуються механічні властивості композитів, отриманих на основі як немодифікованого, так і модифікованого поліакриловою кислотою силкату натрію.

Ключові слова: міжфазні взаємодії, сорбційні та механічні властивості, органо-неорганічні композити.

ВСТУП. Органо-неорганічні полімерні композити (ОНК) на основі ізоціанатвмісних сполук і водного розчину силкату натрію (СН) інтенсивно досліджуються протягом останніх років [1—8]. При поліконденсації вихідних олігомерних сполук в ОНК формуються фази органічного та неорганічного полімерів і третя фаза, яка утворюється при хімічних та фізичних взаємодіях між полярними групами макромолекул на межі поділу фаз [2, 8]. У залежності від хімічного складу вихідних компонентів та умов проведення процесу поліконденсації можна в широких межах варіювати властивості, притаманні як органічній, так і неорганічній складовій, і створювати мікро- і нанокомпозити з новим комплексом експлуатаційних характеристик. Вплив хімічного складу органічної фази на основі ізоціанатвмісних сполук на механічні, електричні, теплофізичні, в'язкопружні та сорбційні властивості ОНК досліджено в роботах [3—6]. При формуванні композитів з використанням макродіізоціанату (МДІ) і СН утворюється структура, яка представляє собою органічну полімерну матрицю з включеннями нанорозмірних частинок неорганічної фази полікремніевої кислоти (ПКК) [3, 7]. Така структура зумовлює особливі електричні властивості та високу сорбційну ємність. Зменшення молекулярної маси і збільшення функціональності олігоетеру в МДІ сприяє підвищенню міцності композитів і зниженню їх еластичності та водопоглинання [5, 6]. У таких системах значно зростає роль ковалентних взаємодій на межі поділу фаз, які істотно впливають на механічні та сорбційні властивості ОНК.

Метою даної роботи є дослідження впливу концентрації ізоціанатних груп в МДІ органічної фази на міжфазні взаємодії, сорбційні та механічні властивості органо-неорганічних композитів на основі як немодифікованого, так і модифікованого поліакриловою кислотою силкату натрію.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Неорганічною складовою для отримання ОНК слугував силкат натрію загального складу $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Na}_2\text{O} \cdot w\text{H}_2\text{O}$ з силкатним модулем $m = 2.95$ та вмістом води 60 ± 3 % мас. СН модифікували ПАК з молекулярною масою 42000 і концентрацією COOH -груп 41 % (ПАК-1) та з молекулярною масою (M) 140000 і концентрацією COOH -груп 50 % (ПАК-2) за методикою [7]. Кількість модифікатора розраховували по відношенню до гідроксиду натрію в СН: на 1 г-екв NaOH використовували 0.015—0.060 г-екв COOH ПАК. МДІ з вмістом від 6.2 до 10.0 % NCO -груп синтезували взаємодією поліоксипропіленгліколю з M 1000 з толуїлендіізоціанатом (ТДІ, суміш 2.4 і 2.6 ізомерів 65:35) при різному співвідношенні компонентів. З реакційної суміші з вмістом 40 % (ваг.) СН отримували плівкові зразки ОНК товщиною 10—15 та 300—400 мкм і витримували їх на повітрі при кімнатній температурі для отвердження. Поліуретансечовини (ПУМ) синтезували отвердженням плівкового зразку МДІ товщиною до 100 мкм у водному середовищі протягом 10 діб.

ІЧ-спектри СН знімали на спектрометрі Тензор-37 з Фур'є-перетворенням у діапазоні $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ з використанням скла Ятрань, ОНК — у вигляді плівок товщиною 10—15 мкм після ви-

тримки протягом 30 діб, а гель-фракцію ОНК – у таблетках з КВг. Механічні властивості ОНК визначали на універсальній машині FU-1000 при швидкості розтягу 35 мм/хв згідно з ГОСТ 18299 після старіння зразків протягом 30 діб. Дослідження приведеної в'язкості розбавлених розчинів полімеру (золь-фракції ОНК) у диметилформаміді (ДМФА) проводили у віскозиметрі Убеллоде за температури 298 К. Кінетику сорбції води встановлювали шляхом зважування через певні проміжки часу зразків ОНК і ПУМ, які витримували у водному середовищі за температури $18 \pm 2^\circ\text{C}$. Тривалість експозиції зразків 50 діб. Відносну кількість сорбованої води P_t за час експозиції t визначали зі співвідношення:

$$P_t = [(M_t - M_0)/M_0] \cdot 100 (\%), \quad (1)$$

де M_t — маса зразка після витримки у воді протягом часу t ; M_0 — початкова маса зразка.

Раніше було встановлено [7], що в органічній фазі ОНК при отвердінні МДІ з концентрацією NCO-груп 8 % водою утворюється розгалужений полімер з невисокою молекулярною масою. При модифікації СН ПАК молекулярна маса полімеру в органічній фазі, площа міжфазної поверхні і хімічних взаємодій на межі поділу фаз зростають, внаслідок чого поліпшуються механічні характеристики композитів. Відомо, що при надлишку діізоціанату в МДІ вода реагує не тільки зі зростаючим ланцюгом уретанового олігомеру, але і з мономерним ТДІ з утворенням симетричної ді-N-заміщеної сечовини, NH-групи якої зі значною швидкістю реагують з кінцевими ізоціанатними групами зростаючого ланцюга з формуванням біуретових зв'язків, і наявність додаткових точок розгалуження приводить до утворення тривимірної сітки в полімері. Крім того, можливо часткове утворення і високомолекулярних полісечовин [9]. Як видно з рис. 1, при збільшенні вмісту реакційноздатних груп в МДІ з 6.6 до 10 % в ІЧ-спектрах досліджуваних ОНК зростають інтенсивності смуг $1640 (\nu \text{C=O})$, $3296 (\nu \text{NH})$ та $1539 \text{ cm}^{-1} (\delta \text{NH})$, які відповідають сечовинним групам у полімері.

У роботі [10] відмічається, що у некаталізованій системі 2,4 ТДІ і СН, окрім реакції сечовиноутворення, спостерігається перебіг реакції циклотримеризації. Концентрація ізоціануратних груп (смуги поглинання

1420 і 1720 cm^{-1}) в ІЧ-спектрах продуктів реакції зменшується з 7 до 4 % при зниженні вмісту NCO-груп з 1.44 до 0.72 % на 1 г СН. Оскільки вміст NCO-груп у досліджуваних системах значно нижче (0.09–0.15 % на 1 г СН), можна припустити, що при надлишку ТДІ в МДІ реакція циклотримеризації відбувається невеликою мірою і в органічній фазі ОНК у залежності від концентрації біуретових зв'язків буде утворюватися розгалужена поліуретансечовина, ді-N-заміщена сечовина та полісечовина і частково зшитий полімер.

Розглянемо вплив концентрації ізоціанатних груп в МДІ на приведену в'язкість ($\eta_{\text{пр}}$) органічної фази (ОФ) в ОНК і механічні властивості ПУМ та композитів. Як видно з рис. 2, $\eta_{\text{пр}}$ 0.5 %-го розчину полімеру в органічній фазі ОНК і міцність при розриві (σ) ПУМ та композитів зростають при збільшенні вмісту реакційнозда-

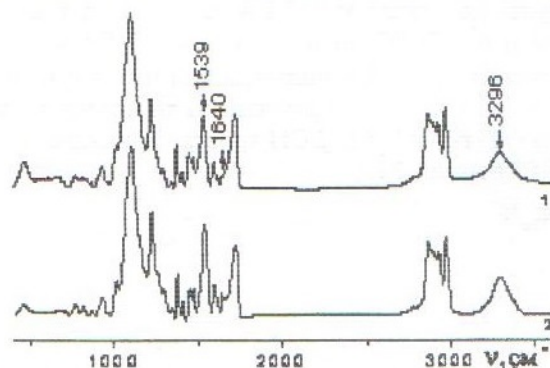


Рис. 1. ІЧ-спектри ОНК на основі МДІ з концентрацією NCO-груп 6.6 (1) і 10 % (2).

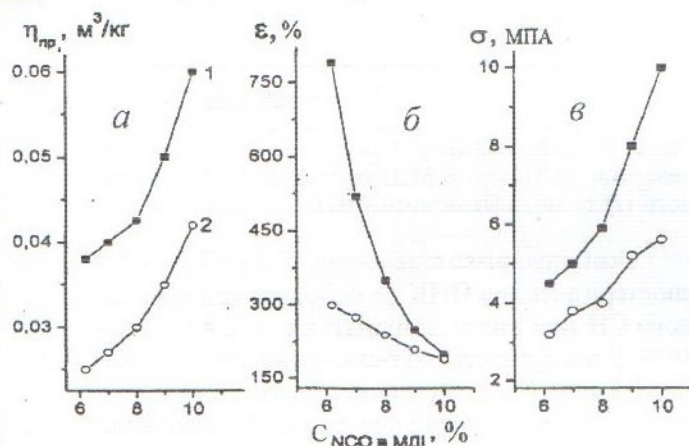
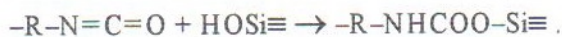


Рис. 2. Залежність приведенної в'язкості (а), відносного подовження (б) та міцності (в) ОНК (1) і ПУМ (2) від вмісту ізоціанатних груп у МДІ.

тних груп в МДІ, а відносно подовження (ϵ) знижується. Умови отвердження МДІ впливають на молекулярні характеристики полімеру і утворення більш низькомолекулярного полімеру в ОФ ОНК у порівнянні з ПУМ приводить до зниження показників міцності.

Взаємодія ізоціанатних груп гексаметилендіізоціанату з силанольними групами на поверхні діоксиду кремнію підтверджується [11] методом ІЧ-спектроскопії. У досліджуваних ОНК реакція між реакційними групами органічної та неорганічної складової протікає за схемою [12]:



Міжфазні взаємодії з утворенням уретан-силікатного шару у даних системах суттєво впливають на властивості ОНК, тому для встановлення хімічних зв'язків на межі поділу фаз проводили дослідження гель-фракції (ГФ) ОНК після ретельної промивки у ДМФА та сушки за температури 60–70 °С до постійної ваги. Як можна побачити з рис. 3, концентрація ГФ у композитах на основі немодифікованого та модифікованого 0.03 г-екв ПАК-2 СН зростає при збільшенні NCO-груп в МДІ.

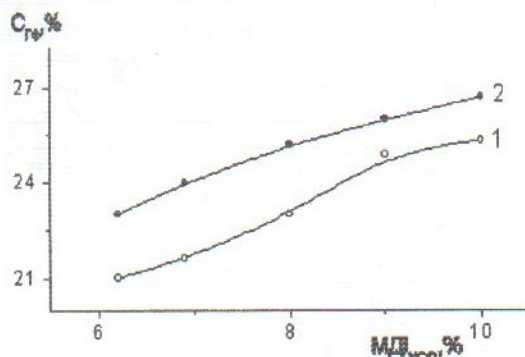


Рис. 3. Залежність вмісту гель-фракції в ОНК від концентрації NCO-груп в МДІ на основі немодифікованого (1) та модифікованого 0.03 г-екв ПАК-2 (2) СН.

Особливо різке підвищення ГФ на 3.9–4.3 % спостерігається в ОНК на основі немодифікованого СН при вмісті ізоціанатних груп в МДІ 9–10 %. У присутності 0.03 г-екв модифікатора ПАК-2 в СН доля ГФ у порівнянні з немодифікованими системами також збільшується. Оскільки вміст неорганічної фази в ОНК складає близько 20 %, ріст концентрації ГФ у композитах можна пояснити як підсиленням ковалентних взаємодій та

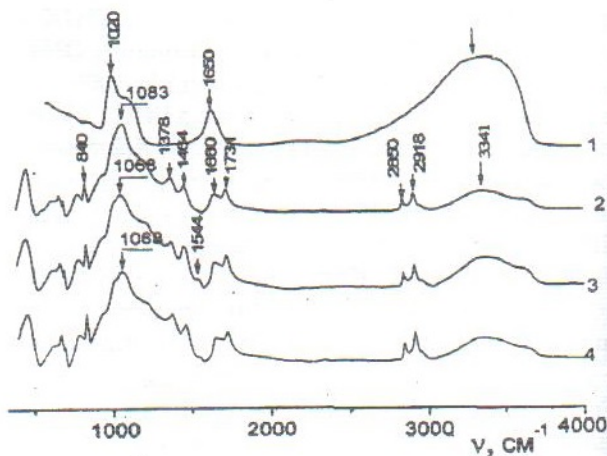


Рис. 4. ІЧ-спектри СН (1) та ГФ ОНК на основі МДІ з NCO=6.6 % (2), МДІ з NCO=10 % (3) і МДІ з NCO=10 % та модифікованого 0.03 г-екв ПАК-2 СН (4).

підвищенням кількості міжфазного шару внаслідок зростання площі питомої поверхні при емульгуванні компонентів, так і можливим вмістом зшитого полімеру або нерозчинних фракцій полісечовин. На рис. 4 наведені ІЧ-спектри СН і ГФ композитів. У спектрі вихідного СН широка інтенсивна смуга 2700–3700 cm^{-1} відповідає валентним коливанням ОН-груп різного ступеня Н-зв'язування, 1650 cm^{-1} — деформаційні коливання води. Смуги поглинання в області 900–1200 і 440–480 cm^{-1} відносяться до валентних та деформаційних коливань зв'язку $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ у кремнієкисневих тетрадрах [13].

У спектрі ГФ композиту, отриманому на основі МДІ з вмістом 6.6 % NCO-груп, з'являються нові характеристичні смуги валентних коливань карбонільних груп (1660, 1731 cm^{-1}), NH-груп (3341 cm^{-1}), симетричних та асиметричних CH_2 -груп (2850, 2918 cm^{-1}), C–N у сечовинах (1464 cm^{-1}) [14] і смуги деформаційних коливань Si–O–C (840 cm^{-1}) [15] та CH_3 -груп (1378 cm^{-1}). Поява цих смуг зумовлена ковалентними взаємодіями між ізоціанатними групами олігоетеруретана і силанольними групами неорганічної фази з утворенням уретан-силікатного шару в ОНК [7]. Зі збільшенням концентрації NCO-груп в МДІ з 6.6 до 10 % інтенсивність цих смуг підвищується, що підтверджує зростання концентрації полімерного компонента в ГФ композитів. Враховуючи можливість наявності невеликої кількості зшитого полімеру або нерозчинних фракцій полісечовин.

човин у ГФ композиту, отриманому при надлишку NCO-груп в МДІ, про зростання вмісту міжфазного уретан-силікатного шару в композитах свідчить збільшення оптичної густини смуги 840 см^{-1} . У спектрі ГФ композита, сформованого на основі модифікованого (0.03 г-екв ПАК-2) СН, спостерігається підвищення інтенсивності смуг 2865, 2921 см^{-1} і внаслідок адсорбційних взаємодій оптична густина смуги 3341 см^{-1} знижується. Зауважимо також незначне підвищення інтенсивності смуги 840 см^{-1} , зумовленої більшою кількістю міжфазного шару в неорганічній фазі при зростанні питомої поверхні в системі.

Хімічна будова МДІ та особливості протікання реакцій в ОФ і на межі розділу фаз також впливають на процес поліконденсації кремнієвої кислоти в неорганічній складовій ОНК. Максимум смуги валентних коливань силікат-аніонів у композитах, сформованих на основі модифікованого або немодифікованого СН, при надлишку ізоціанатних груп в МДІ зміщується з 1083 до 1068 см^{-1} . Кремнієвокисна тривимірна сітка складається з тетраедрів $[\text{SiO}_4]$ і зрушення максимуму смуги у низькочастотну область спектру зумовлено утворенням в неорганічній фазі більш низькомолекулярних тривимірних структур ПКК. Отже, вміст ізоціанатних груп в МДІ істотно впливає на міжфазні ковалентні взаємодії і процес поліконденсації кремнієвої кислоти в неорганічній фазі.

Хімічна будова органічної фази і міжфазні взаємодії в ОНК суттєво впливають на механічні та сорбційні властивості композитів. На рис. 5 наведена залежність міцності при розриві (σ) композитів від концентрації модифікатора поліакрилової кислоти в СН. Підвищення молекулярної маси та концентрації полярних уретансечовинних груп у макроланцюзі розгалуженого або частково зшитого полімеру в ОФ, підсилення хімічних взаємодій на межі контакту фаз при збільшенні вільних реакційноздатних груп в МДІ і площі питомої поверхні при емульгуванні вихідних компонентів за наявності ПАК дозволяє значно підвищити механічні властивості композитів.

Сорбційні властивості ОНК залежать в першу чергу від гідро-

фільності і морфологічних особливостей (площі питомої поверхні і пористості) частинок неорганічної фази, які знаходяться у полімерній матриці. При поліконденсації силікату натрію на поверхні ПКК розташовані катіони Na^+ та аніони SiO^- , OH^- і $\text{OH-Si}\equiv$, які є центрами адсорбції води [16]. Склад і сорбційні властивості ОНК наведені в таблиці, а кінетичні криві водопоглинання зразків подані на рис. 6. Як можна побачити, загальною тенденцією ізотерм сорбції немодифікованих композитів є швидке водопоглинання на першому етапі, досягнення насиченого стану і наступне поступове зниження P_t . Максимальні значення водопоглинання (P_{max}) та тривалість досягнення насиченого стану суттєво залежать від вмісту NCO-груп у МДІ і кількості модифікатора в СН (таблиця). Зі збільшенням вмісту реакційноздатних груп в МДІ з 6.6 до 10 % P_{max} знижується з 675 до 40 %, а тривалість до-

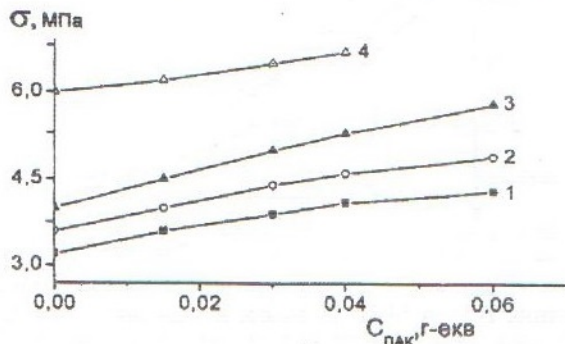


Рис. 5. Залежність міцності ОНК від хімічної будови МДІ і кількості модифікатора в СН: 1 — ОНК (МДІ з NCO=6.1 %, модифікатор ПАК-1); 2, 3, 4 — ОНК (МДІ з NCO=6.9, 8.0, 10 % відповідно, модифікатор ПАК-2).

Склад і сорбційні властивості ОНК

ОНК	Вміст NCO-груп в МДІ	Модифікатор СН	$P_{\text{max}}, \%$	Час насичення, год	$D, 10^{-9}, \text{см}^2/\text{с}$
ОНК-1	6.6	—	675	40	—
ОНК-2	6.6	0.03 г-екв ПАК-2	800	45	—
ОНК-3	6.6	0.06 г-екв ПАК-2	1000	—	—
ОНК-4	8.0	—	215	14	—
ОНК-5	9.0	—	94	7	0.358
ОНК-6	9.0	0.03 г-екв ПАК-1	165	12	0.136
ОНК-7	10.0	—	40	5	0.826
ОНК-8	10.0	0.03 г-екв ПАК-1	70	6	0.336
ОНК-9	10.0	0.03 г-екв ПАК-2	80	7	0.400

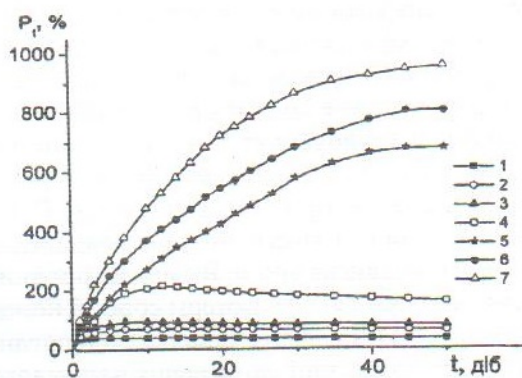


Рис. 6. Ізотерми сорбції ОНК: 1 — ОНК-7; 2 — ОНК-8; 3 — ОНК-5; 4 — ОНК-4; 5 — ОНК-1; 6 — ОНК-2; 7 — ОНК-3.

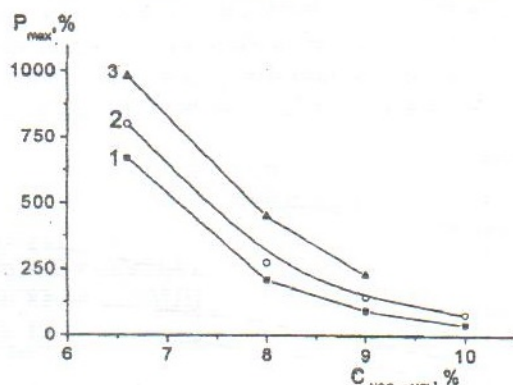


Рис. 7. Залежність $P_{\max}$ композитів від вмісту ізоціанатних груп в МДІ на основі немодифікованого СН (1), модифікованого 0.03 (2) і 0.06 г-екв (3) ПАК-2 СН.

сягнення насиченого стану зменшується від 40 до 5 дб.

Раніше було встановлено [7], що при додаванні в СН водного розчину ПАК на поверхні ПКК утворюється натрієва сіль поліакрилової кислоти, яка є аніоноактивним ПАВ у досліджуваних системах. Сорбційна ємність композитів зростає зі збільшенням кількості ПАК-2 в СН (рис. 7) внаслідок підвищення гідрофільності та площі питомої поверхні неорганічної фази. Зразки ОНК-3 з вмістом 0.06 г-екв ПАК-2 при досягненні водопоглинання 1000 % частково руйнуються. Слід зауважити, що різниця в значеннях $P_{\max}$

ОНК на основі модифікованих 0.03 та 0.06 г-екв ПАК-2 СН у порівнянні з немодифікованими системами знижується при збільшенні НСО-груп у МДІ. Ці дані також можна пояснити підсиленням міжфазних взаємодій при надлишку реакційних груп в органічній складовій і підтверджують значний вплив гідрофобного уретан-силікатного шару на сорбційні властивості композитів. З початкових областей ізоTERM сорбції ОНК (рис. 8, а) видно, що швидкість дифузії води в композит зменшується з ростом концентрації НСО-груп в ОФ і зростає при збільшенні вмісту поліакрилової кислоти в СН. Для зразка, який має вигляд тонкої пластини з кінцевими розмірами, але його товщина (l) набагато менша за інші виміри і контактує з водою з обох боків, для характеристики дифузійного процесу вираз другого закону Фіка має спрощений вигляд [17]:

$$P_t/P_{\max} = 4[Dt/\pi(2l)^2]^{1/2}, \quad (2)$$

де D — коефіцієнт дифузії.

На початковій стадії дифузії лінійний характер ізоTERM сорбції ОНК з вмістом НСО-груп у МДІ 9–10 %, побудованих у координатах $P_t/P_{\max} = f(t^{1/2}/2l)$, спостерігається в інтервалі значень $P_t/P_{\max}$ від 0 до 0.7–0.8 (рис. 8, б) і підтверджує правомірність застосування закону Фіка для характеристики процесу дифузії у досліджуваних зразках. Розрахований з тангенсу кута нахилу цих прямих коефіцієнт дифузії (таб-

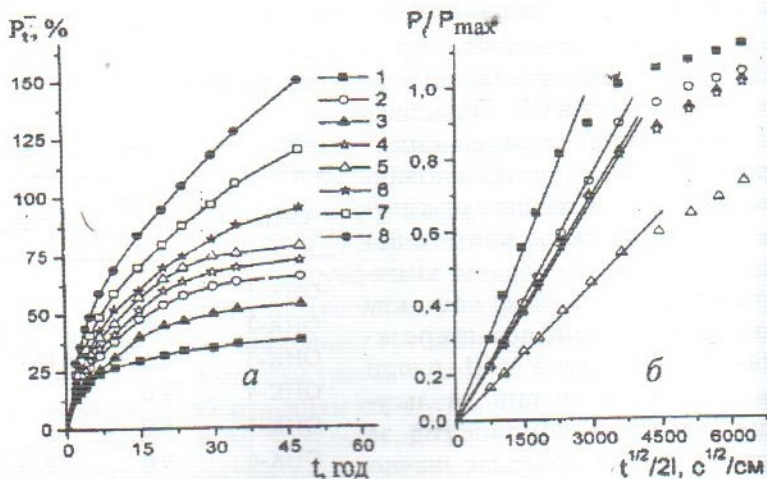


Рис. 8. Початкові області ізоTERM сорбції ОНК (а) і кінетичні криві сорбції ОНК в координатах рівняння Фіка (б): 1 — ОНК-7; 2 — ОНК-8; 3 — ОНК-9; 4 — ОНК-5; 5 — ОНК-6; 6 — ОНК-1; 7 — ОНК-2; 8 — ОНК-3.

лища) показує швидкість встановлення рівноважної сорбції в системі і змінюється в межах одного порядку. Слід також зазначити, що параметри дифузії залежать від модифікатора СН і за наявності 0.03 г-екв ПАК-1 (ОНК-8) або ПАК-2 (ОНК-9) значення D зменшуються. В ОНК-6, отриманого з використанням модифікатора 0.03 г-екв ПАК-1 і МДІ з вмістом NCO-груп 9%, лінійний характер ізоTERM сорбції спостерігається в інтервалі значень $P/P_{\max}$ від 0 до 0.45 і зі зменшенням вмісту ізоціанатних груп в ОФ і збільшенням кількості модифікатора в СН процес сорбції не підкоряється фіківській залежності.

Оскільки значення водопоглинання ПУМ складає 1–3 %, можна зробити висновок про істотний вплив питомої поверхні поділу фаз і міжфазних взаємодій на гідрофільність та процес дифузії води в композит. Збільшення вмісту вільних ізоціанатних груп в МДІ приводить до підвищення міжфазних ковалентних взаємодій і величини гідрофобного уретан-силікатного шару на поверхні неорганічної фази, що викликає зменшення водопоглинання і поліпшення механічних властивостей ОНК, отриманих на основі як немодифікованого, так і модифікованого поліакриловою кислотою силікату натрію.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние содержания изоцианатных групп в макродиизоцианате органической составляющей на сорбционные и механические свойства органо-неорганических композитов на основе силиката натрия. Установлено, что при увеличении концентрации изоцианатных групп в органической фазе повышается содержание гидрофобного уретан-силікатного слоя на границе раздела фаз, уменьшается водопоглощение и улучшаются механические характеристики композитов, полученных на основе как немодифицированного, так и модифицированного полиакриловой кислотой силиката натрия.

Ключевые слова: межфазные взаимодействия, сорбционные и механические свойства, органо-неорганические композиты.

SUMMARY. An effect of isocyanate groups content in the macrodiisocyanate of organic phase on sorption and mechanical properties of organic-inorganic composites based on sodium silicate has been studied. It is stated that the increasing isocyanate groups concentration in organic phase is caused to increasing hydrophobic urethane-silicate layer content at the interface, decreasing water sorption ability and enhancing mechanical characteristics of composites obtained using unmodified as well as polyacrylic acid modified sodium silicate.

Keywords: interfacial interaction, sorption and mechanical properties, organic-inorganic composites.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б. // Композиц. полимер. материалы. -1999. -21, № 1. -С. 3—12.
2. Мамуля Э.П., Мишак В.Д., Лебедев Е.В. // Полімер. журн. -2004. -26, № 1. -С. 40—45.
3. Matynia Ye.P., Shtompel V.I., Lebedev E.V. et. al. // Europ. Polymer. J. -2004. -40, № 2. -P. 2323—2331.
4. Мамуля Е.П., Юрженко М.В., Лебедев Е.В. та інші. // Полімер. журн. -2009. -31, № 1. -С. 51—57.
5. Matynia Ye., Kanapitsas A., Pissis P. et. al. // J. Macromol. Symp. -2003. -198. -P. 449—459.
6. Мамуля Е. П., Юрженко М.В., Лебедев Е.В. та інші. // Полімер. журн. -2008. -30, № 1. -С. 37—42.
7. Малишева Т.Л., Лебедев Е.В. // Там же. -2013. -35, № 4. -С. 415—420.
8. Бровко О.О., Горбач Л.А., Луцук О.Д. та інші. // Там же. -2013. -35, № 4. -С. 375—383.
9. Соколов В.Н., Раппопорт Л.Я., Поддубный И.Я. и др. // Высокомолекуляр. соединения. -1965. -7, № 7. -С. 1258—1263.
10. Веселовский Р.А., Ищенко С.С., Новикова Т.И. и др. // Композиц. полимер. материалы. -1987. -33. -С. 56—59.
11. Kang S.M., Kim M.L., Kwon S.H. et al. // J. Mater. Res. -2012. -27, № 22. -P. 2837—2843.
12. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер.А. -1996. -38, № 5. -С. 786—791.
13. Власов А.Г., Флоринский В.А. Инфракрасные спектры щелочных силикатов. -Л.: Химия, 1970.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М: Мир, 1991.
15. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Лебедев Е.В. // Композиц. полимер. материалы. -1996. -Вып. 57. -С. 125—133.
16. Айлер Р. Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982.
17. Shan A.P., Gupta R.K. // Polymer. Eng. Sci. -2002. -42, № 9. -P. 1852—1863.

