



SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY
WESTERN SCIENTIFIC CENTER OF THE NATIONAL ACADEMY OF
SCIENCES OF UKRAINE AND MINISTRY OF EDUCATION AND
SCIENCE OF UKRAINE

PROCEEDINGS

of the SHEVCHENKO
SCIENTIFIC SOCIETY

Volume XLIV

Chemical sciences

Lviv-2016

НАУКОВЕ ТОВАРИСТВО ім. ШЕВЧЕНКА
ЗАХІДНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР НАН УКРАЇНИ
ТА МОН УКРАЇНИ

ПРАЦІ
НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА
ім. ШЕВЧЕНКА

Том XLIV

Хімічні науки

Львів-2016

ПРАЦІ НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА ім. ШЕВЧЕНКА
PROCEEDINGS OF THE SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY

Printed by the decision of the Publishing Board of the Shevchenko Scientific Society in Lviv and Executive Committee of the Western Scientific Center of the National Academy of Sciences of Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine

CHIEF EDITOR:

Roman KUSHNIR corresponding member of the NAS of Ukraine, profesor,
the Head of the Shevchenko scientific society

ASSOCIATE EDITORS:

Roman GLADYSHEVSKII corresponding member of the NAS of Ukraine, professor
Rostyslav STOIKA corresponding member of the NAS of Ukraine, professor

EDITORIAL BOARD:

prof. Borys BILYNSKY
prof. Mykhaylo GONCHAR
prof. Yaroslav DOVHYI
prof. Ihor ZAVALIY
prof. Oksana ZAYACHKIVSKA
corr. member of the NAMSU, prof. Borys ZIMENKOVSKY
prof. Oleksandr KITSERA
dr. Myroslava KOVBUZ
dr. Mykola KOZLOVSKY
prof. Bogdan KOTUR
prof. Maxim LUTSYK
prof. Oleksandr LUTSYK
prof. Lesya MATESHUK-VACEBA

dr. Galyna MIDYANA
acad. of the NASU, prof. Ihor MRYGLOD
prof. Bogdan NOVOSYADLYI
prof. Mykola OBUSHAK
prof. Yosyp OPEIDA
prof. Roman PLYATSKO
prof. Myroslava SOROKA
corr. member of the NASU, prof. Ihor STASYUK
prof. Lidiya TASENKEVICH
prof. Platon TRETYAK
prof. Yuriy CHERNOBAY
dr. Yuriy YAREMKO
prof. Yosyp YATCHYSHYN

Address: Shevchenko Scientific Society
Generala Chuprynky Str. 21,
79013, Lviv, Ukraine,
e-mail: ntshoffice@gmail.com

ISSN 1563-3950

© Shevchenko scientific society, 2016

ББК 26
П 70
УДК 551

ПРАЦІ НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА ім. ШЕВЧЕНКА
PROCEEDINGS OF THE SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY

Друкується за ухвалою Видавничої ради Наукового товариства ім. Шевченка у Львові та виконкому Західного наукового центру НАН України і МОН України

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР:

Роман КУШНІР чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., професор,
Голова Наукового товариства ім. Шевченка

ЗАСТУПНИКИ ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА:

Роман ГЛАДИШЕВСЬКИЙ чл.-кор. НАН України, д.х.н., професор
Ростислав СТОЙКА чл.-кор. НАН України, д.б.н., професор

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Борис БЛИНСЬКИЙ д.м.н., професор
Михайло ГОНЧАР д.б.н., професор
Ярослав ДОВГІЙ д.ф.-м.н., професор
Ігор ЗАВАЛІЙ д.х.н., ст.н.сп.
Оксана ЗАЯЧКІВСЬКА д.м.н., професор
Борис ЗІМЕНКОВСЬКИЙ чл.-кор.
НАМН України, д.фарм.н., професор
Олександр КІЩЕРА д.м.н., професор
Мирослава КОВБУЗ к.х.н., доцент
Микола КОЗЛОВСЬКИЙ д.б.н., ст.н.сп.
Богдан КОТУР д.х.н., професор
Максим ЛУЦИК д.б.н., професор
Олександр ЛУЦИК д.м.н., професор
Леся МАТЕШУК-ВАЦЕБА д.м.н.,
професор
Галина МІДЯНА к.х.н., ст.н.сп.

Ігор МРИГЛОД академік НАН України,
д.ф.-м.н., професор
Богдан НОВОСЯДЛИЙ д.ф.-м.н.,
професор
Микола ОБУШАК д.х.н., професор
Йосип ОПЕЙДА д.х.н., професор
Роман ПЛЯЦКО д.ф.-м.н.
Мирослава СОРОКА д.б.н., доцент
Ігор СТАСЮК чл.-кор. НАН України,
д.ф.-м.н., професор
Лідія ТАСЕНКЕВИЧ д.б.н., професор
Платон ТРЕТЯК д.б.н., професор
Юрій ЧЕРНОБАЙ д.б.н., професор
Юрій ЯРЕМКО к.ф.-м.н.
Йосип ЯТЧИШИН д.х.н., професор

*Адреса: Наукове товариство ім. Шевченка
вул. Генерала Чупринки, 21
79013, м. Львів, Україна
e-пошта: ntshoffice@gmail.com*

ISSN 1563-3950

© Наукове товариство ім. Шевченка, 2016

УДК 546:548.736.39

*Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ¹, Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ¹, Володимир СМЕТАНА²,
Богдан КОТУР¹*

ПОЛІМОРФІЗМ СПОЛУКИ Du_3Ni_2 : КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА α - Du_3Ni_2 І β - Du_3Ni_2

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²344 Spedding Hall, Ames Laboratory, Ames, IA 50011-3020, USA
e-mail: v.levycky@gmail.com

Повільним охолодженням розплаву синтезовано об'ємний полікристалічний зразок, що містив нову, високотемпературну модифікацію сполуки Du_3Ni_2 (β - Du_3Ni_2). Рентгенівським методом порошку встановлено належність кристалічної структури цієї фази до структурного типу Er_3Ni_2 : просторова група $R\bar{3}$, $a_{hex} = 0,8531(1)$, $c_{hex} = 1,5767(3)$ нм. Методом монокристала уточнено кристалічну структуру низькотемпературної модифікації сполуки Du_3Ni_2 (α - Du_3Ni_2): структурний тип α - Du_3Ni_2 , просторова група $C2/m$, $a = 1,3456(3)$, $b = 0,37170(7)$, $c = 0,9656(2)$ нм, $\beta = 106,17(3)^\circ$, $R_1 = 0,044$; $wR_2 = 0,079$.

Ключові слова: Диспрозій, Нікель, кристалічна структура, монокристал, поліморфізм.

Вступ

На теперішній час літературні дані щодо більшості діаграм стану двокомпонентних інтерметалевих систем застаріли і потребують уточнення. Діаграми стану окремих систем були побудовані раніше, ніж визначено кристалічні структури бінарних сполук, що на них позначені. Особливо це стосується сполук з подібним хімічним складом чи поліморфними перетвореннями. Зокрема, для більшості сполук системи Ду–Ні за останні п'ять років було уточнено фазові рівноваги та методом монокристала кристалічні структури бінарних сполук [1–5]. Досліджуючи принагідно цю систему, ми зіштовхнулися з проблемою синтезу сполуки Du_3Ni_2 , позначеної на діаграмі стану [6]. З аналізу літератури з'ясувалось, що в основному автори [6] цитують роботу [7], у якій вперше було синтезовано Du_3Ni_2 і визначено її кристалічну структуру методом монокристала. Для синтезу сполуки автори [7] застосували левітаційне плавлення чистих компонентів з наступним триденним відпалюванням сплавів при 700–750 °С, з яких вибрали монокристал для структурного аналізу. У нашій роботі ми використали іншу методику, внаслідок чого одержали якісно нові результати.

Методика експерименту

Для синтезу зразка складу $Du_{70}Ni_{30}$, масою 0,300 г використано Диспрозій (злиток, чистотою 99,9 мас. %) та порошкоподібний Нікель (99,99 мас. %).

Стружку Диспрозію, одержану за допомогою напилка з берилієвої бронзи, було перемішано з Нікелем і спресовано у прес-формі за допомогою гідравлічного преса П-10 при тиску $\sim 0,5$ ГПа. Отриману таблетку помістили в танталову трубку, запаяну з одного боку і нещільно сплюснуту з іншого. Трубку запаяли у кварцову ампулу, попередньо відкачавши з неї повітря. Ампулу помістили в розігріту до 900°C муфельну піч МП-60, залишивши її на 24 год, після чого вимкнули живлення. Коли піч разом з ампулою охолола до 500°C (приблизно за 30 хв), ампулу загартували у холодній воді. Після того ампулу розбили, танталову трубку акуратно розігнули і дістали її вміст. Видимих змін на зовнішній та внутрішній поверхні трубки не виявлено, що свідчить про відсутність реакції між зразком і Танталом за описаних вище умов.

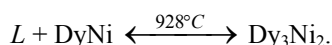
Дифрактограми порошку, зняті на дифрактометрі ДРОН-2,0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання, $\lambda = 0,193736$ нм) з різних частин сплаву співпадають, що підтверджує гомогенність синтезованого зразка. З механічно подрібненого сплаву під мікроскопом вибрано зразки монокристалів для структурного аналізу. Попереднє тестування монокристалів проведено методом Лауе з використанням білого рентгенівського випромінювання (матеріал анода – Мо). Масив дифракційних даних від монокристала одержано на дифрактометрі STOE IPDS II (Mo $K\alpha$ -випромінювання, $\lambda = 0,071073$ нм). Для обробки масивів експериментальних дифракційних даних порошку використано пакет програм WinCSD [8, 9], монокристала – WinGX [10, 11] та SHELX [12, 13]. Рисунок кристалічної структури виконано за допомогою програми DIAMOND [14].

Результати експерименту та їх обговорення

Склад зразка $\text{Dy}_{70}\text{Ni}_{30}$ спеціально вибрали так, щоб він відповідав складу евтектики, згідно діаграми стану [6]:



а температуру – близьку до температури утворення сполуки Dy_3Ni_2 :



Аналіз дифрактограми сплаву засвідчив вміст як мінімум двох фаз приблизно в однаковому співвідношенні (зразок нерівноважний). Дифракційні піки від однієї з них належали сполуці Dy_3Ni (СТ Fe_3C), а інші вдалося проіндексувати за моделлю структурного типу Er_3Ni_2 [15]. Уточнені параметри елементарних комірок обох сполук наведено у табл. 1. Для порівняння наведено літературні відомості для сполуки Dy_3Ni та ізоструктурних сполук складу Ln_3Ni_2 (Ln = лантаноїд). Наші попередні дослідження відпаленого при 600°C зразка вказували на присутність незначних кількостей сполуки Dy_3Ni_2 , яка мала структуру власного типу, визначену раніше у праці [7]. Тому, виходячи з температурних умов синтезу, модифікацію зі структурою типу Er_3Ni_2 можна вважати високотемпературною (β - Dy_3Ni_2), а модифікацію, описану в [7] – низькотемпературною (α - Dy_3Ni_2). Це твердження узгоджується з відомостями про поліморфізм сполуки Ho_3Ni_2 , описаний у праці [7], який у нашому випадку вперше виявлено для сполуки Dy_3Ni_2 .

З відтестованих методом Лауе зразків один монокристал був придатним для рентгеноструктурного аналізу. Визначені параметри елементарної комірки засвідчили моноклінну сингонію, а аналіз систематичних погашень ($h + k = 2n$) – базоцентризований тип ґратки Браве. Одержані величини узгоджувалися з даними праці

[7] стосовно кристалічної структури сполуки α-Dy₃Ni₂. Тому для уточнення структури сполуки цю модель було взято за вихідну.

Таблиця 1

Кристалографічні параметри та умови синтезу сполук Dy ₃ Ni та Ln ₃ Ni ₂							
Сполука	СТ	ПГ	Параметри елементарної комірки			V ₃ , нм ³	Література, умови синтезу
			a, нм	b, нм	c, нм		
Dy ₃ Ni	Fe ₃ C	Pnma	0,685	0,960	0,626	0,412	[16], левіт. пл., відп. 450–700 °C
			0,6863	0,9553	0,6302	0,413	[3], ел.-дуг. пл., відп. 600°C
			0,68512(9)	0,9521(2)	0,62759(9)	0,4094(2)	*
Tb ₃ Ni ₂	α-Dy ₃ Ni ₂	C2/m	0,1338	0,371	0,964	0,461	[7], левіт. пл., відп. 700–750 °C
α-Dy ₃ Ni ₂	α-Dy ₃ Ni ₂	C2/m	0,13321	3,662	0,9512	0,447	[7], левіт. пл., відп. 700–750 °C
			0,13456(3)	0,37170(7)	0,9656(2)	0,4639(2)	*
α-Нo ₃ Ni ₂	α-Dy ₃ Ni ₂	C2/m	0,1330	0,365	0,951	0,445	[7], левіт. пл., відп. 700–750 °C
							β = 105,6°
β-Dy ₃ Ni ₂	Er ₃ Ni ₂	R $\bar{3}$	0,8531(1)		1,5767(3)	0,9937(5)	*
β-Нo ₃ Ni ₂	Er ₃ Ni ₂	R $\bar{3}$	0,852		1,575	0,990	[15]
Er ₃ Ni ₂	Er ₃ Ni ₂	R $\bar{3}$	0,8472		1,680	0,975	[15]
Tm ₃ Ni ₂	Er ₃ Ni ₂	R $\bar{3}$	0,8433		1,5593	0,960	[17]
Lu ₃ Ni ₂	Er ₃ Ni ₂	R $\bar{3}$	0,83720		1,55314	0,943	[18]

Примітки. СТ – структурний тип; ПГ – просторова група; V – об'єм елементарної комірки; Літ. – література; левіт. пл. – левітаційне плавлення; відп. – відпалювання; ел.-дуг. пл. – електродугове плавлення; * – результати нашого дослідження

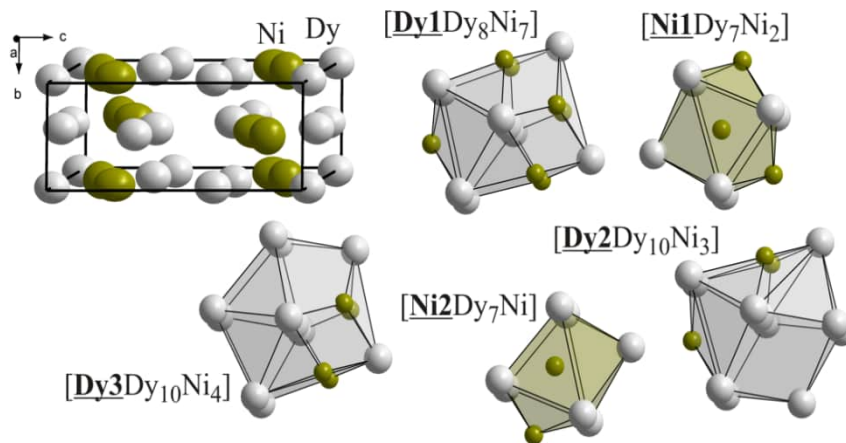


Рис. 1. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів сполуки α-Dy₃Ni₂.

У табл. 1 наведено уточнені параметри елементарної комірки сполуки. Деталі проведеного уточнення кристалічної структури сполуки α -Dy₃Ni₂ подані у табл. 2. Координати атомів та параметри їхнього ізотропного зміщення представлено у табл. 3, параметри анізотропного зміщення атомів – у табл. 4. На рис. 1 зображена елементарна комірка (атоми представлені еліпсоїдами їхніх анізотропних параметрів зміщення з імовірністю 99,9 %) та координаційні многогранники для усіх кристаллографічних сортів атомів уточненої структури.

Таблиця 2

Деталі уточнення кристалічної структури сполуки α -Dy₃Ni₂ методом монокристала

Формула	Dy ₃ Ni ₂
Обчислена густина, г/см ³	8,662
Коефіцієнт абсорбції, мм ⁻¹	55,48
Кількість уточнюваних параметрів	32
Уточнення	F^2
θ_{min} , θ_{max} град.	3,2; 26,6
Межі h , k , l	$-16 \leq h \leq 16$, $-3 \leq k \leq 4$, $0 \leq l \leq 12$
Загальна кількість відбиттів	776
Кількість незалежних відбиттів	554 ($R_{int} = 0,043$)
Кількість відбиттів з $I_0 \geq 2\sigma(I_0)$	437 ($R_\sigma = 0,049$)
Фактор розбіжності R_1 (R_1 усі відбиття) ^a	0,044 (0,071)
wR_2 (wR_2 усі відбиття) ^b	0,074 (0,079)
S по F^2 :	1,106
Коефіцієнт екстинкції ^в , k	$0,6(11) \cdot 10^{-4}$ (SHELXL)
$\Delta\rho_{min}$ та $\Delta\rho_{max}$ (e \cdot Å ⁻³)	-1,36; +2,46

Примітки.

$$^a R_1 = [\sum(|F_o| - |F_c|)] / \sum |F_o|;$$

$$^b wR_2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}; w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0337P)^2], \text{ де } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3;$$

$$^в F_c^* = kF_c [1 + 0,001F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$$

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки α -Dy₃Ni₂

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{екв} \cdot 10^2$ нм ²
Dy1	4i	0,13215(9)	0	0,99815(13)	0,0223(3)
Dy2	4i	0,40285(9)	0	0,32727(13)	0,0225(3)
Dy3	4i	0,14406(9)	0	0,37055(13)	0,0232(4)
Ni1	4i	0,5355(3)	0	0,1434(4)	0,0245(7)
Ni2	4i	0,7423(3)	0	0,2267(4)	0,0255(7)

Примітка. ПСТ – правильна система точок

У табл. 5 зібрано міжатомні відстані та координаційні числа атомів у структурі сполуки α -Dy₃Ni₂. Як видно з даних табл. 1, параметри елементарної комірки, визначені для сполуки α -Dy₃Ni₂ у праці [7] і у даній роботі, дещо відрізняються, що свідчить про невелику область гомогенності сполуки. Автори [7] синтезували зразки при номінальному складі сполуки, а синтезований нами зразок Dy₇₀Ni₃₀ –

містить граничний склад фази α-Dy₃Ni₂ з максимальним вмістом Диспрозію. Область гомогенності може бути зумовлена статистичним заповненням (Dy + Ni) позиції Dy2 за мінімального вмісту Диспрозію, про що свідчить порівняно більше значення ізотропного параметра зміщення атомів U_{iso} для цієї позиції 0,0120 нм², ніж для Dy1 (0,0106 нм²) та Dy3 (0,0105 нм²) [7]. Також ця позиція характеризується найменшим координаційним числом Диспрозію (13) і найкоротшими міжатомними відстанями $\delta_{Dy-Ni} = 0,278$ нм [7], у той час як, згідно наших результатів (табл. 5) найкоротші віддалі δ_{Dy-Ni} і δ_{Ni-Ni} становлять ~0,281 нм і ~0,267 нм, відповідно.

Таким чином, одержані результати засвідчують, що діаграма стану системи Dy–Ni потребує доопрацювання, що буде метою нашого подальшого дослідження.

Таблиця 4

Анізотропні параметри зміщення ($\times 10^2$ нм ²) атомів у структурі сполуки α-Dy ₃ Ni ₂				
Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}
Dy1	0,0219(6)	0,0193(6)	0,0274(7)	0,0098(5)
Dy2	0,0221(6)	0,0195(7)	0,0276(6)	0,0096(4)
Dy3	0,0215(6)	0,0204(7)	0,0291(6)	0,0095(5)
Ni1	0,0202(15)	0,0263(19)	0,0283(16)	0,0089(12)
Ni2	0,0191(15)	0,0211(18)	0,0368(18)	0,0087(13)

$$*U_{12} = U_{23} = 0$$

Таблиця 5

Міжатомні віддалі (δ , нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки α-Dy ₃ Ni ₂								
Атоми	δ	КЧ	Атоми	δ	КЧ	Атоми	δ	КЧ
Dy1–	2Ni1	0,2851(3)	Dy2–	2Ni2	0,2810(3)	Dy3–	2Ni2	0,2856(3)
	2Ni1	0,2948(3)		Ni1	0,2846(4)		2Ni1	0,2935(3)
	2Ni2	0,2950(3)		2Dy1	0,3567(2)		Dy1	0,3555(2)
	Ni2	0,3100(3)		Dy2	0,3620(3)		Dy2	0,3621(2)
	Dy3	0,3555(2)		Dy3	0,3621(2)		2Dy2	0,3660(2)
	Dy1	0,3566(2)		2Dy3	0,3660(2)		2Dy2	0,3662(2)
	2Dy2	0,3567(2)		2Dy3	0,3662(2)		2Dy3	0,3717(1)
	2Dy1	0,3668(2)		2Dy2	0,3717(1)		2Dy3	0,3723(5)
2Dy1	0,3717(1)							
Ni2–	Ni1	0,2674(4)	Ni1–	Ni1	0,2667(7)			
	2Dy2	0,2810(3)		Ni2	0,2674(4)			
	2Dy3	0,2856(3)		Dy2	0,2846(4)			
	2Dy1	0,2950(3)		2Dy1	0,2851(3)			
	Dy1	0,3100(3)		2Dy3	0,2935(3)			
			2Dy1	0,2948(3)				

Висновки

Уперше виявлено температурний поліморфізм сполуки Dy₃Ni₂. Встановлено, що нова високотемпературна модифікація β-Dy₃Ni₂ належить до структурного типу Er₃Ni₂.

Методом монокристала уточнено кристалічну структуру низькотемпературної модифікації – α-Dy₃Ni₂. Виявлено збільшення параметрів елементарної комірки, у

порівнянні з попередніми дослідженнями цієї фази, що свідчить про концентраційну область гомогенності сполуки.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Levytskyy V., Babizhetskyy V., Kotur B., Smetana V.* Didysprosium heptanickel // *Acta Crystallogr.* – 2012. – Vol. E68. – P. i20.
2. *Levytskyy V., Babizhetskyy V., Kotur B., Smetana V.* Redetermination of dysprosium trinickel from single-crystal X-ray data // *Acta Crystallogr.* – 2012. – Vol. E68. – P. i83.
3. *Levytskyy V., Babizhetskyy V., Kotur B., Smetana V.* Redetermination of Dy₃Ni from single-crystal X-ray data // *Acta Crystallogr.* – 2013. – Vol. E69. – P. i80.
4. *Levytskyy V., Babizhetskyy V., Myakush O., Kotur B., Koval'chuk I.* Crystal structure and hydrogenation properties of the hexagonal Dy₂M₁₇ and Dy₂M₁₇C_x (M = Fe, Co, Ni; x < 0.5) compounds // *Chem. Met. Alloys.* – 2014 – Vol. 7. – P. 26–31.
5. *Левицький В., Бабіжецький В., Котур Б.* Уточнення фазових рівноваг у системі Dy–Ni при 800 °С в інтервалі 0–25 ат. % Dy // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім.* – 2014. – Вип. 55., Ч. 1. – С. 12–20.
6. *Zheng J.-X., Wang C.-Z.* Phase diagram of the alloys in Dy–Ni binary system // *Acta Phys. Sin.* – 1982. – Vol. 31. – P. 668–673.
7. *Moreau J. M., Paccard D., Parthé E.* The monoclinic, CrB-related, crystal structure of Tb₃Ni₂, Dy₃Ni₂ and Ho₃Ni₂ // *Acta Crystallogr.* – 1974. – Vol. B30. – P. 2583–2586.
8. *Akselrud L. G. et al.* WinCSD (Version 04.14). – 2014.
9. *Akselrud L. G., Grin Y.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* – 2014. – Vol. 47. – P. 803–805.
10. *Farrugia L. J.* WinGX (Version 2013.2). – 2013.
11. *Farrugia L. J.* WinGX and ORTEP for Windows: an update // *J. Appl. Crystallogr.* – 2012. – Vol. 45. – P. 849–854.
12. *Sheldrick G. M.* SHELXL-2013. – 2013.
13. *Sheldrick G. M.* A short history of SHELX // *Acta Crystallogr.* – 2008. – Vol. A64. – P. 112–122.
14. *Brandenburg K.* DIAMOND (Version 2.1e) / Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. – 2006.
15. *Moreau J. M., Paccard D., Gignoux D.* The crystal structure of Er₃Ni₂ // *Acta Crystallogr.* – 1974. – Vol. B30. – P. 2122–2126.
16. *Lemaire R., Paccard D.* Structure cristallographique des composés intermétalliques T₃Ni, T désignant un métal de terre rare ou l'yttrium // *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* – 1967. – Vol. 40. – P. 311–315.
17. *Василечко Л. О., Гринь Ю. Н., Ярмлюк Я. П.* Фазовые равновесия в системе Tm–Ni–Ga при 600 °С // *Изв. РАН. Металлы* – 1995. – № 1. – С. 168–174.
18. *Romaka L., Romaka V., Stadnyk Yu.* New binary compounds in the Lu–Ni system // *Chem. Met. Alloys.* – 2011. – Vol. 4. – P. 89–93.

SUMMARY

Volodymyr LEVYTSKYI¹, Volodymyr BABIZHETSKYY¹, Volodymyr SMETANA², Bogdan KOTUR¹

**POLYMORPHISM OF Dy₃Ni₂ COMPOUND:
THE CRYSTAL STRUCTURE OF α-Dy₃Ni₂ AND β-Dy₃Ni₂**

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

²*344 Spedding Hall, Ames Laboratory, Ames, IA 50011-3020, USA
e-mail: v.levycky@gmail.com*

Bulk polycrystalline sample, containing new, high-temperature modification of Dy₃Ni₂ compound (β-Dy₃Ni₂), has been synthesized by slow cooling method. Its crystal structure was determined from powder X-ray diffraction data: structure type Er₃Ni₂, space group $R\bar{3}$, $a_{hex} = 0.8531(1)$ nm, $c_{hex} = 1.5767(3)$ nm. Crystal structure of low-temperature modification of Dy₃Ni₂ compound (α-Dy₃Ni₂) has been refined using single crystal X-ray diffraction method: structure type α-Dy₃Ni₂, space group $C2/m$, $a = 1.3456(3)$ nm, $b = 0.37170(7)$ nm, $c = 0.9656(2)$ nm, $\beta = 106.17(3)^\circ$, $R_1 = 0.044$; $wR_2 = 0.079$.

Keywords: dysprosium, nickel, crystal structure, single crystal, polymorphism.

Стаття надійшла 14.06.2016.
Після доопрацювання 29.06.2016.
Прийнята до друку 16.07.2016.

УДК 546.832.764.181.1

Ольга ЖАК, Марія ДЗЕВЕНКО, Олена ШВЕД

НОВИЙ ФОСФІД $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ ТА ЙОГО КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: olgzhak@yahoo.com*

Рентгеноструктурним методом полікристала вивчено кристалічну структуру нового тернарного фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$: структурний тип $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, просторова група $R\bar{6}$, $a = 1,24684(2)$ нм, $c = 0,35935(1)$ нм, $R_F = 0,0318$, $R_{\text{Bragg}} = 0,0439$. У структурі нового фосфіду простежується упорядковане розташування усіх атомів у кристалографічних позиціях. Атомам фосфору притаманна тригонально-призматична координація з атомів металів. Цей фосфід є другим представником гомологічної серії плоских двошарових гексагональних структур зі співвідношенням метал : металоїд, що дорівнює 2:1, у системі Hf-Ni-P .

Ключові слова: кристалічна структура, перехідний метал, Нікель, Гафній, фосфід.

Вступ

Потрійна система Hf-Ni-P сьогодні вивчена не повністю. Для неї не побудовано діаграми фазових рівноваг, проте виявлено утворення семи тернарних фаз: HfNiP [1, 2], $\text{Hf}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$ [3], HfNi_4P_2 [4], Hf_2NiP [5, 6], $\text{Hf}_2\text{Ni}_{0,85}\text{P}_2$ [7], Hf_5NiP_3 [8] та Hf_4NiP [9], остання з яких є граничним складом твердого розчину на основі бінарного інтерметаліду Hf_2Ni зі структурою типу Al_2Cu , що досягає складу Hf_4NiP і характеризується упорядкованою структурою типу Nb_4CoSi . Слід зазначити, що споріднену систему Zr-Ni-P вивчено значно детальніше: побудовано ізотермічний переріз її діаграми стану за температури 1070 К, виявлено існування 13 тернарних фосфідів цирконію та нікелю, які утворюються в інтервалі концентрацій 0-0,67 мол. част. P [10], для більшості синтезованих тернарних фаз вивчено кристалічну структуру.

Під час систематичного дослідження трикомпонентних сплавів системи Hf-Ni-P за температури 1070 К нами виявлено новий тернарний фосфід $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ [11] та рентгеноструктурним методом полікристала визначено його кристалічну структуру, яка належить до структурного типу (СТ) $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$, так само як і раніше відомий тернарний фосфід цирконію і нікелю $\text{Zr}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ [12]. Аналіз літературних даних засвідчує, що синтезований нами фосфід $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ не перший, який має ізоструктурні аналоги в системі з цирконієм, зокрема, до однакових типів належать структури фосфідів $\text{Hf}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$ і $\text{Zr}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$ (СТ $\text{Zr}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$), HfNi_4P_2 і ZrNi_4P_2 (СТ ZrFe_4Si_2), а також Hf_2NiP і Zr_2NiP (СТ Zr_2NiP , надструктура до типу CrB). Отже, можна очікувати існування й інших фосфідів гафнію та нікелю, які будуть ізоструктурними до фосфідів цирконію.

Матеріали та методика дослідження

Як вихідні матеріали використовували порошки гафнію, нікелю та червоного фосфору (усі чистотою не менше 0,999 масової частки основного компонента). Для синтезу зразків порошки компонентів, узяті у відповідних співвідношеннях, ретельно перемішували, спресовували у сталевій пресформі та запаювали у вакуумовані кварцові ампули. Спресовані брикети спікали у муфельній печі з автоматичним регулюванням температури за поступового (~ 200 град/добу) підвищення температури до 1070 K і витримували за цієї температури протягом 100–150 год. Потім зразки повільно охолоджували разом із піччю, ампули розбивали, ретельно перетирали спечені брикети, знову спресовували, запаювали в ампули і повторно спікали при 1070 K протягом 1000–1200 год. Гомогенізовані зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул. Усі зразки досліджували дифрактометрично за допомогою порошкового дифрактометра STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження (Cu $K_{\alpha 1}$ -випромінювання, увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна, $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів $6 \leq 2\theta \leq 110$ із кроком 0,015 2θ , крок детектора 0,480 2θ , час сканування в кроці 200 с). Рентгенівський профільний аналіз та рентгенофазовий аналіз виконано за допомогою пакета програм WinCSD [13], для уточнення параметрів атомів у структурах двофазових зразків використовували програму FullProf [14].

Результати дослідження та їх обговорення

За допомогою рентгенофазового аналізу низки трикомпонентних зразків виявлено існування нового тернарного фосфіду, що перебуває в рівновазі з раніше відомими сполуками HfNi_4P_2 та $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$. Відбиття цієї фази вдалося проіндексувати в гексагональній сингонії з параметрами елементарної комірки, наведеними в табл. 1. З літературних даних відомо про існування у спорідненій системі Zr–Ni–P тернарного фосфіду $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ з гексагональною структурою власного типу [15], розрахована дифрактограма якого виявилася подібною до дифрактограм зразків з гафнієм, що дало підстави припустити ізоструктурність цих сполук.

Координати та параметри теплового зміщення атомів у структурі нової сполуки уточнили повнопрофільним методом Рітвельда [16] за дифрактограмою зразка вихідного складу $\text{Hf}_{15,4}\text{Ni}_{51,3}\text{P}_{33,3}$, використавши координати атомів для структури $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ як вихідну модель [15] та урахувавши домішку другої фази $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ [11].

Кристаліграфічні характеристики та умови дослідження структури нового фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ наведено в табл. 1, координати та параметри теплового зміщення атомів (уточнювали разом для однакових типів атомів) – у табл. 2, а експериментальну та розраховану дифрактограми для зразка $\text{Hf}_{15,4}\text{Ni}_{51,3}\text{P}_{33,3}$ зображено на рис. 1.

Для другої фази $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$, у зв'язку з її невеликим вмістом у зразку, уточнювали лише параметри елементарної комірки: $a = 0,90023(3)$ нм, $c = 0,35647(2)$ нм; $R_F = 0,0764$, $R_{\text{Bragg}} = 0,170$; вміст фази – 17,5(6) мас. %.

У структурі нового фосфіду гафнію, так само як і у структурі прототипу $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, усі атоми упорядковано займають відповідні кристаліграфічні позиції, відповідно обчислений склад сполуки описує формула $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, що співпадає з вихідним складом зразка.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики та умови уточнення структури фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$

Структурний тип	$\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$
Просторова група, символ Пірсона, Z	$P\bar{6}, hP39, 1$
Параметри комірки: a , нм	1,24684(2)
c , нм	0,35935(1)
Об'єм елементарної комірки, нм^3	0,48381(2)
Обчислена густина, г/см^3	9,08
Корекція на абсорбцію, μ_{Ref}	1,3
Випромінювання і довжина хвилі, нм	$\text{CuK}\alpha_1, 0,154060$
Спосіб уточнення	Повнопрофільний
Параметри профілю $U; V; W$	0,029(5); -0,017(2); 0,013(1)
Параметри асиметрії $P1; P2$	0,074(3); 0,019(1)
Кількість параметрів для уточнення	35
Межі 2θ ($^\circ$)	6–110
Вміст головної фази, % мас.	82,5(6)
Кінцеві R -фактори: $R_p; R_{\text{wp}}$	0,0987; 0,145
$R_F; R_{\text{Bragg}}$	0,0318; 0,0439

Таблиця 2

Координати і параметри теплового зміщення ($B_{\text{iso}}, \text{нм}^2 \times 10^3$) атомів у структурі фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$

Атом	Позиція	x/a	y/b	z/c	B_{iso}
Hf1	$3j$	0,542(2)	0,805(2)	0	0,8(1)
Hf2	$3k$	0,473(1)	0,189(2)	1/2	0,8(1)
Ni1	$3j$	0,747(6)	0,067(3)	0	1,2(2)
Ni2	$3k$	0,246(6)	0,915(7)	1/2	1,2(2)
Ni3	$3j$	0,418(8)	0,977(6)	0	1,2(2)
Ni4	$3k$	0,578(6)	0,011(6)	1/2	1,2(2)
Ni5	$3k$	0,931(3)	0,090(3)	1/2	1,2(2)
Ni6	$3j$	0,103(3)	0,900(3)	0	1,2(2)
Ni7	$1d$	1/3	2/3	1/2	1,2(2)
Ni8	$1c$	2/3	1/3	0	1,2(2)
P1	$3j$	0,602(7)	0,143(6)	0	0,4(2)
P2	$3k$	0,390(7)	0,865(9)	1/2	0,4(2)
P3	$3j$	0,942(9)	0,224(8)	0	0,4(2)
P4	$3k$	0,052(5)	0,758(9)	1/2	0,4(2)
P5	$1a$	0	0	0	0,4(2)

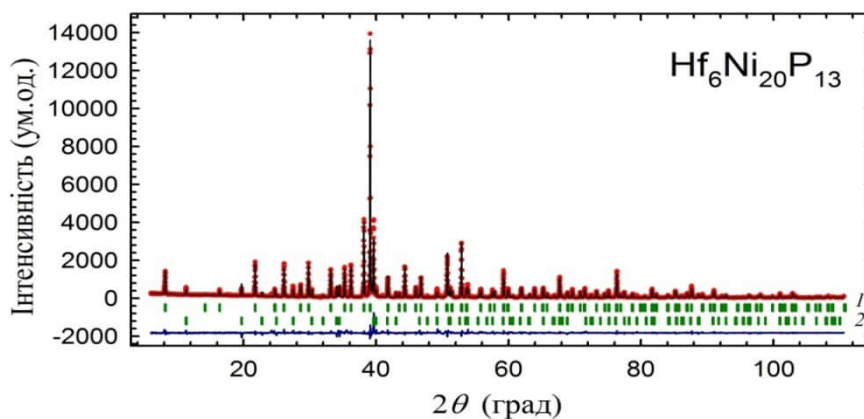


Рис. 1. Експериментальна (точки) і розрахована (лінія) дифрактограми зразка $\text{Hf}_{15,4}\text{Ni}_{51,3}\text{P}_{33,3}$ та різницева діаграма (внизу), $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання:
 1 – відбиття фази $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$; 2 – відбиття фази $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$.

На рис. 2 наведено проєкцію структури нового фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ на площину ab та координаційні поліедри атомів. Атоми Гафнію містяться у центрах гексагональних призм, утворених атомами Нікелю та Фосфору, з додатковими атомами навпроти усіх прямокутних граней (КЧ = 18). Атоми Нікелю містяться в ромбічних (Ni1–Ni6) або тригональних призмах (Ni7, Ni8) з додатковими атомами навпроти бічних граней призм, відповідно КЧ становлять 12 або 9. Атоми Фосфору центрують тригональні призми з атомів металів (КЧ = 9), це найпоширеніша координація атомів P у структурах інтерметалідів перехідних та рідкісноземельних металів [17–18].

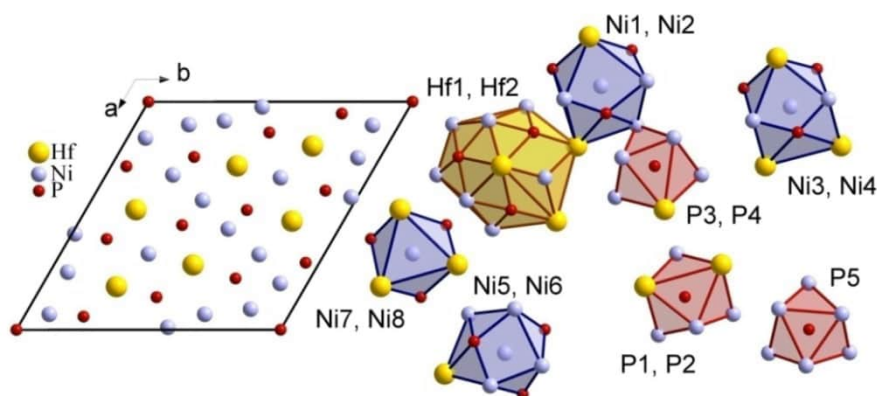


Рис. 2. Проєкція структури фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ на площину ab та координаційні поліедри атомів.

Міжатомні віддалі у структурі нового фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ загалом добре узгоджуються з сумами атомних радіусів відповідних компонентів ($r_{\text{Hf}} = 0,1564$ нм, $r_{\text{Ni}} = 0,1246$ нм, $r_{\text{P}} = 0,110$ нм [19]). Скорочення міжатомних віддалей простежується між атомами Ni3 і P1 ($d = 0,218(5)$ нм), Ni4 і P4 ($d = 0,209(5)$ та $0,214(5)$ нм) та Ni6 і P3 ($d = 0,212(4)$ нм), коливається в межах від 7,1 до 11 % від суми атомних радіусів компонентів та може свідчити про певний внесок ковалентної взаємодії між атомами Нікелю й Фосфору.

Структурний тип $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, до якого належить кристалічна структура нового фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, є третім членом гомологічної серії плоских двощарових гексагональних структур зі співвідношенням метал : металоїд, що дорівнює 2:1 (вміст фосфору становить 33 ат. %). У структурах представників цієї серії можна виділити композиційні фрагменти, утворені поєднанням тригональних призм з атомів R - і M -компонентів, центрованих X -атомами, де R , M , X – це атоми найбільшого, середнього і найменшого розміру, відповідно. Склад таких фрагментів описує загальна формула $R_{n(n-1)/2}M_{(n+1)(n+2)/2}X_{n(n+1)/2}$, де n – ціле додатне число [17].

У структурі типу $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ склад фрагменту можна записати як $R_3M_{10}X_6$ ($n = 3$), два однакові блоки такого складу зміщені один відносно одного на половину періоду c , тобто на половину висоти тригональної призми. На рис. 3 зображено укладання структурних фрагментів у сполучі $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, яка кристалізується у структурному типі $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$. Це другий представник цієї гомологічної серії в системі Hf–Ni–P.

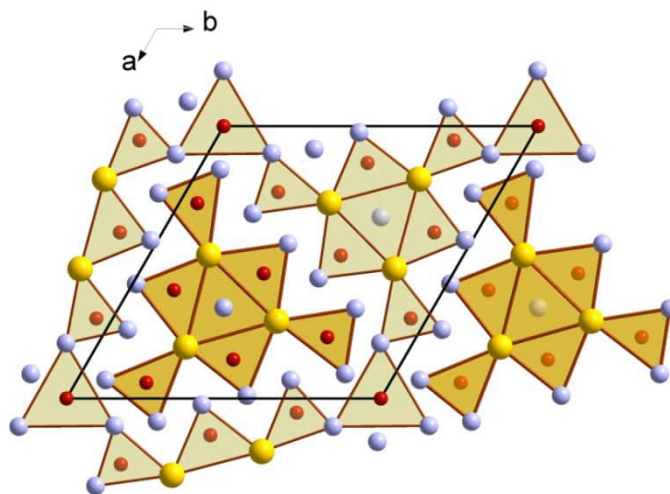


Рис. 3. Спосіб укладання композиційних фрагментів у структурі фосфіду $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$. Позначення атомів такі ж, як на рис. 2.

Висновки

Проведене дослідження дало змогу виявити існування у системі Hf–Ni–P нового тернарного фосфіду гафнію $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, який є ізоструктурним до тернарного фосфіду цирконію $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$. Отже, сьогодні в споріднених системах Zr–Ni–P та

Hf–Ni–P відомо вже шість пар ізоструктурних тернарних фаз, включаючи граничні склади твердих розчинів Zr_4NiP та Hf_4NiP (СТ Nb_4CoSi). Отримані результати засвідчують значну кристалохімічну схожість гафнію та цирконію, що зумовлено однаковою будовою зовнішніх електронних рівнів цих елементів, а також дуже близькими величинами їхніх атомних радіусів ($r_{\text{Hf}} = 0,1564$ нм, $r_{\text{Zr}} = 0,1660$ нм [19]).

Подяка

Автори вдячні ст. наук. співроб. П.Ю. Демченку (міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ЛНУ імені Івана Франка) за допомогу в отриманні дифрактограм зразків.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ломницькая Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Новые фосфиды гафния со структурой типа TiNiSi // Укр. хим. журн. – 1981. – Т. 47. – С. 103–104.
2. Kleinke H., Franzen H.F. Synthesis, crystal structure, and properties of $\text{HfM}'\text{P}$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) in comparison to ZrNiP // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – Vol. 622. – P. 1893–1900.
3. El Ghadraoui E.H., Pivan J.Y., Guerin R. et al. Preparation, structure, and properties of new ternary arsenides and phosphides: $\text{Ni}_3\text{Zr}_2\text{P}_3$, $\text{Ni}_3\text{Zr}_2\text{As}_3$, $\text{Ni}_3\text{Hf}_2\text{P}_3$, and $\text{Ni}_3\text{Hf}_2\text{As}_3$ // J. Less-Common Met. – 1985. – Vol. 105. – P. 187–196.
4. Pivan J.Y., Guerin R., El Ghadraoui E.H. et al. Tetrahedral Ni_4 clusters in a marcasite-type host structure: The preparation and crystal structure of MNi_4X_2 compounds ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) // J. Less-Common Met. – 1989. – Vol. 153. – P. 285–292.
5. Kleinke H., Franzen H.F. Structure and properties of the new phosphides $\text{M}_2\text{M}'\text{P}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$) and their relations to ZrNi and HfNi // J. Solid State Chem. – 1997. – Vol. 131. – P. 379–386.
6. Kleinke H., Franzen H.F. Hf_2NiP : The planned modification of an intermetallic phase by (formal) substitution of nickel by phosphorus // Angew. Chem. – 1997. – Vol. 36. – P. 513–516.
7. Kleinke H., Franzen H.F. HfNi_3P – Intercalation of Ni into the three-dimensional compound HfP // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – Vol. 622. – P. 1342–1348.
8. Kleinke H., Franzen H.F. Intercalation of nickel into the new ternary phosphide $\text{Hf}_5\text{Ni}_3\text{P}$ // Chem. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. 1030–1035.
9. Ломницькая Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Новые фосфиды со структурой типа Nb_4CoSi // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1980. – Т. 16. – С. 1022–1024.
10. Ломницькая Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Взаємодія компонентів у системі Zr-Ni-P // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 1991. – Вип. 31. – С. 24–28.
11. Жак О., Швед О., Бабіжецький В. Кристалічна структура нового фосфиду $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2014. – Вип. 55. Част. 1. – С. 93–99.
12. Кузьма Ю.Б., Ломницькая Я.Ф. Новые фосфиды со структурой типа $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ и $\text{Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1980. – Т. 16. – № 5. – С. 852–855.
13. Aksehrud L., Grin Yu., Pecharsky V. et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Materials Science Forum, Proceedings of the Second European Powder Diffraction Conference (EPDIC 2), Enschede, The Netherlands, Trans. Tech. Pub. – 1993. – Pt. 1. – P. 335–340.
14. Rodriguez-Carvajal J. Program FullProf.2k Multipattern (version 2.55) / Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France. – 2004.

15. Guérin R., Ghadraoui E.H., Pivan J. et al. Nouveau type structural dans la chimie des phosphures: le composé ternaire $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_6\text{P}_{13}$. Preparation, structure et propriétés // Mater. Res. Bull. – 1984. – Vol. 19. – P. 1257–1270.
16. Rietveld H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures / J. Appl. Crystallogr. – 1969. – Vol. 2. – P. 65–71.
17. Kuz'ma Yu.B., Chykhrij S.I. Phosphides // in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Science B.V. – 1996. – Vol. 23. – P. 285–434.
18. Villars P. Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases. ASM International, Materials Park (OH 44073), 1997. – Vol. 1–2. – 2886 p.
19. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin–New-York: Walter de Gruyter, 1995. – P. 1838–1841.

SUMMARY

Olga ZHAK, Mariya DZEVENKO, Olena SHVED

NEW PHOSPHIDE $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ AND IT'S CRYSTAL STRUCTURE

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: olgzhak@yahoo.com

Crystal structure of the new ternary phosphide $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ has been studied by powder X-ray method: $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ type structure, space group P-6, $a = 1.24684(2)$ nm, $c = 0.35935(1)$ nm, $R_F = 0.0318$, $R_{\text{Bragg}} = 0.0439$.

Starting materials for the synthesis of the samples were powders of hafnium, nickel, and red phosphorus, all with the purity not less than 99.9 mass %. Mixtures of the constituents in the stoichiometric ratio were pressed into pellets. The pellets were placed within evacuated fused silica tubes which were slowly heated to 1070 K (100 K per day), kept at this temperature over 240 h, and then cooled to room temperature by shutting off the furnace. The sintered samples were grounded, pressed again into pellets, and then were annealed within evacuated fused silica tubes at 1070 K during 1 month, and quenched in cold water without breaking the tubes. All samples have been studied by X-ray phase and structural analysis using STOE STADI P diffractometer (Cu $K_{\alpha 1}$ -radiation). For all calculations the WinCSD and Fullprof software have been used.

Crystal structure of the new ternary phosphide of hafnium and nickel $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ was found to be isotypic with the earlier known ternary phosphide of zirconium and nickel $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ (own type structure) with the fully ordered distribution of different sorts of the atoms in the crystallographic positions.

Interatomic distances in the structure of the $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ phosphide are nearly the same as the respective sum of the atomic radii of the components. The shortest distances are observed between atoms of nickel and phosphorus ($d_{\text{Ni3-P1}} = 0.218(5)$ nm, $d_{\text{Ni4-P4}} = 0.209(5)$ nm, $d_{\text{Ni6-P3}} = 0.212(4)$ nm). Distances reducing being observed in these cases are within 7.1–11 % of the sum of the atomic radii values, and can indicate some contribution of the covalent bonding between Ni and P atoms.

The structure of $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ belongs to the family of the flat hexagonal two-net structures with a metal/non-metal ratio equal or close to 2. The general chemical formula of the homologous series may be written as $R_n M_{(n-1)} X_{n(n+1)}$, where R , M , X – atoms of the largest, middle and smallest size, respectively, and in general case the compound composition could be described by the formula $(R,M)_2X$. Structure of the $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ type is the third member of this series with $n = 3$, and the structural unit has the composition $R_3M_{10}X_6$. The two composition units are shifted with respect to each other by $\frac{1}{2}$ of the trigonal prism height along c -direction. Compound $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ is the second member of this homologous series with the earlier studied phosphide $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ ($\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ -type, $n = 2$) which were found in the Hf–Ni–P ternary system.

Keywords: crystal structure, transition metal, nickel, hafnium, phosphide.

Стаття надійшла 09.09.2016.
Після доопрацювання 14.09.2016.
Прийнята до друку 23.09.2016.

УДК 546.736.4

Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ, Микола ГЕМБАРА, Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ Се–В–С ПРИ 1270 ТА 970 К

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: v.babizhetskyi@googlegmail.com*

Методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії побудовано ізотермічні перерізи діаграми стану системи Се–В–С при 1270 та частково при 970 К. Підтверджено існування семи тернарних сполук: SeB_2C_2 , $Se_5B_2C_5$, $Se_5B_4C_5$, $Se_3B_2C_6$, $SeBC$, SeB_2C і $Se_{10}B_9C_{12}$. Визначено склади двох нових сполук: $\sim Se_4B_3C_{13}$ та $\sim Se_7B_9C_{34}$. Для фази зі структурним типом $La_5B_2C_6$ вперше визначено область гомогенності, яка описується формулою: $Se_5(BC)_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$). Кристалічна структура сполуки $Se_5B_4C_5$ досліджена методом монокристалу: ПГ $R\bar{3}m2_1$, $Z = 8$, $a = 24,536(1)$, $b = 8,5041(4)$, $c = 8,5458(6)$ Å, $R_1 = 0,053$ ($wR_2 = 0,12$) для 4319 рефлексів з $I_o > 2\sigma(I_o)$.

Ключові слова: борокарбіди, кристалічна структура, потрійна система.

Вступ

Кристалохімія борокарбідів рідкісноземельних металів (РЗМ, R) багата на тернарні сполуки $R_xB_yC_z$, структури яких характеризуються підрешітками, утвореними атомами неметалів, які являють собою широкий топологічний спектр від ізольованих атомів до складних трьохвимірних каркасів з атомів Бору та Карбону [1]. Враховуючи значення концентрації валентних електронів (VEC), усі структури аналізованих сполук розділені нами на 4 групи. У першій групі структур з високим вмістом металів та $VEC > 6,5$ окремі атоми неметалів заповнюють пустоти у підрешітці, утвореній атомами металів. Збільшення вмісту атомів неметалів та зменшення VEC у другій групі структур сполук $R_xB_yC_z$ до меж, близьких від 5,0 до 6,5, приводить до утворення Бор-Карбонових груп з різною кількістю атомів неметалу: від 2 до 13. У вузькому інтервалі VEC другої групи від 5,0 до 5,61 за певного вмісту атомів неметалів відбувається утворення з'єднаних ковалентно Бор-Карбонових груп, так і поряд з ними неперервних одновимірних ланцюгів з атомів легких елементів. Серед борокарбідів РЗМ та актиноїдів третьої групи в інтервалі VEC від 4,25 до 4,0 атоми Бору та Карбону утворюють певну кількість кілець B_xC_y у двовимірних сітках зв'язаних ковалентно атомів неметалів. До складу плоских двовимірних сіток борокарбідів РЗМ входять кільця B_2C_2 , B_2C_3 , B_6 , B_5C_2 , B_4C_3 , B_6C_2 , B_6C_3 , B_6C_6 та B_8C_4 . Найменші кільця складу B_2C_2 , що входять до двовимірних Бор-Карбонових сіток, реалізуються у структурних типах (СТ) DuB_2C_2 та DuB_2C [2, 3], а кільця з найбільшою кількістю атомів B_6C_6 реалізуються у СТ $Tb_2B_2C_3$ [4]. Тернарні борокарбіди РЗМ четвертої групи, в яких елементом трьохвимірного каркасу з атомів неметалів є ікосаедр B_{12} , існують у вузькому інтервалі VEC від 3,10 до 3,28, що зумовлено лише певною кількістю електронів,

необхідних для стабілізації каркасу із легких атомів. Більшість тернарних борокарбідів РЗМ виявлені при дослідженні потрійних систем R–B–C, ізотермічні перерізи яких побудовані для R = Sc, Y, La, Pr, Eu, Gd, Ho [5–11]. Метою нашої роботи було дослідження системи Ce–B–C у повному концентраційному інтервалі з побудовою ізотермічних перерізів діаграми стану при 970 та 1270 К.

Матеріали та методика дослідження

Зразки для дослідження синтезовано сплавленням чистих елементів: Церій (Alfa – Aesar, Johnson Matthey Company, чистотою $\geq 99,99$ мас. %), графітовий порошок (Aldrich, $\geq 99,999$ мас. %), кристалічний Бор (H.C. Starck, Germany, чистотою $\geq 99,99$ мас. %). Порошки графіту та Бору перед використанням дегазували прожарюванням за 1270 К та тиску $p < 10^{-5}$ мбар. Стружку рідкісноземельних металів перемішували з порошками Бору та графіту, взятими у стехіометричних співвідношеннях, і пресували у сталевій прес-формі. Спресовані таблетки масою 1,000 г сплавили в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізуючий відпал сплавів, загорнутих у молібденову фольгу, проводили при 970 чи 1270 К упродовж 1000 год у вакуумованих кварцових ампулах. Відпалені зразки гартували в холодній воді не розбиваючи ампул. Зразки готували та досліджували в атмосфері очищеного аргону, використовуючи посудини Шленка, бокс з інертною атмосферою та капіляри Ліндемана, заповнені аргоном.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce–B–C побудовано на основі аналізу мікроструктур та результатів рентгенівської спектроскопії і фазового аналізу рентгенівської дифракції 60 зразків (рис. 1). Рентгенофазовий аналіз проводили за рентгенограмами порошку дифрактограм (STOE STADI P, MoK_α , випромінювання) з використанням комп'ютерної програми STOE WinXPOW [12]. Уточнення кристалічної структури сполук методом порошку здійснювали за допомогою пакета програм WinCSD [13]. Для підтвердження фазового складу деяких концентраційних областей системи використовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом TESCAN 5130 MM Oxford Si та Oxford INCA WAVE 700 детекторами. Для визначення вмісту Бору та РЗМ методом ЕДРС в якості стандарту використовували сполуку постійного хімічного складу LaV_2C_2 .

Результати експерименту та їх обговорення

При досліджених температурах і використаній методиці отримання зразків в системі Ce–B–C ідентифіковано 9 тернарних сполук, для 7 з яких було досліджено кристалічну структуру. Подвійні системи Ce–B, Ce–C, B–C, які обмежують потрійну, вивчені досить повно [14–17]. На відміну від споріднених подвійних систем La–C та Pr–C у подвійній системі Ce–C сполука Ce_2C_3 не має широкої області гомогенності.

Результати рентгенофазового аналізу зразків системи Ce–B–C приведено на рис. 1, кристалографічні характеристики сполук, уточнених методом порошку – в табл. 1.

За допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та рентгенофазового аналізу встановлено склади двох нових сполук $\sim\text{Ce}_4\text{V}_3\text{C}_{13}$ та $\sim\text{Ce}_7\text{V}_9\text{C}_{34}$. Сполука складу $\sim\text{Ce}_7\text{V}_9\text{C}_{34}$ знаходиться у рівновазі з фазами $\sim\text{Ce}_4\text{V}_3\text{C}_{13}$, CeV_6 та CeV_2C_2 . Для фази зі структурним типом $\text{La}_5\text{V}_2\text{C}_6$ визначено область гомогенності, яка описується формулою $\text{Ce}_5(\text{VC})_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$).

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Ce–B–C

Сполука	ПГ	СТ	Параметри елементарної комірки, Å			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1. Ce ₅ B ₂ C ₅	<i>P4/ncc</i>	Sm ₅ B ₂ C ₅	8,5676(4)		10,978(1)	*
2. Ce ₅ (B,C) _{<i>x</i>} (7,8 ≤ <i>x</i> ≤ 9,0)	<i>P4/ncc</i>	La ₅ B ₂ C ₆	8,421(1)– 8,363(1)		11,883(3)– 12,578(4)	*
3. Ce ₅ B ₄ C ₅	<i>Pna2₁</i>	Ce ₅ B ₄ C ₅	24,536(2)	8,504(1)	8,521(1)	18,*
4. CeBC	<i>P2₁2₁2₁</i>	LaBC	8,5021(5)	8,5217(7)	12,3834(7)	19
5. Ce ₁₀ B ₉ C ₁₂	<i>P4₁2₁2</i>	Ce ₁₀ B ₉ C ₁₂	8,480(1)		25,367(6)	20
6. CeB ₂ C ₂	<i>P4/mbm</i>	DyB ₂ C ₂	5,3940(4)		3,8646(4)	21
7. CeB ₂ C	<i>R-3m</i>	ThB ₂ C	6,6218(6)		11,255(2)	22
8. ~Ce ₄ B ₃ C ₁₃	–	–	–	–	–	*
9. ~Ce ₇ B ₉ C ₃₄	–	–	–	–	–	*

* – результати даної роботи

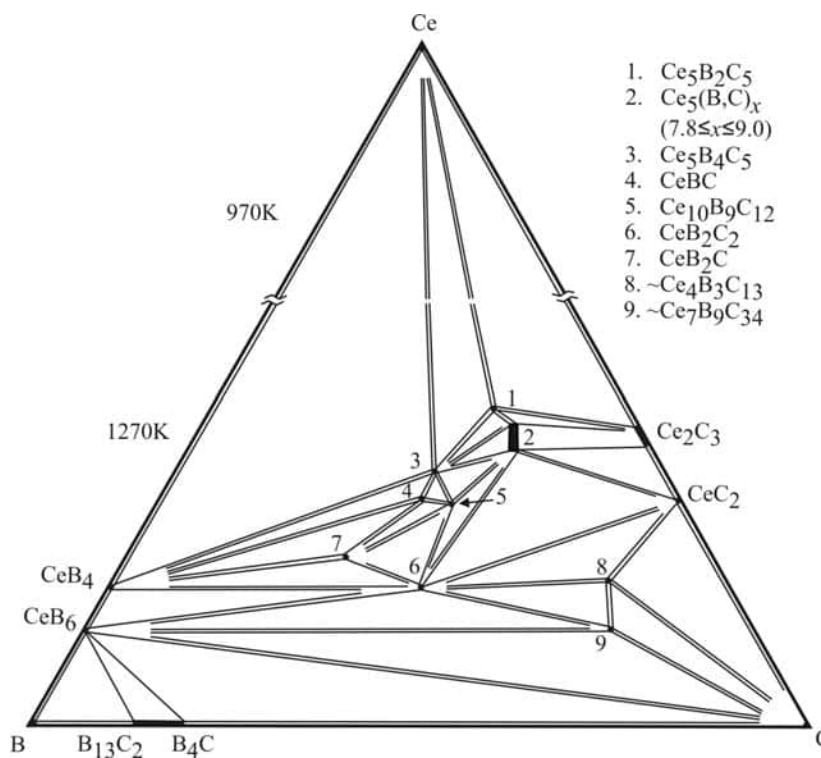


Рис. 1. Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Ce–B–C при 1270 та 970 К. Цифрами позначено склади тернарних сполук.

Результати цих досліджень представлені у табл. 2. Виявлено значну зміну параметрів елементарної ґратки, що зумовлена особливостями кристалічної структури типу $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ [7]. Так, для складу $\text{Ce}_5\text{B}_{1,9}\text{C}_{5,9}$ об'єм елементарної комірки становить $842,66(2) \text{ \AA}^3$, а для $\text{Ce}_5\text{B}_{2,4}\text{C}_{6,6} - 879,70(3) \text{ \AA}^3$. Кристалічна структура цього типу утворена двовимірними квадратними сітками РЗМ, які утворюють октаедри та квадратні антипризми, відповідно заповнені атомами Карбону та невпорядкованими $[\text{C}-\text{B}/\text{C}-\text{B}/\text{C}-\text{C}]$ групами. Віддалі $\text{C}-\text{B}/\text{C}$ становлять $1,32 \text{ \AA}$ і свідчать про утворення подвійних зв'язків та заряду групи $[\text{C}=\text{B}-\text{C}=\text{C}]^{7-}$. Концентрація Бору в області гомогенності сполуки $\text{Ce}_5(\text{BC})_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$) змінюється у вузькому інтервалі від 15(1) до 17(1) ат. % і підтверджує проведені раніше нами дослідження кристалічної структури методом нейтронної дифракції, згідно яких BC_3 групи зі зменшенням вмісту Бору чіпстково заповнюють порожнечі кристалічної ґратки, а компенсація заряду аніонної частини сполуки проходить унаслідок додаткового заповнення позицій $4c$ атомами Карбону. У системах $\text{La}-\text{B}-\text{C}$ та $\text{Pr}-\text{B}-\text{C}$ [7, 8] вміст Бору у сполуках цього структурного типу змінюється у дещо більших межах, ніж для $\text{Ce}_5(\text{BC})_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$).

Таблиця 2

Зміна параметрів ґратки твердого розчину $\text{Ce}_5(\text{B,C})_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$)				
Склад зразка	Параметри ґратки, $a, c, \text{ \AA}$	c/a	$V (\text{ \AA}^3)$	B_i , ат. %
$\text{Ce}_5\text{B}_{1,9}\text{C}_{5,9}^a$	8,421(1)	1,411	842,66(2)	15
	11,883(3)			
$\text{Ce}_5\text{B}_{2,1}\text{C}_{6,4}^b$	8,403(1)	1,470	875,3	16
	12,396(3)			
$\text{Ce}_5\text{B}_{2,4}\text{C}_{6,6}^c$	8,363(1)	1,504	879,70(3)	17
	12,578(4)			

Фазовий склад для: $^a\text{Ce}_5\text{B}_{1,9}\text{C}_{5,9} + \text{Ce}_5\text{B}_2\text{C}_5$; $^b\text{Ce}_5\text{B}_{2,1}\text{C}_{6,4} + \text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$;

$^c\text{CeB}_2\text{C}_2 + \text{Ce}_5\text{B}_{2,4}\text{C}_{6,6} + \text{CeC}_2$

За результатами фазового аналізу сполука складу $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$ [18], зокрема, знаходиться у рівновазі з фазами Ce , $\text{Ce}_5(\text{BC})_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$) та CeB_4 (рис. 1). Нами досліджено кристалічну структуру сполуки $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$ на дифрактометрі STOE IPDS II з детектором *image plate* з метою виявлення можливого відхилення від стехіометрії сполуки, як це було виявлено для ізоструктурних сполук $R_5\text{B}_4\text{C}_5$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) [23–24]. Модель структури визначено прямими методами з використанням програми SIR97 [25] та уточнено (рис. 2) в анізотропному наближенні теплових коливань для атомів Церію за допомогою програми SHELX-97 [26] у комплексі програм WinGX [27]. Деталі знімання, координати та теплові параметри атомів наведені у табл. 3, 4.

Сполука $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$ кристалізується у власному структурному типі [18]. Її структура складається з тривимірного каркаса, сформованого атомами Церію, в якому існують чотири типи порожнин (рис. 2, б, в, г, д). Менші порожнини мають форму октаедрів з атомів R , розташованих уздовж осі c (рис. 2, д) та заповнені окремими атомами $\text{C}10$. Більші порожнини заповнені групами BC_2 , B_3C_3 , B_4C_4 . При уточненні складу сполуки відхилення від стехіометрії не виявлено, що добре узгоджується із виміряними нами пікнометром АссіРус 1330 значеннями густини: $\rho = 6,05(3) \text{ г/см}^3$, а $\rho_{\text{calc}} = 5,98 \text{ г/см}^3$ (табл. 2, [24]), та пов'язане із наявністю у

сполучі незначної кількості йонів Ce^{4+} , унаслідок чого можливе збільшення аніонної частини сполуки. Атоми Бору у Бор-Карбонових групах пов'язані з двома атомами Карбону і часто знаходяться в деформованому кубі з атомів металів, тоді як атоми Карбону розміщені в октаедрах $[R_4B_2]$ чи $[R_5B]$. Окремі атоми Карбону знаходяться в октаедрах з атомів R . Найкоротші міжатомні віддалі: $\delta_{Ce2-Ce6} = 3,541(2)$; $\delta_{Ce1-C7} = 2,48(1)$; $\delta_{Ce10-B6} = 2,73(2)$; $\delta_{B1-C2} = 1,48$; $\delta_{B1-B4} = 1,62(5)\text{\AA}$.

Таблиця 3

Кристалографічні характеристики, деталі знімання та уточнення структури сполуки $Ce_5B_4C_5$

Формула	$Ce_5B_4C_5$
Просторова група	$Pna2_1$
Символ Пірсона, Z	$oP112, 8$
Параметри комірки	
$a, \text{\AA}$	24,536(1)
$b, \text{\AA}$	8,5041(4)
$c, \text{\AA}$	8,5458(6)
Об'єм елементарної комірки, \AA^3	1783,1(1)
Обчислена густина, г/см^3	5,989
Коефіцієнт адсорбції, см^{-1}	24,938
Розмір кристала / мм^3	0,15x0,11x0,07
Випромінювання і довжина хвилі, \AA	Mo-K $_{\alpha}$, 0,71073
Дифрактометр	STOE IPDS II
Кількість уточнюваних параметрів	255
Уточнення	F^2
$2\theta_{\text{max}}$ та $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	71,0; 0,714
h, k, l	$-35 \leq h \leq 34$ $-12 \leq k \leq 10$ $-12 \leq l \leq 12$
Загальна кількість відбиттів	16141
Кількість незалежних відбиттів	5187 ($R_{\text{int}} = 0,071$)
Кількість відбиттів з $I_0 \geq 2\sigma(I_0)$	4319 ($R_{\sigma} = 0,055$)
Фактор розбіжності R_1 (R_1 всі відбиття) ^a	0,0535 (0,066)
wR_2 (wR_2 всі відбиття) ^b	0,120 (0,124)
S по F^2 :	1,12
$\Delta\rho_{\text{max}}$ та $\Delta\rho_{\text{min}}$ ($e \text{\AA}^{-3}$)	-2,21; +3,62
Програми	SHELXL, WinGX

^a $R_1(F) = [\sum(|F_o| - |F_c|)] / \sum|F_o|$

^b $wR_2(F^2) = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $[w^{-1} = \sigma^2(F_o)^2 + (0,0403)^2 + 63,25P]$, де $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Розраховані у [24] ефективні магнітні моменти для атомів $R = Ce-Nd$ у сполуках ряду $R_5B_4C_5$ свідчать про їхній ступінь окиснення +3. Отже, з урахуванням ступеня окиснення Церію, Бор-Карбонових груп та ізованих атомів Карбону, розрахованих у роботі [29], склад сполуки $Ce_5B_4C_5$ можна ідеалізовано описати ізоелектронною формулою $(Ce^{3+})_{40}(C^4)_4(BC_2^7)_4(B_3C_3^7)_4(B_4C_4^8)_4$ 16e⁻. Проведені дослідження фізичних властивостей підтвердили її металічні властивості [24].

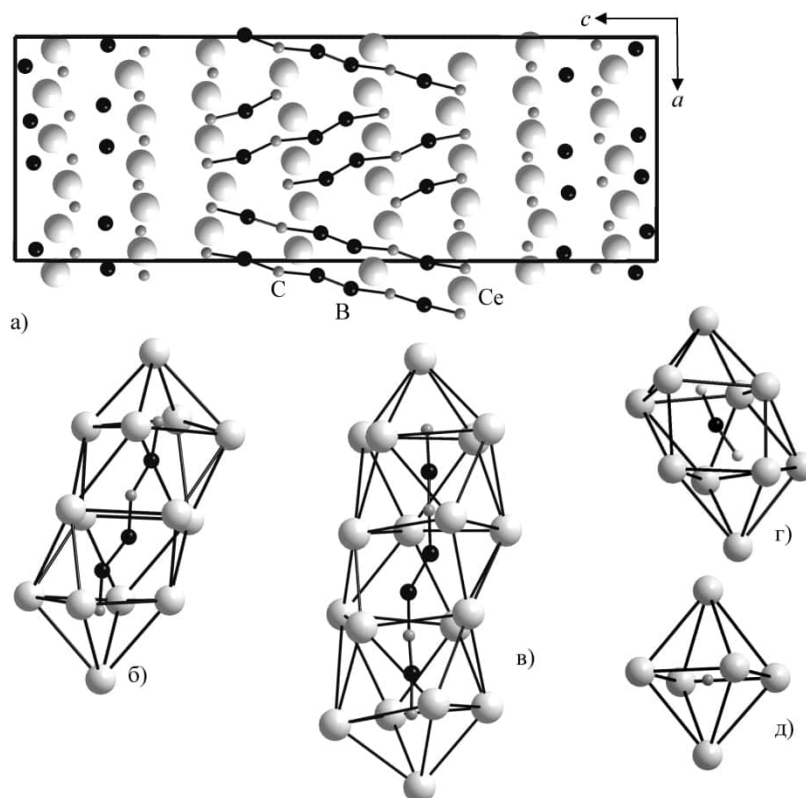


Рис. 2. Проекція кристалічної структури сполуки $Ce_5B_4C_5$ на площину xz (а) та оточення з атомів Церію Бор-Карбоних груп V_3C_3 (б) та V_4C_4 (в), VC_2 (г) і атомів Карбону (д).

Таблиця 4

Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі $Ce_5B_4C_5$

Атом	x	y	z	U_{iso}
Ce1	0,80386(4)	0,43345(14)	-0,00124(13)	0,0179(2)
Ce2	0,80276(4)	0,04269(15)	0,79239(12)	0,0175(2)
Ce3	0,79894(4)	0,23969(14)	0,40677(13)	0,0184(2)
Ce4	0,82039(4)	0,83340(13)	0,19926(15)	0,0202(2)
Ce5	0,80285(4)	0,63478(14)	0,59937(13)	0,0200(2)
Ce6	0,56229(4)	0,44868(13)	0,40562(12)	0,0168(2)
C7	0,55852(4)	0,04703(14)	0,59415(13)	0,0170(2)
Ce8	0,58077(4)	0,84112(14)	0,19903(15)	0,0195(2)
Ce9	0,54936(5)	0,24696(15)	0,98809(13)	0,0194(2)
Ce10	0,56605(4)	0,64296(13)	0,78911(12)	0,0167(2)
C1	0,4065(8)	0,465(2)	0,593(3)	0,024(4)
C2	0,4123(9)	0,045(3)	0,382(3)	0,024(4)

Закінчення таблиці 4

Атом	x	y	z	U_{iso}
C3	0,2019(8)	0,465(3)	0,801(3)	0,025(4)
C4	0,3016(9)	0,363(2)	0,110(2)	0,023(4)
C5	0,0850(7)	0,353(2)	0,304(2)	0,014(3)
C6	0,4092(12)	0,256(3)	0,994(3)	0,033(5)
C7	0,2028(7)	0,065(3)	1,003(3)	0,022(4)
C8	0,1974(7)	0,265(3)	0,400(2)	0,018(3)
C9	0,0745(6)	0,159(2)	0,700(2)	0,016(3)
C10	0,3064(8)	0,161(3)	0,699(3)	0,026(4)
B1	0,5277(8)	0,937(2)	0,8902(19)	0,005(4)
B2	0,1426(8)	0,036(2)	0,013(3)	0,009(4)
B3	0,9683(9)	0,048(2)	0,598(3)	0,012(4)
B4	0,0231(8)	0,369(3)	0,290(3)	0,010(4)
B5	0,1430(9)	0,485(3)	0,828(3)	0,021(4)
B6	0,3597(10)	0,333(4)	0,053(3)	0,030(5)
B7	0,1373(10)	0,309(3)	0,369(3)	0,023(4)
B8	0,5150(7)	0,366(2)	0,688(3)	0,018(4)

Висновки

На основі аналізу мікроструктур та результатів рентгенівської спектроскопії і рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Се–В–С при 1270 К, та для області вище 60 ат. % Се – при 970 К. При досліджених температурах і використаній методиці отримання зразків в системі Се–В–С ідентифіковано 9 тернарних сполук, для 7 з яких було досліджено кристалічну структуру. Усі тернарні сполуки утворюються в області 14–42 ат. % Се. Уперше виявлено дві нові сполуки $\sim\text{Ce}_4\text{V}_3\text{C}_{13}$ та $\sim\text{Ce}_7\text{V}_9\text{C}_{34}$, які утворюються з найбільшим вмістом Карбону серед відомих борокарбідів РЗМ. Вперше визначено область гомогенності для фази зі структурним типом $\text{La}_5\text{V}_2\text{C}_6$, яка описується формулою: $\text{Ce}_5(\text{VC})_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$) і супроводжується зміною об'єму кристалічної ґратки від $842,66(2) \text{ \AA}^3$ до $879,70(3) \text{ \AA}^3$. Кристалічну структуру сполуки $\text{Ce}_5\text{V}_4\text{C}_5$ вивчено методом монокрystalу і, при цьому, не виявлено відхилення від стехіометрії.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Bauer J., Halet J.-F., Saillard J.-Y.* Rare earth metal borocarbides: examples of coordination compounds in solid-state chemistry // *Coordination Chem. Rev.* – 1998. – Vol. 178–180. – P. 723–753.
2. *Ohojama K., Kaneko K., Indoh K., Yamauchi H., Tobo A., Onodera H., Yamaguchi Y.* Systematic Study on Crystal Structures in Tetragonal RB_2C_2 (R =Rare Earth) Compounds // *J. Phys. Soc. Japan.* – 2001. – Vol. 70. – P. 3291–3295.
3. *Бабіжецький В., Бабіжецька М., Котур Б., Сімон А.* Борокарбіди рідкісноземельних металів з плоскими бор-вуглецевими сітками: кристалічна структура DyV_2C // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2011. – Вип. 52. – С. 54–61.
4. *Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A.* Crystal structure of terbium borocarbide $\text{Tb}_2\text{V}_2\text{C}_3$ // *Z. Naturforsch.* – 2008. – Vol. 63b. – P. 929–933.

5. Shi Y., Leithe-Jasper A., Tanaka T. New ternary compounds $\text{Sc}_3\text{B}_{0.75}\text{C}_3$, $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$, $\text{ScB}_{1.5}\text{C}_{1.60}$ and subsolidus phase relations in the Sc–B–C system at 1700°C // *J. Solid State Chem.* – 1999, – Vol. 148. – P. 250–259.
6. Bauer J., Nowotny H. Der Dreistoff Yttrium-Bor-Kohlenstoff // *Monatsh. Chem.* – 1971. – Vol. 102. – P. 1129–1145.
7. Babizhetskyy V., Simon A., Bauer J. Interaction of lanthanum with boron and carbon: phase diagram and structural chemistry // *Monatsh. Chem.* – 2014. – Vol. 145. – P. 869–876.
8. Babizhetskyy V., Simon A., Halet J.-F. Investigations in the ternary praseodymium-boron-carbon system: solid-state phase diagram and structural chemistry // *Solid State Sci.* – 2015. – Vol. 47. – P. 73–77.
9. Schwetz K. A., Hoerle M., Bauer J. Contribution to the system Europium-Boron-Carbon // *Ceramurgia Intl.* – 1979. – Vol. 5. – P. 105–109.
10. Ruiz D., Garland M. T., Saillard J.-Y., Halet J.-F., Bohn M., Bauer J. Electron probe microanalysis in the ternary Gd–B–C system // *Solid State Sci.* – 2002, – Vol. 4. – P. 1173–1178.
11. Bauer J., Venneguès P., Vergneau J. L. The ternary system Holmium–Boron–Carbon; isothermal section at 1500°C // *J. Less-Common Met.* – 1985. – Vol. 110. – P. 295–298.
12. Stoe WinXPOW (Version 2.1). Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2004.
13. Akselrud L., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* – 2014. – Vol. 47. – P. 803–805.
14. Двойные и тройные системы содержащие бор / Кузьма Ю. Б., Чабан Н. Ф. – Москва: Металлургия. 1990. – 320 с.
15. Карбиды редкоземельных металлов: диаграммы состояния систем РЗМ–С / Еременко В. Н., Великанова Т. Я., Гордийчук О. В. – Киев: Наукова думка. 1993. – 160 с.
16. Babizhetskyy V., Hiebl K., Simon A. Single crystal investigation and physical properties of the binary compound CeB_4 // *Z. Naturforsch.* – 2007. – Vol. 62b. – P. 896–900.
17. Rogl P. F., Vrestal J., Tanaka T., Takenouchi S. The B-rich side of the B–C phase diagram // *CALPHAD* – 2014. – Vol. 44. – P. 3–9.
18. Gougeon P., Halet J.-F., Ansel D., Bauer J. Crystal structure of pentacerium tetraboride pentacarbide $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$ // *Z. Kristallogr.* – 1996. – Vol. NCS 211. – P. 822.
19. Babizhetskyy V., Hiebl K., Mattausch Hj., Simon A. Crystal chemistry and physical properties of the ternary compounds REBC (RE – Ce, Pr, Nd) // *Solid State Sci.* – 2009. – Vol. 11. – P. 501–506.
20. Babizhetskyy V., Hiebl K., Kremer R. K., Mattausch Hj., Simon A. Crystal chemistry and physical properties of the ternary compounds $\text{R}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ (R = La, Ce, Pr, Nd) // *Solid State Sci.* – 2007. – Vol. 9. – P. 1126–1134.
21. Onimaru T., Onodera H., Ohoyama K., Yamauchi H., Ohashi M., Yamaguchi Y. Crystal structure of tetragonal CeB_2C_2 // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1999. – Vol. 60. – P. 1435–1438.
22. Bauer J., Ansel D., Bonhomme F., Gosselin P. Cerium diborodecarbide: a new ternary rare-earth borocarbide with the trigonal ThB_2C structure // *J. Less-Common Met.* – 1990. – Vol. 157. – P. 109–120.
23. Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A. Crystal structure of lanthanum borocarbide, $\text{La}_5\text{B}_4\text{C}_{5-x}$ ($x = 0.15$) // *Z. Kristallogr.* – 2003. – Vol. 218. – P. 417–418.
24. Babizhetskyy V., Hiebl K., Mattausch Hj., Simon A. Crystal chemistry and physical properties of the ternary compounds $\text{RE}_5\text{B}_4\text{C}_5$ (RE – Ce, Pr, Nd) // *J. Phys. Chem. Sol.* – 2009. – Vol. 70. – P. 561–566.
25. Altomare A., Burla M. C., Camalli M. et al. SIR97: a new program for solving and refining crystal structures // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – Vol. 32. – P. 115–119.
26. Sheldrick M. G. SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, – 1997.

27. *Farrugia L. J.* WinGX suite for small molecule single-crystal crystallography // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – Vol. 32. – P. 837–838.
28. Boron carbon “Ligands” stabilized in rare earth metal solid state compounds: a theoretical approach // *Halet J.-F.* in: *Contemporary Boron Chemistry*, M.G.Davidson, A. K. Hugues, T. B. Marder, K. Wade (Eds.), Royal Society of Chemistry, Cambridge. – 2000. – P. 514–521.
29. *Bauer J., Boucek G., Frapper G., Halet J.-F., Saillard J. -I., Zouhoune B.* Small boron-carbon chains stabilized in rare earth metallic frameworks: a bonding analysis // *J. Solid State Chem.* – 1997. – Vol. 133. – P. 190–194.

SUMMARY

Volodymyr BABIZHETSKYY, Mykola HEMBARA, Volodymyr LEVYTSKYY

PHASE EQUILIBRIA IN CE–B–C SYSTEM AT 1270 K AND 970 K

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: v.babizhetskyy@googlemail.com*

The solid-state phase equilibria in the Ce–B–C system were investigated using X-ray diffraction, metallography and microprobe analysis. The region up to 60 at. % Ce was studied at 1270 K, whereas the Ce-rich corner, due to the generally lower melting points, was investigated at 970 K. Nine ternary compounds have been detected. The existence of CeB₂C₂, Ce₅B₂C₅, Ce₅B₄C₅, Ce₅B₂C₆, CeBC, CeB₂C and Ce₁₀B₉C₁₂ was confirmed. Two new ternary compounds ~Ce₄B₃C₁₃ and ~Ce₇B₉C₃₄ have been found. The phase Ce₅B₂C₆ has a broad homogeneity range, described by the formula: Ce₅(BC)_x (7.8 ≤ x ≤ 9.0). The orthorhombic phase Ce₅B₄C₅ was determined from X-ray single crystal data: space group *Pna*2₁, Z = 8, a = 24.536(1), b = 8.5041(4), c = 8.5458(6) Å, R₁ = 0.053 (wR₂ = 0.12) for 4319 reflections with I₀ > 2σ(I₀).

Keywords: borocarbide, crystal structure, ternary phase diagram.

Стаття надійшла 17.06.2016.
Після доопрацювання 29.06.2016
Прийнята до друку 16.07.2016.

УДК 543.383+543.054+ 66.061

*Галина МІДЯНА¹, Ірина САХНЮК², Олена ПАЛЬЧИКОВА², Роман МАКІТРА¹,
Степан МІДЯНИЙ³*

ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕКСТРАКТИВНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ ДЕЯКИХ ГАЛОГЕНОВОДНІВ ВІД ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕКСТРАГЕНТІВ

¹*Відділення фізико-хімії горючих копалин,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна,
e-mail: gmidyana@gmail.com*

²*Інститут геології та геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, Львів 79053, Україна*

³*Львівський національний університет ветеринарної медицини і біотехнологій ім.
С.З.Гжицького, вул. Пекарська, 50, Львів 79010, Україна*

Вивчено вплив фізико-хімічних характеристик розчинників на коефіцієнти розподілу хлороорганічних сполук (дихлоретану, хлорпропану, 1-хлор-2,3-епоксипропану, тетра-хлоретану і трихлоретилену) між органічною фазою і водою для ряду екстрагентів. Максимальне значення коефіцієнту розподілу спостерігається для ароматичних сполук, а найбільший внесок в його величину надає неспецифічна сольватація молекул за рахунок поляризації екстрагенту.

Ключові слова: рівняння Коппеля–Пальма, багатопараметрові рівняння, розчинники, хлороорганічні сполуки.

Галогенпохідні аліфатичних вуглеводнів мають яскраво виражену фізіологічну, в т.ч. наркотичну дію. В той же час їм властива і чітко виражена токсичність. Відзначено пригнічуючу дію хлороформу і дихлоретану на серце, пошкодження під дією тетрахлорметану і дихлоретану печінки, нирок, центральної нервової системи і інше. Для більшості галогеналканів характерна також і антигельмінтна дія [1]. Це привело до заміни їх як анестетиків або холодоагентів (хлорметану) більш безпечними речовинами.

Гранично допустимі концентрації цих сполук у воді достатньо низькі – тетрахлорметану – 0,006, 1-хлор-2,3-епоксипропану (епіхлоргідрину) – 0,01, дихлоретану – 0,02, хлороформу – 0,06 мг/л [2, 3]. Всі вони відносяться до другого класу небезпеки [2, 3]. Водночас деякі із них (особливо тетрахлорметан і дихлоретан) продовжують використовуватися в якості розчинників жирів, лаків і ін. Внаслідок цього можливе забруднення ними як стічних, так і ґрунтових вод, що, не дивлячись на тільки незначну розчинність у воді (CH_2Cl_2 – 2,2; CHCl_3 – 0,82; CCl_4 – 0,097; дихлоретан – 0,9 г/100 мл), може привести до сильних отруєнь живих організмів.

Багаточисельні галогенорганічні сполуки утворюються також при знезаражуванні питтєвої води хлоруванням [4, 5].

Тому важливим є визначення ступеня забруднення води галогенвуглеводнями. Безсумнівно, найзручнішим методом для цього визначення є газорідинна хроматографія [6]. Проте, враховуючи тільки невелику кількість добавок (максимум 0,1 – 1 %), а також неможливість використання більшості хроматографічних фаз для роботи з водними розчинами доцільно буде попередньо концентрувати розчинені у воді галогенувуглеводні шляхом екстракції їх у водонерозчинну органічну фазу. Виникає питання як підбору найпридатніших екстрагентів, так і природи впливу їх фізико-хімічних властивостей на коефіцієнт розподілу K . З цією метою нами розглянуті дані роботи [7] по розподілу деяких нищих галогенвуглеводнів між органічними розчинниками і водою. Максимальне число екстрагентів – 23 – досліджено для дихлоретану (табл. 1). Як видно, максимальне значення K спостерігається для ароматичних сполук, особливо бензолу – в декілька разів вище, ніж для парафінових вуглеводнів або вищих спиртів. Проте відкритим залишається питання, як впливають на величину K фізико-хімічні характеристики самих екстрагентів. В процесі проникнення молекул екстрагентованої речовини в екстрагент реалізуються різного типу сольватаційні взаємодії, і, як раніше показано [8], їх сумарний ефект можна кількісно описати на основі принципу лінійності вільних енергій за допомогою багатопараметрових рівнянь. Тому приведені значення K були нами узагальнені рекомендаціями в [8] шестипараметровим рівнянням:

$$\lg K = a_0 + a_1 (n^2 - 1)/(n^2 + 2) + a_2 (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_m, \quad (1)$$

в якому поляризованість $f(n^2)$ і полярність $f(\epsilon)$ розчинників визначають їх здатність до неспецифічної сольватації субстрату, основність B і електрофільність E_T відповідно здатність до специфічної (кисотно-основної) взаємодії, квадрат параметра розчинності Гільдебранда δ пропорційний енергії когезії екстрагентів з мольним об'ємом V_m .

Узагальнення значень K для всіх 23 екстрагентів приводить до виразу з незадовільно низьким коефіцієнтом множинної кореляції $R = 0,8714$. Найбільше відхиляються дані для диізопропілового ефіру, що зрозуміло, враховуючи його значну розчинність у воді. Виключення, згідно [8], найбільш неузгоджених даних для нього, а також аніліну і дибутилфталату дозволяє одержати шестипараметрове рівняння з $R = 0,9798$, яке адекватно описує зв'язок між K для відповідних екстрагентів і їх характеристиками

$$\begin{aligned} \lg K = & -0,5930 + (10,0045 \pm 0,9305) f(n^2) - (1,2853 \pm 0,3866) f(\epsilon) + \\ & + (0,0009 \pm 0,0002) B - (0,0107 \pm 0,0058) E_T + (0,0012 \pm 0,0004) \delta^2 - \\ & - (0,0021 \pm 0,0003) V_m, \end{aligned} \quad (2)$$

$R 0,9798; S \pm 0,0602$

Для визначення значимостей впливу окремих факторів (членів рівняння) на $\lg K$ проведено почергове їх виключення. Таким чином, встановлено незначимість впливу на процес екстракції факторів електрофільної сольватації і енергії когезії. Тому адекватний також вираз:

$$\begin{aligned} \lg K = & -0,8785 + (11,0700 \pm 0,9885) f(n^2) - (1,2835 \pm 0,2691) f(\epsilon) + \\ & + (0,0009 \pm 0,0002) B - (0,0021 \pm 0,0004) V_m \end{aligned} \quad (3)$$

$R 0,9714; S \pm 0,0715.$

Таблиця 1

№ з/п	Екстрагент	K	lg K		Δ lgK
			Експеримент	Розрахунок	
1	<i>n</i> -Гептан	18,75	1,2730	1,1774	-0,0956
2	<i>n</i> -Декан	15,47	1,1895	1,2078	0,0183
3	Гексадекан	13,02	1,1146	1,1214	0,0067
4	Бензол	93,17	1,9693	1,9274	-0,0418
5	<i>o</i> -Ксилол	75,04	1,8753	1,8880	0,0127
6	<i>m</i> -Ксилол	81,05	1,9088	1,8598	-0,0490
7	Етилбензол	69,02	1,8390	1,8262	-0,0128
8	2-фенілпропан	53,33	1,7270	1,7806	0,0536
9	<i>n</i> -Бутилбензол	47,62	1,6778	1,7397	0,0620
10	Циклогексан	20,47	1,3111	1,4706	0,1595
11	Трихлоретилен	62,15	1,7934	1,6757	-0,1178
12	Тетрахлорметан	46,53	1,6677	1,6933	0,0256
13	Хлорбензол	75,02	1,8752	1,8477	-0,0274
14	Дибутіловий ефір	18,05	1,2565	1,3394	0,0829
15	Диаміловий ефір	31,86	1,5032	1,3465	-0,1567
16	Бензальдегід	88,48	1,9468	1,9908	0,0440
17	<i>n</i> -Октанол	19,21	1,2835	1,3146	0,0311
18	<i>n</i> -Нонанол	20,58	1,3134	1,3132	-0,0003
19	<i>n</i> -Деканол	19,25	1,2844	1,3133	0,0288
20	Нітробензол	82,75	1,9178	1,8940	-0,0238
21	Дибутілфталат	57,65	1,7608	1,3022	-0,4586
22	Анілін	63,32	1,8015	2,4571	0,6555
23	Диізопропіловий ефір	44,06	1,6440	1,1677	-0,4763

Відносно малозначимий також вплив основності – при виключенні члена з $B R$ отриманого трипараметрового рівняння знижується лише до 0,9483.

В таблиці 1 нами приведені експериментальні і розраховані значення $\lg K$, а також їх відхилення $\Delta \lg K$. Як видно, більшість відхилень $\Delta \lg K$ входять в коридор похибок $s = \pm 0,0715$ або тільки незначно перевищують його. Зрозумілим є те, що дані для дибутилфталату, аніліну і диізопропілового ефіру виключалися із розрахунків.

Аналогічно, також дані по K розподілу ряду інших галогенпохідних можуть бути адекватно узагальнені за допомогою рівняння (1). Відповідні значення K приведені в табл. 2, а узагальнюючі повні і спрощені рівняння нижче в тексті.

Хлорпропан. Дані для 25 розчинників узагальнюються рівнянням з незадовільно низьким значенням $R = 0,8099$, проте після виключення із розгляду даних для дибутилфталату й діамілового ефіру, дані яких найбільше відхиляються, одержано вираз (4) з достатньо високим значенням R :

$$\lg K = -2,6177 + (11,1513 \pm 1,3677) f(n^2) - (3,3745 \pm 0,4439) f(\varepsilon) - (0,0047 \pm 0,0004) B + (0,1324 \pm 0,0175) E_T - (0,0039 \pm 0,0009) \delta^2 - (0,0031 \pm 0,0003) V_m \quad (4)$$

$R 0,9740; S \pm 0,0548.$

Таблиця 2

Коефіцієнти розподілу хлорпропану (I), епіхлоргідрину (II), тетрахлорметану (III) і трихлоретилену (IV) між органічними розчинниками і водою

№ з/п	Розчинник	Коефіцієнт розподілу			
		I	II	III	IV
1	Гексан	147,4	1,030	120,0	452,0
2	n-Гептан	121,9	0,598		
3	n-Октан	113,4		133,0	398,0
4	n-Нонан	95,9			
5	n-Декан	89,7	0,734	111,0	360,0
6	Гексадекан	58,5	0,590	81,0	318,0
7	Циклогексан	174,7	1,240	125,0	525,0
8	Бензол	348,5	9,940		
9	Толуол	269,4		521,0	870,0
10	Етилбензол	237,5	5,280	279,0	754,0
11	Хлорбензол	293,9	8,100	415,0	818,0
12	Бромбензол		8,440		
13	Нітробензол	180,2	10,840		
14	Амінобензол	70,4			
15	Метоксибензол (анізол)		10,810		
16	Ізопропілбензол (кумол)		6,280	195,0	661,0
17	m-Ксилол	259,9	5,280		
18	o-Ксилол	239,5	6,370		
19	p-Ксилол	258,6	5,530	343,0	898,0
20	Тетрахлорметан	278,4			1017,0
21	Трихлоретилен	338,6			
22	n-Октанол	85,2	2,180	135,0	340,0
23	n-Нонанол	80,4	1,510		
24	n-Деканол	80,7	1,590		
25	Діаміловий ефір	144,7			
26	Бензальдегід	134,7			
27	n-Бутилацетат	253,5	10,640	202,0	
28	Дибутилфталат	119,3	6,670	242,0	
29	Декалін (суміш)		0,999		

Після виключення відносно малозначимого параметру густини енергії когезії δ^2 було отримано також адекватне рівняння (5), достатньо точно узагальнює приведені в табл. 2 величини K :

$$\begin{aligned} \lg K = & -0,4863 + (5,9648 \pm 0,9606) f(n^2) - (2,5801 \pm 0,5572) f(\varepsilon) - \\ & - (0,0034 \pm 0,0004) B + (0,0664 \pm 0,0126) E_T - (0,0026 \pm 0,0003) V_m, \quad (5) \\ & R 0,9505; S \pm 0,0752. \end{aligned}$$

1-Хлор-2,3-епоксипропан (епіхлоргідрин). Для 21 розчинника одержано вираз з $R = 0,9199$, а після виключення даних для бензолу і бутилацетату адекватний вираз (6):

$$\begin{aligned} \lg K = & -4,2515 + (21,5727 \pm 2,4501) f(n^2) + (4,0049 \pm 1,3973) f(\varepsilon) - (0,0017 \pm \\ & 0,0011) B + (0,0312 \pm 0,0324) E_T - (0,0099 \pm 0,0019) \delta^2 - (0,0024 \pm 0,0006) V_m, \quad (6) \\ & R 0,9687; S \pm 0,112. \end{aligned}$$

Після виключення малозначимих параметрів основності і полярності одержали рівняння (7):

$$\begin{aligned} \lg K = & -6,1753 + (23,0823 \pm 2,8343) f(n^2) + (0,0871 \pm 0,0206) E_T - \\ & - (0,0077 \pm 0,0020) \delta^2 - (0,0022 \pm 0,0007) V_m, \quad (7) \\ & R 0,9536; S \pm 0,2608. \end{aligned}$$

Для двох інших галогеноводнів також були одержані задовільні узагальнення, незважаючи на те, що для них експериментальні значення K визначені для меншого числа екстрагентів.

Тетрахлорметан. Для 13 екстрагентів $R = 0,9148$ і після виключення даних для кумолу:

$$\begin{aligned} \lg K = & -1,5762 + (15,7638 \pm 2,3935) f(n^2) + (0,3454 \pm 0,7510) f(\varepsilon) + \\ & + (0,0008 \pm 0,0007) B + (0,0637 \pm 0,0310) E_T - (0,0078 \pm 0,0020) \delta^2 - \\ & - (0,0019 \pm 0,0004) V_m, \quad (8) \\ & R 0,9685; S \pm 0,0638. \end{aligned}$$

Після виключення малозначимих параметрів основності B і полярності ε одержали рівняння (9):

$$\begin{aligned} \lg K = & -2,0116 + (15,9575 \pm 2,1591) f(n^2) + (0,0826 \pm 0,0188) E_T - \\ & - (0,0081 \pm 0,0019) \delta^2 - (0,0021 \pm 0,0003) V_m, \quad (9) \\ & R 0,9651; S \pm 0,0671. \end{aligned}$$

Трихлоретилен. Для 12 екстрагентів дані узагальнюються шестипараметровим рівнянням:

$$\begin{aligned} \lg K = & 0,4815 + (5,7923 \pm 1,7424) f(n^2) - (2,5275 \pm 1,3906) f(\varepsilon) - \\ & - (0,0019 \pm 0,0015) B + (0,0443 \pm 0,0418) E_T - (0,0005 \pm 0,0012) \delta^2 - \\ & - (0,0017 \pm 0,0003) V_m, \quad (10) \\ & R 0,9708; S \pm 0,0440. \end{aligned}$$

Після виключення членів, які незначно впливають на процес екстракції (фактори електрофільної сольватації E_T , основності B і енергії когезії δ^2) одержуємо рівняння (11):

$$\begin{aligned} \lg K = & 1,8373 + (5,0886 \pm 0,6883) f(n^2) - (0,7782 \pm 0,2058) f(\varepsilon) - \\ & - (0,0018 \pm 0,0003) V_m, \quad (11) \\ & R 0,9644; S \pm 0,0485. \end{aligned}$$

При розгляді одержаних рівнянь, як повних, так і спрощених, нами відзначено їх однотипність. Для всіх п'яти сполук визначаючою і сприяючою їх концентруванню органічною фазою є здатність екстрагентів до неспецифічної сольватації, яка визначається їх поляризованістю, що, ймовірно, обумовлено підвищеною поляризованістю зв'язку C – Cl галогеновуглеводнів. В той же час із збільшенням мольного об'єму екстрагентів зменшується їх екстрагуюча здатність (знак “мінус” при члені з V_m). В більшості випадків сприяє екстракції галогеновуглеводнів і здатність екстрагентів до специфічної електрофільної сольватації. Ефект їх основності протилежний – за виключенням дихлоретану. Таким чином, узагальнення значень коефіцієнтів розподілу галогеноводнів між органічними розчинниками і водою на основі принципу лінійності вільних енергій дозволяє отримати не тільки узагальнююче рівняння, але і зробити відповідні висновки щодо хімізму взаємодії компонентів.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Солдатенков А. Т., Колядина Н. М., Шендрік І.В.* Основы органической химии лекарственных веществ. – М.: Химия, 2001. –192 с.
2. ДСанПіН 2.2.7-029-99 “Санітарні правила й норми охорони поверхневих вод від забруднення” Затверджено 01.07.1999. – № 29. – Київ. – 1999 – 39 с.
3. ДСанПіН “Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною” (ДСанПіН 2.2.4-171-10) / Наказ МОЗ України № 400 від 12.05.2010 р. – Київ, 2010. – 48 с.
4. *Гончарук В. В., Потапченко Н. Г.* Современное состояние проблемы обеззараживания воды // Химия и технология воды. – 1998. – 20, № 2. – С. 119 – 217.
5. *Славинская Г. В.* Влияние хлорирования на качество питьевой воды // Химия и технология воды. – 1991. – 13, № 11. – С. 1013 – 1022.
6. Хроматографічний аналіз навколишнього середовища. Під. Ред. Р.Гроба. – М.: Світ, 1979. – 606 с.
7. *Війкна А. Х., Некрашевич І. А., Эсвальд Т. Р.* Закономерности распределения хлор-органических соединений между органическими растворителями и водой // Труды Таллинского политехнического института. – 1986. – № 594. – С. 85 – 96.
8. *Makitra R. G., Turovsky A. A., Zaikov E. E.* Correlation analysis in chemistry of solutions. – VSP. Utrecht. Boston, – 2004. – 319 p.

SUMMARY

Galyna MIDYANA¹, Iryna SAKHNYUK², Olena PAL'CHIKOVA², **Roman MAKITRA**¹,
Stepan MIDYANYI³

THE DEPENDENCE OF THE EXTRACTIVE CONCENTRATION OF SOME HALOALKANES FROM THE PROPERTIES OF EXTRAGENTS

¹L.M. Lytvynenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry,
National Academy of Sciences of Ukraine, Naukova Str., 3a, 79053 Lviv, Ukraine,
e-mail: gmidyana@gmail.com

²Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals
of National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine

³*National Stepan Gzhytsky University of Veterinary Medicine and Biotechnology, Lviv, Ukraine*

The influence of physico-chemical characteristics of solvents on the distribution coefficient of organochlorine compounds (dichloroethane, chloropropane, 1-chloro-2,3-epoxypropane, carbon tetrachloride and trichlorethylene) between the organic phase and water for several extractants. The maximum value of the distribution coefficient observed for aromatic compounds, and the largest contribution to its size makes nonspecific solvation molecules due to polarization of the extractant.

Keywords: equalization is Koppel – Palm, multivariate equitation, solvents, organochlorine compounds.

Стаття надійшла 30.04.2016.
Після доопрацювання 14.07.2016.
Прийнята до друку 16.07.2016.

УДК 544.72.023.2:678.742.2+678.746.52:547.551.1

Юлія СТЕЦІВ¹, Христина ДЕМКО¹, Михайло ЯЦИШИН¹, Наталія ПАНДЯК²

КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ ТА ДЕДОПУВАННЯ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ НА ПОЛІМЕРНИХ ПІДКЛАДКАХ-МАТРИЦЯХ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 105, 79057, м. Львів, Україна

За допомогою ультрафіолетової спектроскопії досліджено кінетику осадження поліаніліну на поліетиленові та поліетилентерефталатні підкладки-матриці *in situ* в процесі окиснення аніліну амоній пероксодисульфатом у водних розчинах цитратної кислоти. За результатами дослідження встановлено, що кінетичні криві формування плівок поліаніліну на гідрофобній (поліетилен) та гідрофільній (поліетилентерефталат) полімерних підкладках-матрицях мають S-подібний характер. Реакція окиснення аніліну є автокаталітичною. Показано, що природа поверхні підкладки-матриці впливає на кінетику формування і товщину плівок поліаніліну, а також структуру макромолекул поліаніліну. Дослідженням кінетики дедопування поліаніліну в його плівках на поверхні підкладок матриць встановлено, що цей процес протікає надзвичайно швидко, вказуючи на наноструктурованість поліаніліну в його плівках на підкладках. Завдяки взаємодії підкладка – анілін – цитратна кислота – поліанілін формуються агрегати макромолекул, головню, нанofібрильної морфології з вертикальним щіткоподібним впорядкуванням. Для дослідження отриманих зразків використали ультра фіолетову-видиму спектроскопію та скануючу електронну мікроскопію з рентгенівським мікроаналізом.

Ключові слова: поліанілін, поліетилен, поліетилентерефталат, плівки, структура, кінетика формування, кінетика дедопування, морфологія.

1. Вступ

Поліанілін (ПАН) є одним з важливих і перспективних представників електропровідних полімерів (ЕПП) завдяки його унікальним властивостям, таким як окисно-відновні перетворення, висока питома електропровідність, екологічна стабільність, а також низька вартість вихідних речовин і простота синтезу [1]. Однак, ПАН володіє поганими механічними характеристиками, що практично унеможливорює створення тонких еластичних плівок. Для усунення цього недоліку плівки ПАН формують на різнорозмірних підкладках-матрицях неелектропровідних полімерів різної природи [2, 3]. Досить часто як підкладки-матриці для нанесення плівок ПАН *in situ* використовують великорозмірні підкладки з поліетилентерефталату (ПЕТФ), поліетилену (ПЕ) і рідше ацетату целюлози (АЦл) [3]. Осадження ПАН проводять у процесі окиснення аніліну (Ан) *in situ* різними окисниками у водних

розчинах кислот за наявності підкладки-матриці. ПАН наносять на полімерні підкладки як без попередньої підготовки їхньої поверхні, так із підготовкою. Підготовку поверхні полімерних підкладок проводять як для очищення від забруднень, так і для кращої адгезії плівок ПАН до полімерних підкладок [4–8]. Така підготовка, особливо фізична чи хімічна, включає іноді досить багато різноманітних стадій [3]. Під час синтезу ПАН відбувається одночасно його осадження на підкладках-матрицях і в розчині. Для зміщення процесу осадження з об'єму розчину на поверхню підкладок досить важливим є розуміння механізму формування плівок ПАН на різних підкладках [1]. Для цього важливе значення мають кінетичні дослідження формування плівок ПАН на підкладках різної природи. Однак, по цій проблемі немає системних досліджень. Знання кінетики осадження плівок ПАН на різних поверхнях відкриває можливості регулювання товщини і морфології утворених шарів ПАН. Ці знання є фундаментальними і дуже важливими з огляду формування структурованих плівок ПАН, які б створювали можливості для швидких окисно-відновних перетворень ПАН, що є важливим при конструюванні різного роду сенсорів. Автори [9] показали, що варіювати товщину плівки ПАН можна шляхом зміни концентрації аніліну і часу витримання підкладки-матриці в реакційному розчині. Для дослідження процесу росту плівки ПАН автори [10–12] проаналізували кінетику адсорбції для плівок ПАН з використанням ультрафіолетової видимої (УФ-В) спектроскопії. УФ-В спектрофотометричний метод використано для дослідження кінетики утворення ПАН в ході дисперсійної полімеризації [13, 14] та кінетичних досліджень окиснення лейкоемеральдинової основи до емеральдинової основи [15]. Фотометричним методом якісно досліджено кінетику утворення дисперсій ПАН в праці [1]. За допомогою УФ-В спектрального аналізу досліджено кінетику формування плівок ПАН на склі за допомогою визначення їхньої товщини [11, 16]. У цих роботах не запропоновано ніяких кінетичних рівнянь для опису кінетичних закономірностей перебігу формування плівок ПАН на поверхнях підкладок.

З метою встановлення загальних кінетичних закономірностей формування плівок ПАН на підкладках-матрицях нами вибрано два полімери, а саме гідрофобний – ПЕ і гідрофільний ПЕТФ. Таким чином, у цій роботі ми досліджували кінетику формування плівки ПАН на полімерних підкладках *in situ* шляхом хімічного окиснення аніліну за допомогою УФ-В спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).

2. Експеримент

Анілін (Aldrich, 99,5 %) перед використанням для хімічних синтезів ПАН переганяли при пониженому тиску 4 Торр і зберігали в атмосфері аргону при $\sim 2^{\circ}\text{C}$. Амоній пероксодисульфат (АПС) та цитратну кислоту (ЦК) – х.ч., використовували без перекристалізації. Всі розчини готували на дистильованій воді. Поліетиленовим субстратом була плівка поліетилену низкої густини марки PE-LD розміром 4×5 см з товщиною 30 мкм і густиною $0,920 \pm 0,005$ г/см³. Поліетилентерефталатним субстратом слугувала плівка розміром 4×5 см, товщиною $\sim 0,1$ мм, і густиною $0,950 \pm 0,005$ г/см³. Полімерні субстрати заздалегідь витримували у 0,05 М водному розчині Ан у 0,5 М ЦК. Для цього наважку Ан (0,465 г) розчиняли у 80 мл водного 0,5 М розчину ЦК, занурювали в цей розчин полімерні підкладки, витримували 1 год і виймали. Осадження плівок ПАН проводили наступним чином: до розчину Ан одноразово додавали розчин окисника АПС (1,875 г у 20 мл 0,5 М ЦК), перемішували, занурювали підкладки і витримували впродовж від 30 хв до 24 год за

температури 20 ± 1 °C. Після синтезу зразки двічі промивали зануренням у дистильовану воду (2×100 мл) впродовж 30 с кожний раз, сушили на повітрі та досліджували. Отримані зразки ПЕ/ПАН та ПЕТФ/ПАН були прозорими і мали насичене зелене забарвлення. Дедопування отриманих зразків здійснювали в 0,1, 0,01 і 0,001 М водних розчинах NaOH впродовж певного часу, після промивали дистильованою водою і сушили на повітрі. УФ–В спектри зразків ПЕТФ/ПАН і ПЕ/ПАН у межах 200–1 000 нм записували за допомогою спектрофотометра марки Ulab S 108UV стосовно плівок ПЕ. Морфологію та склад плівок ПАН досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора марки REMMA-102-02.

3. Результати та обговорення

3.1. УФ-В спектроскопія

На рис. 1 зображено УФ-В спектри плівок ПАН на підкладках з ПЕ та ПЕТФ, форма яких відповідає наведеній в літературі [17, 18]. Для електронного спектра ПАН властиві три характеристичні піки при ~ 330 , ~ 420 і ~ 840 нм в спектрі ПАН. Пік при 330 нм обумовлений π – π^* переходом між хіноїдним і бензенідицичними циклами ПАН. Інші два піки при 420 і 840 нм зумовлені збудженням валентних електронів до поляронної зони полярон– π^* у процесі формування ПАН у формі провідної емеральдинової солі [6]. Зміну інтенсивностей характеристичних піків, яка є пропорційною товщині шару ПАН [19, 20], нами було використано для дослідження кінетики осадження ПАН (полімеризації АН). Для цього УФ-В спектри (рис. 1, а, в) записували в різний час полімеризації (τ , хв).

Візуальні спостереження та аналіз спектрів поглинання засвідчують про відсутність зміни забарвлення як реакційного розчину, так і полімерних підкладок-матриць впродовж ~ 20 хв після змішування реагентів, що є ознакою наявності індукційного періоду. Три характеристичні піки на спектрах поглинання при ~ 320 , 420 і ~ 820 нм, які є властивими для ПАН [17, 18], стають інтенсивнішими в часі перебігу реакції окиснення АН. У спектрах поглинання простежуються деякі зміни (рис. 1 а, б), зокрема, інтенсивність піка при ~ 400 нм зростає зі збільшенням часу осадження ПАН, а також простежується червоний зсув піка від ~ 750 до ~ 800 нм (поляронний перехід у хіноїдному циклі), який вказує на збільшення довжини сполучення основного полімерного ланцюга [21]. Спостережувані зміни УФ-В спектрів відповідають зміні забарвлення розчину від безбарвного до темно-зеленого. По завершенню індукційного періоду оптичні густини зразків зростають впродовж 60 хв і набувають практично усталеного значення (рис. 1, б, в), а кінетичні криві мають S-подібний характер, що засвідчує про автокаталітичний процес окиснення АН і відповідають описаним у літературі [22]. Автокатализатором слугує пернігранілінова форма ПАН, яка є проміжним продуктом і утворюється на початку окиснення АН вже впродовж індукційного періоду [23].

Візуальні спостереження та аналіз спектрів поглинання засвідчують про відсутність зміни забарвлення як реакційного розчину, так і полімерних підкладок-матриць впродовж ~ 20 хв після змішування реагентів, що є ознакою наявності індукційного періоду. Три характеристичні піки на спектрах поглинання при ~ 320 , 420 і ~ 820 нм, які є властивими для ПАН [17, 18], стають інтенсивнішими в часі перебігу реакції окиснення АН. У спектрах поглинання простежуються деякі зміни (рис. 1 а, б), зокрема, інтенсивність піка при ~ 400 нм зростає зі збільшенням часу

осадження ПАН, а також простежується червоний зсув піка від ~ 750 до ~ 800 нм (поляронний перехід у хіноїдному циклі), який вказує на збільшення довжини сполучення основного полімерного ланцюга [21]. Спостережувані зміни УФ-В спектрів відповідають зміні забарвлення розчину від безбарвного до темно-зеленого. По завершенню індукційного періоду оптичні густини зразків зростають впродовж 60 хв і набувають практично усталеного значення (рис. 1, б, з), а кінетичні криві мають S-подібний характер, що засвідчує про автокаталітичний процес окиснення Ан і відповідають описанам у літературі [22]. Автокатализатором слугує пернігранілінова форма ПАН, яка є проміжним продуктом і утворюється на початку окиснення Ан вже впродовж індукційного періоду [23].

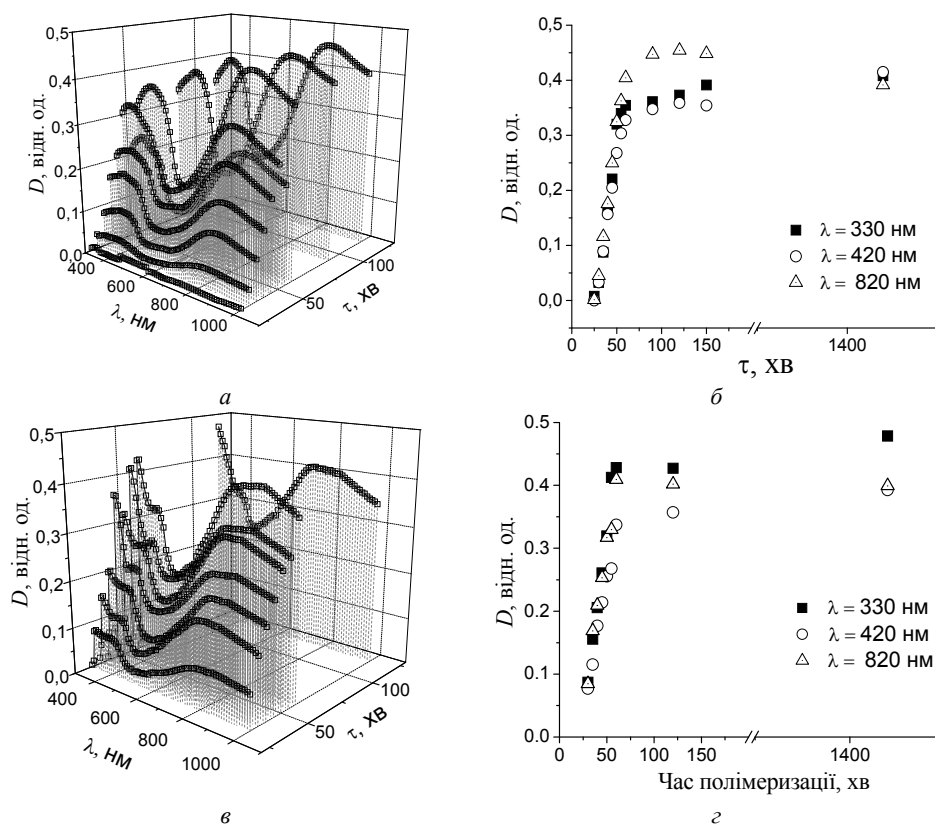


Рис. 1. УФ-В спектри зразків ПЕ/ПАН – а, ПЕТФ/ПАН – в і залежність довжин хвиль основних характеристичних піків зразків від часу полімеризації – б, з.

Вимірювання оптичного поглинання плівок ПЕ/ПАН та ПЕТФ/ПАН при довжині хвилі ~ 400 нм (D_{400}) (рис. 1) нами обрано для кореляції з товщиною плівки d_f (нм), яку розраховували за рівнянням, запропонованим в [19]:

$$D_{400} = (5,4 \pm 0,2) \times 10^{-3} \cdot d_f \quad (1)$$

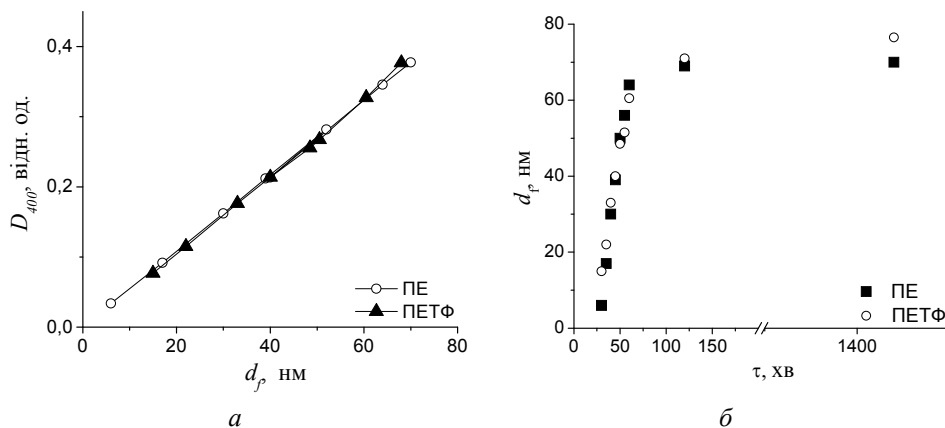


Рис. 2. Залежності: *a* – оптичної густини плівок ПАН від їхньої товщини та *б* – товщини цих плівок від часу формування на ПЕ та ПЕТФ підкладках.

Розраховані за рівнянням 1 товщини плівок ПАН у процесі формування зростають від значення ~ 7 нм на ПЕ підкладці і ~ 17 нм на ПЕТФ підкладці, і досягають максимального значення, яке становить ~ 70 нм за 120 хв перебігу реакції окиснення Ан (рис. 2, *a, б*). Неспівпадіння товщини плівок ПАН на початкових стадіях їхнього формування на поверхні підкладок як з ПЕ, так і ПЕТФ, засвідчує про вплив поверхонь підкладок-матриць на формування плівок ПАН. З часом це нівелюється, що зумовлено екрануванням поверхні ПЕТФ підкладки осажденою плівкою ПАН. Аналіз спектрів поглинання плівок ПАН, сформованих на ПЕ та ПЕТФ підкладках, показує, що спектри за формою та інтенсивностями характеристичних піків є різними (рис. 3), що засвідчує про вплив природи поверхні на структуру ПАН, зумовлену взаємодією між поверхнею підкладки та ПАН, а також внутрі молекулярними взаємодіями між макромолекулами ПАН.

Відмінність форми та інтенсивностей піка при 328 і 360 нм на ПЕ і ПЕТФ підкладках, відповідно, може означати про ослаблення внутрі ланцюгової взаємодії в макромолекулах ПАН на ПЕ підкладці стосовно подібної взаємодії макромолекул на ПЕТФ підкладці, зумовленої деяким розупорядкуванням структур макромолекул ПАН у першому випадку і кращим упорядкуванням структур макромолекул ПАН у другому випадку (рис. 3, *a і б*) [24, 25]. Натомість інтенсивності піків (плеча) при 420 нм є однаковими, що є ознакою однакового ступеня допування (s) ПАН в його плівках, що підтверджується розрахунками за співвідношенням інтенсивностей оптичних густин (D) максимумів смуг поглинання при ~ 820 і ~ 328 нм [26] за рівнянням:

$$s = D_{820}/D_{328} \quad (2)$$

Ступінь допування ПАН у його плівці на ПЕ підкладці за 60 хв формування становить $\sim 1,00 \pm 0,02$, а на ПЕТФ – $0,96 \pm 0,02$, що вказує на високодопований стан ПАН у плівках. При витримуванні плівок ПЕ/ПАН та ПЕТФ/ПАН впродовж 24 год змін форм спектрів поглинання і ступеня допування практично не відбувається.

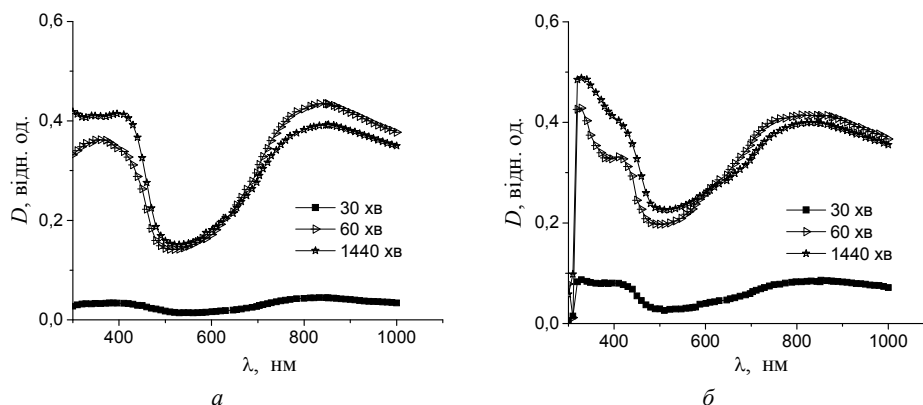


Рис. 3. УФ-В спектри зразків ПЕ/ПАН – *a* та ПЕТФ/ПАН – *б* залежно від часу їхнього формування на полімерних підкладках.

Синє зміщення смуги при 328 нм в спектрі ПЕТФ/ПАН стосовно аналогічної смуги при 360 нм в спектрі ПЕ/ПАН (рис. 3) є ознакою того, що довжина ланцюга ПАН чи зменшення довжини спряження на ПЕТФ/ПАН є нижчою стосовно ПАН у його плівці на ПЕ підкладці [27]. Синє зміщення бензеноїдної смуги в спектрі ПЕТФ/ПАН стосовно аналогічної смуги в спектрі ПЕ/ПАН (рис. 3) також є ознакою того, що між макромолекулами ПАН і поверхнею ПЕТФ існує сильна міжфазова взаємодія [28]. Збільшення часу реакції не призводить до синього зміщення характеристичної смуги при ~ 820 нм, що є ознакою нижчого ступеня окиснення полімеру [29].

З метою опосередкованого встановлення морфології плівок ПАН на ПЕ і ПЕТФ підкладках досліджено зміну оптичного відклику плівок ПАН при їхній обробці – дедопуванні різними концентраціями NaOH (рис. 4). Депротонування 0,1 і 0,01 М розчинами NaOH відбувається впродовж короткого часу і супроводжується трансформуванням піка при ~ 820 нм в пік при 600 нм, який є властивим для емеральдинової основи (ЕМО) – однієї з основних форм ПАН [18].

Однак, за 0,001 М концентрації NaOH простежується поступова зміна в часі – зміщення в короткохвильову ділянку спектра (синє зміщення) смуги при 820 нм з одночасною зміною характеру спектра, а саме: зменшенням інтенсивності смуги при ~ 420 нм (рис. 4, *в*, *г*) і появи смуги при ~ 620 нм.

По завершенні процесу дедопування забарвлення плівки ПАН змінюється від зеленого до синього, що є ознакою утворення ЕМО ПАН. Час дедопування ПАН за 0,001 М концентрації NaOH становить >5 хв, а для концентрацій 0,1 і 0,01 М практично одразу утворюється ЕМО. Невеликий час дедопування ПАН у його плівках на ПЕ і ПЕТФ підкладках може слугувати ознакою того, що отримані плівки ПАН в розчині ЦК на використаних підкладках-матрицях є надзвичайно пористими. Така їхня структура буде дуже корисною для створення оптичних сенсорних пристроїв на дуже малі концентрації натрій чи амоній гідроксидів, а також на пари органічних розчинників.

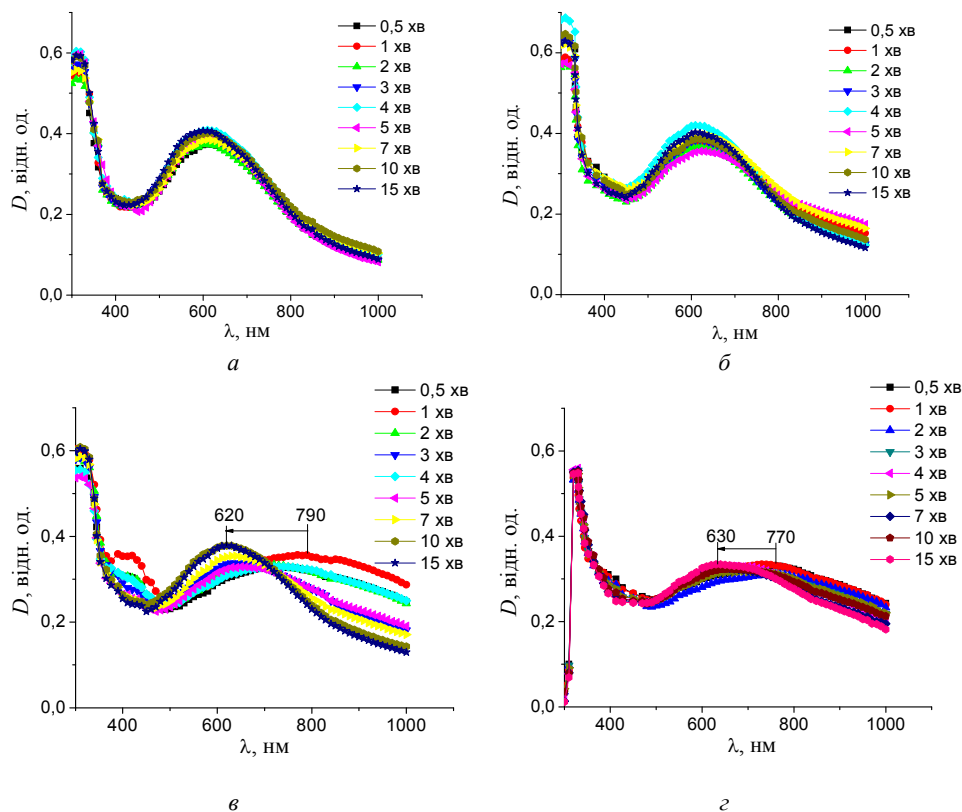


Рис. 4. Кінетика еволюції спектрів поглинання зразків ПЕ/ПАН – *a*, *б*, *в* та ПЕТФ/ПАН – *г* в процесі дедопування різними концентраціями NaOH, М: *a* – 0,1; *б* – 0,01; *в*, *г* – 0,001.

3.2 Морфологія

З огляду дослідження кінетики важливо було дослідити морфологію утворених на підкладках плівок ПАН. СЕМ зображення плівок ПАН на ПЕ і ПЕТФ підкладках (рис. 5) є подібними до описаних в роботах [13, 16, 22, 23, 30].

Як видно з рис. 5, плівки ПАН є практично гладкими із делокалізованими нано-агрегатами макромолекул сферичної форми. Зі збільшенням часу витримування зразків ПЕ і ПЕТФ у полімеризаційному розчині зростає кількість і розмір агрегатів макромолекул ПАН на поверхні підкладок-матриць.

Плівки ПАН на ПЕТФ підкладці на початкових стадіях осадження є гладкішими (рис. 5). Агрегати макромолекул ПАН на пізніших стадіях осадження є нанорозмірними частинками переважно округлої форми. СЕМ зображення підтверджують, що ПЕ і ПЕТФ підкладки покриваються плівками поліаніліну. Зміна інтенсивності

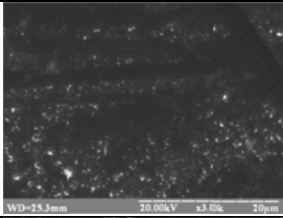
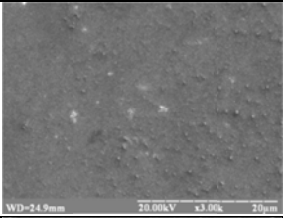
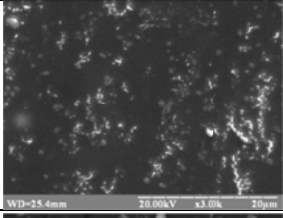
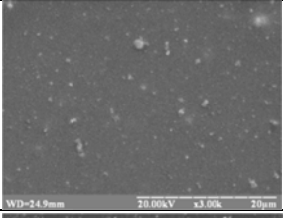
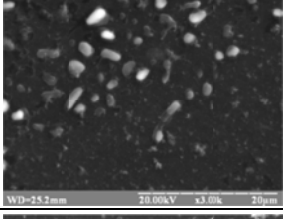
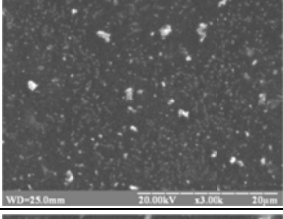
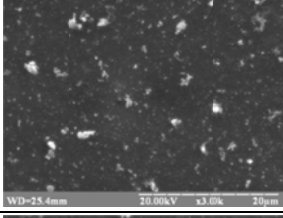
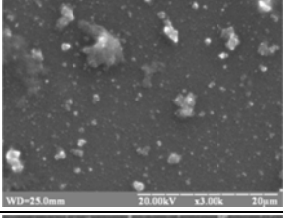
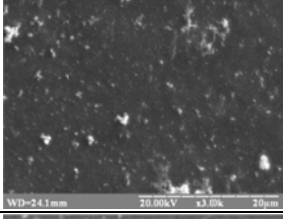
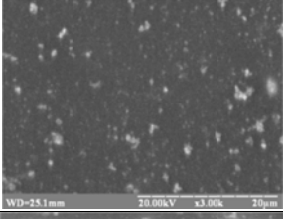
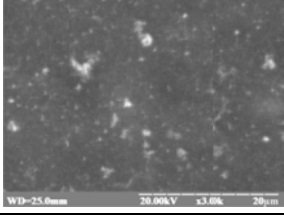
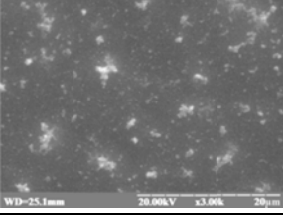
τ , хв	ПЕ/ПАН	ПЕТФ/ПАН
30	 <p>WD=25.3mm 20.00kV x3.00k 20µm</p>	 <p>WD=24.9mm 20.00kV x3.00k 20µm</p>
40	 <p>WD=25.4mm 20.00kV x3.00k 20µm</p>	 <p>WD=24.9mm 20.00kV x3.00k 20µm</p>
50	 <p>WD=25.2mm 20.00kV x3.00k 20µm</p>	 <p>WD=25.0mm 20.00kV x3.00k 20µm</p>
60	 <p>WD=25.4mm 20.00kV x3.00k 20µm</p>	 <p>WD=25.0mm 20.00kV x3.00k 20µm</p>
120	 <p>WD=24.1mm 20.00kV x3.00k 20µm</p>	 <p>WD=25.1mm 20.00kV x3.00k 20µm</p>
1440	 <p>WD=25.0mm 20.00kV x3.00k 20µm</p>	 <p>WD=25.1mm 20.00kV x3.00k 20µm</p>

Рис. 5. СЕМ зображення плівок ПЕ/ПАН та ПЕТФ/ПАН залежно від часу осадження ПАН, $\times 3000$.

забарвлення СЕМ зображень зумовлена переходом від фіолетового до зеленого забарвлення зразків ПЕ/ПАН.

Із ЕД-спектрів (рис. 6) видно, що ПАН на субстратах з ПЕ та ПЕТФ містить декілька елементів, а саме: карбон (0,31 кеВ), нітроген (0,35 кеВ), кисень (0,52 кеВ) та сульфур (2,35 кеВ).

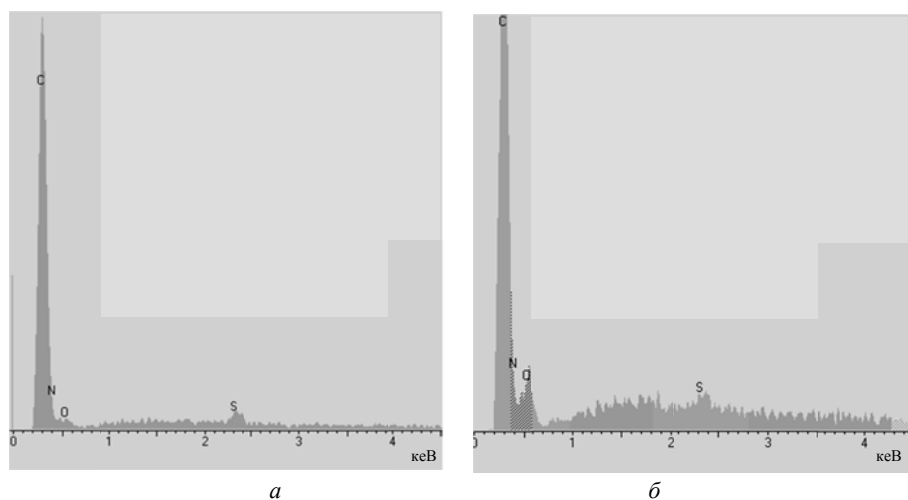


Рис. 6. ЕД-спектр плівок ПЕ/ПАН – *a* та ПЕТФ/ПАН – *б*.

Пік карбону, очевидно, є сумарним піком, який складають атоми карбону ПЕ (рис. 6, *a*) та ПЕТФ (рис. 6, *б*) підкладок, атоми карбону ПАН і ЦК – допанта. Наявність слабких піків сульфуру та кисню відповідають сульфатній кислоті – продукту відновлення АПС [31], який використано як окисник. Вища інтенсивність піка, який відповідає атомам кисню (рис. 6, *б*), зумовлена додатковим вкладом атомів кисню, які входять до складу підкладки з ПЕТФ.

4. Висновки

Аналіз кінетики формування плівки ПАН на неелектропровідних полімерних підкладках різної природи, а саме: гідрофобної – ПЕ і гідрофільної – ПЕТФ, дозволяє нам зробити висновок про те, що природа підкладки не впливає на кінетику формування плівок ПАН, але впливає на товщину плівок ПАН на цих підкладках, що особливо помітно для початкового періоду часу окиснення аніліну. Процес осадження ПАН на підкладках з ПЕ і ПЕТФ є автокаталітичним і протікає впродовж ~60 хв. Процес дедопування ПАН у його плівках супроводжується швидкою трансформацією емеральдинової солі у форму емеральдинової основи в результаті депротонування. Швидкий перебіг цього перетворення за низьких концентрацій натрій гідроксиду може бути ознакою високої структурованості плівок поліаніліну, зумовленої використанням як середовища, а відповідно, і допанта поліаніліну цитратної кислоти. Морфологія плівок є практично гладкою і утвореною зливанням наноагрегатів макромолекул поліаніліну.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42, Is. 9. – P. 3957–3972.
2. *Гніздох Ю., Яцишин М., Пандяк Н.* Модифікація поверхонь полімерних матеріалів поліаніліном in situ // *Праці НТШ. Хім. науки*. – 2015. – Т. XLII. – С. 25–42.
3. *Reshetnyak O. V., Zaikov G. E.* (Eds.) *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials*. Apple Academic Press, CRC Press (Taylor@ Francis Group), Toronto, New Jersey, 2016. 350 p.
4. *Jin Z., Su Y., Duan Y.* Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor // *Sens. Actuators. B-Chem.* – 2001. – Vol. 72, Is. 1. – P. 75–79.
5. *Tishchenko G.A., Dybal J., Stejska J. et al.* Electrical resistance and diffusion permeability of microporous polyethylene membranes modified with polypyrrole and polyaniline in solutions of electrolytes // *J. Membrane Sci.* – 2002. – Vol. 196, Is 2. – P. 279–287.
6. *Goswami S., Mitra M.K., Chattopadhyay K.K.* Enhanced field emission from polyaniline nano-porous thin films on PET substrate // *Synth. Met.* – 2009. – Vol. 159, Is. 23–24. – P. 2430–2436.
7. *Molina J., Esteves M.F., Fernández J. et al.* Polyaniline coated conducting fabrics. Chemical and electrochemical characterization // *Eur. Polym. J.* – 2011. – Vol. 47, Is. 10. – P. 2003–2015.
8. *Mu S., Xie H., Wang W. et al.* Electroless silver plating on PET fabric initiated by in-situ reduction of polyaniline // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 353. – P. 608–614.
9. *Avlyanov J.K., Josefowicz J.Y., McDiarmid A.G.* Atomic force microscopy surface morphology studies of 'in situ' deposited polyaniline thin films // *Synth. Met.* – 1995. – Vol. 73. – P. 205–208.
10. *Mažeikienė R., Malinauskas A.* Deposition of polyaniline on glass and platinum by autocatalytic oxidation of aniline with dichromate // *Synth. Met.* – 2000. – Vol. 108, Is. 1. – P. 9–14.
11. *Ayad M.M., Gemaey A.H., Salahuddin N. et al.* The kinetics and spectral studies of the in situ polyaniline film formation // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2003. – Vol. 263, Is. 1. – P. 196–201.
12. *Travañin S.A., de Souza N.C., Balogh D.T. et al.* Study of the growth process of in situ polyaniline deposited films // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2007. – Vol. 316, Is. 2. – P. 292–297.
13. *Haba Y., Segal E., Narkis M. et al.* Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion // *Synth. Met.* – 1999. – Vol. 106. – P. 59–66.
14. *Chakraborty M., Mukherjee D.C., Mandal B.M.* Dispersion Polymerization of Aniline in Different Media: A UV-Visible Spectroscopic and Kinetic Study // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16, Is. 6. – P. 2482–2488.
15. *Moon D.-K., Ezuka M., Maruyama T. et al.* Kinetic Study on Chemical Oxidation of Leucoemeraldine Base Polyaniline to Emeraldine Base // *Macromolecules*. – 1993. – Vol. 26, Is. 2. – P. 364–369.
16. *Sapurina I., Riede A., Stejskal J.* In-situ polymerized polyaniline films: 3. Film formation // *Synth. Met.* – 2001. – Vol. 123, Is. 3. – P. 503–507.
17. *Kim J.-Y., Lee J.-H., Kwon S.-J.* The manufacture and properties of polyaniline nano-films prepared through vapor-phase polymerization // *Synth. Met.* – 2007. – Vol. 157, Iss. 8–9. – P. 336–342.
18. *Duboriz I., Pud A.* Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material // *Sens. Actuat. B-Chem.* – 2014. – Vol. 190. – P. 398–407.
19. *Stejskal J., Sapurina I., Prokeš J. et al.* In-situ polymerized polyaniline films // *Synth. Met.* – 1999. – Vol. 105, Is. 3. – P. 195–202.

20. Yang P.A. Simple Method to Fabricate a Conductive Polymer Micropattern on an Organic Polymer Substrate // *Macromol. Rapid Commun.* – 2006. – Vol. 27. – P. 418–423.
21. Shreepathi S., Holze R. Spectroelectrochemistry and Preresonance Raman Spectroscopy of Polyaniline–Dodecylbenzenesulfonic Acid Colloidal Dispersions // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22, Is. 11. – P. 5196–5204.
22. Job A.E., Herrmann P.S.P. Jr., Vaz D.O. et al. Comparison Between Different Conditions of the Chemical Polymerization of Polyaniline on Top of PET Films // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – Vol. 79. – P. 1220–1229.
23. Shishkanova T.V., Matějka P., Král V. et al. Optimization of the thickness of a conducting polymer, polyaniline, deposited on the surface of poly(vinyl chloride) membranes: A new way to improve their potentiometric response // *Anal. Chim. Acta.* – 2008. – Vol. 624. – P. 238–246.
24. Yang D., Lu W., Goering R. et al. Investigation of polyaniline processibility using GPC/UV–vis analysis // *Synth. Met.* – 2009. – Vol. 159, Iss. 7–8. – P. 666–674.
25. Drury A., Chaure S., Kröll M. et al. Fabrication and Characterization of Silver/Polyaniline Composite Nanowires in Porous Anodic Alumina // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19, Is. 17. – P. 4252–4258.
26. Jiang H., Geng Y., Li J. et al. Organic acid doped polyaniline derivatives // *Synth. Met.* – 1997. – Vol. 84, Iss. 1–3. – P. 125–126.
27. Milojevic-Rakic M., Janoševic A., Krstic J. et al. Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for efficient removal of glyphosate from aqueous solution // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2013. – Vol. 180. – P. 141–155.
28. Jiang J., Li L., Xua F. Polyaniline–LiNi ferrite core–shell composite: Preparation, characterization and properties // *Mater. Sci. Engineer. A.* – 2007. – Vol. 456. – P. 300–304.
29. Qi J., Xinxin X., Lau K.T. Fabrication of textile based conductometric polyaniline gas sensor // *Sens. Actuat. B: Chem.* – 2014. – Vol. 202. – P. 732–740.
30. Jin Z., Su Y., Duan Y. An improved optical pH sensor based on polyaniline // *Sens. Actuat. B.* – 2000. – Vol. 71. – P. 118–122.
31. Stejskal J., Hlavatá D., Holler P. et al. Polyaniline prepared in the presence of various acids: a conductivity study // *Polym. Int.* – 2004. – Vol. 53. – P. 294–300.

SUMMARY

Yuliia STETSIV¹, Christina DEMKO¹, Mykhaylo YATSYSHYN¹, Nataliya PANDYAK²

THE KINETICS OF DEPOSITION OF POLYANILINE ON POLYETHYLENE AND POLYETHYLENE TEREPHTHALATE SUBSTRATES-MATRICES

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

²National Forestry Engineering University of Ukraine,
Generala Chupryny Str. 105, 79057 Lviv, Ukraine

The kinetics of deposition of polyaniline on polyethylene and polyethylene terephthalate substrates-matrices during in situ the oxidation of aniline by ammonium persulfate in aqueous solutions of citric acid was investigated by using ultraviolet spectroscopy. According to results of study was found that the kinetic curves forming polyaniline films on hydrophobic (polyethylene) and hydrophilic (polyethylene terephthalate) polymeric substrates have S-shaped character. The reaction of oxidation of aniline is autocatalytic. It is shown that the nature of the surface of substrate affects the kinetics of formation and thickness of the polyaniline films and structure of polyaniline macromolecules. The study of kinetics of dedoping polyaniline films on the

surface of the substrates determined that this process takes place very quickly, which indicates the nanostructured of polyaniline films on substrates. Aggregates of macromolecules, mostly nanofibrile morphology with vertical brush like ordering are formed through interaction substrate – aniline – citric acid – polyaniline. Ultra violet-visible spectroscopy and scanning electron microscopy with X-ray microanalysis have used for the study of obtained samples.

Keywords: polyaniline, polyethylene, polyethyleneterephthalate, films, structure, kinetic of formation, kinetic of dedoping, morphology

Стаття надійшла 03.06.2016.
Після доопрацювання 22.06.2016.
Прийнята до друку 16.07.2016.

УДК 548.736.398+54-161

*Мирослава КОВБУЗ¹, Тетяна ПЕРЕВЕРЗЄВА¹, Оксана ГЕРЦИК¹,
Лідія БОЙЧИШИН¹, Богдан КОТУР¹, Віктор НОСЕНКО²*

СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ НЕРІВНОВАЖНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: djunjer@gmail.com

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова,
вул. Академіка Вернадського, 36, 03680 ГСП Київ, Україна

Розглянуто способи одержання аморфних та мікро-(нано-)кристалічних сплавів. Показано, що від цільового прикладного застосування залежить вибір технології їх отримання, однак до цього часу найбільш універсальним способом залишається надшвидке охолодження розплаву (НШОР), за яким отримують стрічкові і масивні вироби у вигляді дротин та пластин.

Ключові слова: аморфні сплави, методи одержання, надшвидке охолодження розплаву

Існує багато способів одержання метастабільного, тобто «переохолодженого» нестабільного стану металевих матеріалів. Відомі способи одержання металічних сплавів в умовах далеких від рівноваги розвивалися незалежно для різних технологічних потреб. Згадаємо три первинні напрямки наукових досліджень, які стали основними чинниками розвитку проблеми метастабільного стану матеріалу.

Вперше металічну речовину в аморфному стані було отримано приблизно в 1845 р. Вуртцом в процесі осадження тонкого шару нікелю на залізі при розкладі його фосфату [1, 2]. Однак до відкриття дифракції рентгенівських променів, ніхто не здогадувався про природу стану такого покриття. В 1947-1950 роках методами електролітичного та хімічного осадження отримано корозійно тривкі, високоміцні плівки Ni-P і Co-P [1, 3–5] і через деякий час встановлено аморфність цих покриттів [6]. Перші систематичні дослідження аморфних металевих плівок, одержаних напиленням матеріалу на охолоджені до низьких температур підкладки належать групі дослідників В. Буккеля. Отримані ними покриття були аморфними, але швидко кристалізувалися вже при кімнатній температурі. В 1966 р. В. Фельш помітив, що додавання кремнію до таких же композицій не тільки сприяє їх аморфізації, але й суттєво підвищує тривкість такого стану при підвищених температурах.

Другим напрямком досліджень були роботи А.А. Бочвара [6], В. Гоффмана [7] та Н.В. Саллі [8] присвячені систематичному вивченню процесів кристалізації. Ними встановлено, що швидке затвердіння зумовлює пересичення твердих

розчинів евтектичних і перитектичних сплавів. Ці роботи стали підґрунтям технології швидкісного затвердіння металічних сплавів.

До третьої групи досліджень відносяться роботи групи П. Дювеза [9]. Вони помітили, що спосіб швидкого заморожування розплаву металеві композиції виключає явище несумісності компонентів. Однак, відвід тепла від розплаву металів повинен бути настільки швидким, щоб кінетично подавити виникнення зародків в переохоложеному металевому матеріалі (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив швидкості охолодження розплаву на структурний рівень після затвердіння [6]

Інтервал швидкостей охолодження, К/с	Процес	Отриманий ефект
$10 - 10^2$ $10^2 - 10^4$	Неперервна розливка, лиття під тиском, розпилення	Зменшення внутрішньодендритної ліквідації, розміру зерен, віддалей між гілками дендритів
$10^3 - 10^4$ $10^4 - 10^5$ $10^5 - 10^6$	Початок розвитку технології швидкого охолодження	
$10^6 - 10^7$ $10^7 - 10^8$ $10^8 - 10^9$	Надшвидке охолодження	Метастабільні пересичені тверді розчини, утворення нових метастабільних фаз, утворення аморфного стану
$10^9 - 10^{10}$	Окремі наукові експерименти	

Отже, швидкістю охолодження розплаву можна регулювати стан твердого матеріалу, однак фізико-хімічні властивості сплавів зумовлюють, в першу чергу, їх компонентним складом. Основні способи отримання [3] метастабільних аморфних сплавів подані в таблиці 2.

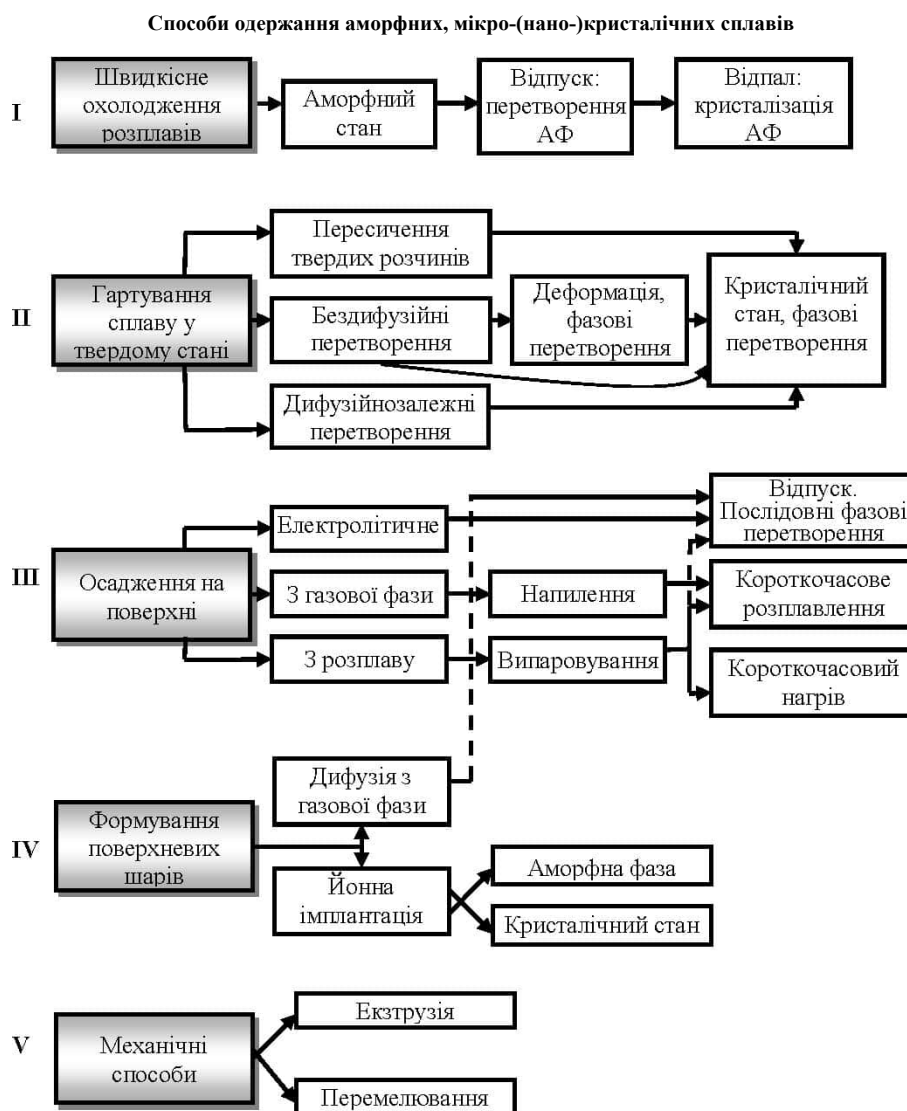
Із розширенням цілеспрямованого застосування нерівноважних металевих сплавів збільшується також кількість способів їх отримання і модифікацій вже відомих. Очевидно, методи гартування з рідкого стану, тобто надшвидкого охолодження розплавів (НШОР) із швидкостями $10^5 - 10^7$ К/с стали найперспективнішими для отримання матеріалів з особливими властивостями. Технології, що базуються на тих методах дозволяють в екстремально нерівноважних умовах твердіння реалізувати особливі структурні і фазові стани [4, 5, 9].

На рис. 1 зображена діаграма, яка ілюструє залежність утворення аморфної чи кристалічної фази від швидкості охолодження розплаву на прикладі алюмінієвих аморфних сплавів [10].

При T_g відбувається скачок фізико-хімічних параметрів сплаву: питомого об'єму, температурного коефіцієнту лінійного розширення, питомої теплоємності, енергії активації та ін. Експерименти показують, що T_g є менш чутлива до швидкості нагрівання, ніж T_m (температура кристалізації), і, отже, може служити надійнішим показником експлуатації АМС, в порівнянні до величин, які отримують за положенням максимумів ДСК [11]. Крива (а) відповідає такій швидкості, при якій розплав перетворюється в переохоложену рідину, а далі – у тверде аморфне тіло. При менших швидкостях охолодження розплаву можливе отримання частково кристалізованого АМС (крива (б)). Причому, в залежності від складу розплаву, а

також від швидкості його охолодження можливе утворення мікрокристалів Al і/або інтерметалічних сполук. Так, із сплаву $Al_{88}La_6Ni_6$ при швидкості обертання масивного охолоджувального барабану 8,25 м/с простежується виділення інтерметалічних сполук La_3Al_{11} та $LaAl_2$ без виділень нанокристалів Al.

Таблиця 2



При швидкості обертання охолоджуючого барабану 11,00 м/с виділяється тільки La_3Al_{11} , а при 22,00 м/с отримано цілком аморфний сплав [12]. Такий

характер аморфізації сплавів дозволяє стверджувати, що області існування різних інтерметалічних сполук на приведеній діаграмі, очевидно, не співпадають. Таким чином є можливість контролювати мікроструктуру деяких сплавів ще в стадії їх отримання без додаткової термічної обробки.

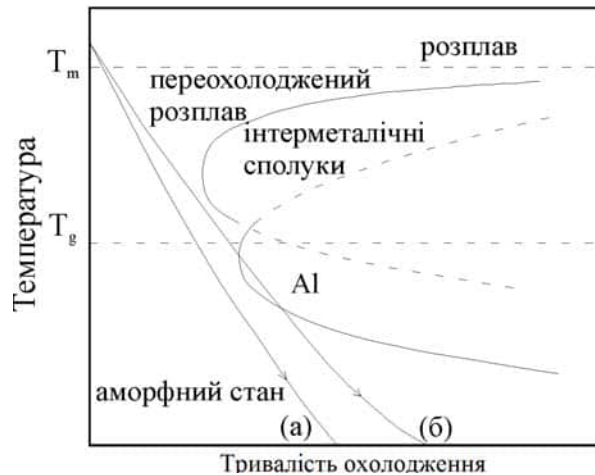


Рис. 1. Схематична ілюстрація двох типів кривих охолодження.

T_m – температура плавлення сплаву,

T_g – температура переходу переохолодженої рідини у твердий аморфний стан.

Крім цього, характер кристалізації АМС при охолодженні та нагріванні відрізняється. Наприклад, результати ДСК (швидкість сканування 20 К/хв) та рентгенівської дифракції для сплаву $Al_{88}La_6Ni_6$ підтверджують виділення під час першого етапу кристалізації Al, а наступних етапів - інтерметалічних сполук [12]. Можна припустити, що область існування інтерметалічних сполук та Al на приведеній вище діаграмі перетинаються кривою нагрівання знизу. Тому, в залежності від швидкості нагрівання, можна на першому етапі кристалізації отримати нанокристали Al, які при охолодженні розплаву не утворюються.

Швидкість охолодження рідкого металу з метою одержання аморфної структури можна здійснювати різними способами. Як уже відмічалось раніше, загальною і основною вимогою до них є швидкість охолодження не нижче 10^6 град/с. Здійснювати їх можна катапультуванням краплі на холодну пластину, розпиленням струменя газом або рідиною, центрифугуванням краплі або струменя, розплавленням тонкої поверхневої плівки металу лазером із швидким відведенням теплоти масою основного металу, швидкісним охолодженням з газового середовища та інші. Ці методи використовуються для отримання стрічки різної ширини і товщини, високодисперсних порошків, дроту та об'ємних зразків (пластин, стержнів, фігурних деталей).

Найефективнішими способами промислового виробництва аморфної стрічки є (рис. 2 а, б, в, г) охолодження струменя рідкого розплаву на внутрішній (а), зовнішній (б) поверхнях охолоджуючого обертового барабана, або «прокатка розплаву між двома теплопровідними охолодженими валиками (рис. 2 в, г) [5].

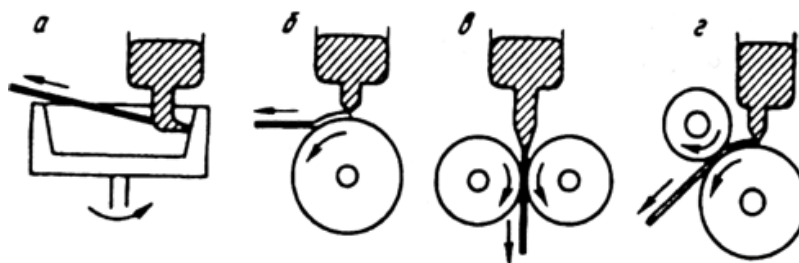


Рис. 2. Методи одержання тонкої стрічки гартуванням з розплаву: а) відцентрове гартування; б) гартування на обертовому барабані; в) прокатка розплаву; г) гартування на барабані з прокаткою [5].

Розплав, отриманий в індукційній печі, випорскують під тиском нейтрального газу із сопла на охолоджуючий елемент, при зіткненні з яким миттєво твердне. Внаслідок охолодження розплаву на барабані в процесі формування стрічки поверхня, що безпосередньо стикається з поверхнею барабану (контактна поверхня) і зовнішня поверхня стрічки можуть відрізнитись за фізико-хімічними характеристиками. Основною проблемою є достатній ступінь чистоти зовнішньої поверхні стрічки, яка піддається повільнішому охолодженню.

Метод прокатки розплаву забезпечує одночасне рівноцінне охолодження обох поверхонь (рис. 2, в), що забезпечує високу якість стрічки, яка необхідна для головок магнітного запису. Кожен метод обмежений розміром стрічки. Процеси затвердіння розплаву при різному апаратному оформленні швидкісного охолодження відбуваються з різними швидкостями.

Ширина отриманої внаслідок відцентрового гартування стрічки становить до 5 мм, а отриманої прокаткою – 10 мм і більше. Гартуванням на охолодженому барабані можна отримати стрічки різних розмірів від 0,1–0,2 мм до 100 мм в залежності від щілини сопла з точністю до ± 3 мкм. При умові постійного елементного складу розплаву швидкість охолодження залежить від товщини розплаву і швидкості обертання охолоджуючого барабану. Велике значення має вибір кута подачі розплаву на барабан, що регулює тривалість контакту металу з холодильником. Швидкість охолодження залежить також від властивостей композиції розплаву, його теплопровідності, теплоємності, в'язкості і густини.

Тонкий аморфний дріт отримують витягуванням волокон з розплаву. Для цього розплав протягується в трубці певного діаметру через водний сольовий розчин (рис. 3, а). За методом Тейлора скляну трубку, наповнену розплавом, розігрівають і витягують до бажаного діаметру аморфної дротини (рис. 3, б). В цьому випадку отримують найтонші дротини (до 2–5 мкм), однак їх відділення від скляного покриття є складним і може застосовуватись тільки для певних аморфних металевих композицій. Технічно складнішим є спосіб вилування розплаву на барабан, що швидко обертається разом з рідиною. Розплав розтікається тонкими нитками в рідині і по стінці барабану (рис. 3, в).

Відомі також механічні методи отримання аморфної фази металевих сплавів екструзією [13] та розмелюванням [14], сонохімічним способом [15].

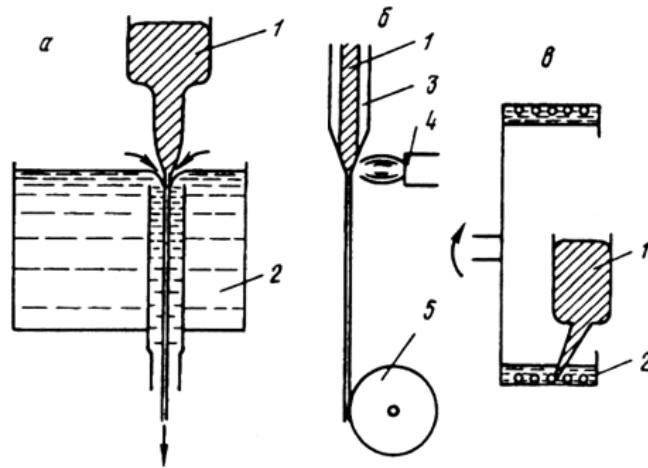


Рис. 3. Методи одержання тонкої дротини гартуванням з розплаву:
 а) протягування розплаву через охолоджуючу рідину (екструзія розплаву);
 б) витягування розплаву в скляному капілярі; в) витягування нитки з обертового барабану; 1 – розплав; 2 – охолоджуюча рідина; 3 – скло; 4 – форсунка; 5 – змотувач дроту [16].

Для цільового застосування аморфних металевих сплавів використовують комбіновані методи одержання, якими можна регулювати їх фізико-хімічні властивості [17, 18] не тільки наступною модифікацією готових виробів, але і безпосередньо в процесі затвердіння розплаву [19, 20, 21].

ЛІТЕРАТУРА

1. Гилман Дж. Дж., Лим Х. Дж. Металлические стекла. – М.: Металлургия, 1984. – 264 с.
2. Whang S. H. Nanostructured metals and alloys: processing, microstructure, mechanical properties and application. – Woodhead Publishing, 2011. – 840 p.
3. Филимонов М. Р., Аникин Ю. А., Левин Ю. Б. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки. Серия: Металлургия и материаловедение XXI века. – М.: МИСиС, 2006. – С. 302 – 326.
4. Шпак А. П., Маслов В. В., Носенко В. К. Ресурсозберігаючі технології виробництва нанокристалічних прецизійних магнітних матеріалів як складова інноваційного розвитку енергетичної та електротехнічної галузей промисловості України // Наука і інновації. – 2005. – Т. 1, № 3. – С. 92 – 111.
5. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
6. Ефимов Ю. В., Варлимонт Г., Мухин Г. Г. Метастабильные и неравновесные сплавы. – М.: Металлургия, 1988. – 383 с.
7. Falkenhagen, G., Hoffman W. Microstructure and Properties of Aluminum Alloys after Rapid Solidification // Zeitschrift für Metallkunde. – 1952. – V. 43. – P. 69 – 81.
8. Салли И. В. Кристаллизация сплавов. – Киев: Наукова думка, 1974. – 239 с.
9. Duwez P., Willens R. H., Klement Jr. W. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys // J. Appl. Phys. – 1960. – V. 31, Is. 6. – P. 1136 – 1139.

10. *Inoue A.* Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // *Progr. Mat. Sci.* – 1998. – Vol. 43. – P. 365–520.
11. *Tian N., Ohnuma M., Hono K.* Heating rate dependence of glass transition and primary crystallization of $Al_{88}Gd_6Er_2Ni_4$ metallic glass // *Scr. Mater.* – 2005. – V. 53. – P. 681 – 685.
12. *Si P, Bian X., Li W., Zhang J., Yang Z.* Relationship between intermetallic compound formation and glass forming ability of Al–Ni–La alloy // *Phys. Lett. A.* – 2003. – V. 319. – P. 424–428.
13. *Inoue A.* Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta Materialia.* – 2008. – V. 48, Is. 1. – P. 279 – 306.
14. US Patent 3861450. *Maringer R. E. and Mobley C. E.* An improved method of formation of filament directly from molten material. – Battelle Development Corp, 6.04.1972; publ. 21.01.1975. – 6 p.
15. *Suslick K. S., Choe S.-B., Cichowlas A. A., Grinstaff M. W.* Sonochemical synthesis of amorphous iron // *Nature.* – 1991. – V. 353. – P. 414 – 416.
16. *Зборщик А. М.* Конспект лекций по дисциплине «Новые материалы в металлургии». – Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2008. – 253 с.
17. *Fetch H. J.* Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition // *Nanostructured Materials.* – 1992. – V. 1, Is. 2. – P. 125 – 130.
18. *Tamura T., Amiya K., Rachmat R. S., Mizutani Y., Miwa K.* Electromagnetic vibration process for producing bulk metallic glasses // *Nature Materials.* – 2005. – V. 4. – P. 289 – 292.
19. *Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимов Е.А.* Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. – М.: Наука, 1983. – 145 с.
20. *Ковнеристый Ю.К.* Объемно-аморфизирующие сплавы и наноструктурные материалы на их основе. – М.: Наука, 1999. – 80 с.
21. *Naploszek-Bilnik I., Budniok A.* Otrzymywanie i termiczna modyfikacja warstw kompozytowych Ni+Al // *Kompozyty (Composites).* – 2002. – V. 2, Is. 3. – P. 52 – 58.

SUMMARY

**Myroslava KOVBUZ¹, Tetiana PEREVERZIEVA¹, Oksana HERTSYK¹, Lidia BOICHYSHYN¹,
Bogdan KOTUR¹, Victor NOSENKO²**

OBTAINING METHODS OF NONEQUILIBRIUM METALLIC ALLOYS

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*

²*G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
Acad. Vernadsky Boulevard, 36, 03680 Kyiv, Ukraine*

It was reviewed obtaining methods of amorphous and micro-(nano-)crystalline alloys. It is shown that from targeted application depends choice of their obtaining method.

Nonequilibrium alloys preparing by speed melt solidification. By cooling rate can be controlled condition of solid material, but physical and chemical properties of alloys depends from their component composition. With the widening of using nonequilibrium metallic alloys increases the number of obtaining ways and modifications of already known.

Methods of solidification from liquid state (melt spinning method) with rates of 10^5 - 10^7 K/s are the most perspective for materials with special properties. Technologies which based on such methods allows in extremely nonequilibrium solidification conditions implement specific structural and phase states.

The most effective industrial production of amorphous tape is cooling of melt jet on the inside and outside surfaces of the cooling rotating drum, or melt rolling between two cooled heat conductive rollers. The melt obtained in an induction furnace, under pressure of neutral gas from the nozzle set on the cooling element in

contact with which instantly hardens. Due to the melt cooling on the drum in the process of forming the tape surface that directly contact with the drum (contact surface) and the outer surface of the tape may be differed by physical and chemical characteristics.

For useful application of amorphous metallic alloys they producing by combined methods, which can control their physical and chemical properties not only by modification finished products but also directly in the process of melt solidification.

Keywords: amorphous alloys, obtaining methods, melt spinning method.

Стаття надійшла 25.05.2016.
Після доопрацювання 04.07.2016.
Прийнята до друку 16.07.2016.

УДК 544.023.2:722.5 547.551+676.026.723.2

**Вікторія МАКОГОН¹, Юлія СЕМЕНЮК¹, Михайло ЯЦИШИН¹,
Віктор ЗАКОРДОНСЬКИЙ¹, Наталія ДУМАНЧУК², Надія ФАРТУШОК²**

ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ГІБРИДНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ГЛАУКОНІТУ І ПОЛІАНІЛІНУ ДОПОВАНОГО ОКСАЛАТНОЮ КИСЛОТОЮ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

²Львівський медичний інститут,
вул. Поліщука, 76, 79015 Львів, Україна

Зразки поліаніліну та композитів глауконіт/поліанілін одержували хімічним окисненням аніліну амоній пероксодисульфатом у водних 0,5 М розчинах оксалатної кислоти. Для синтезу композитів глауконіт/поліанілін використовували різні співвідношення анілін : глауконіт, а саме 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4. За допомогою дериватографічного аналізу досліджено термічні властивості і кінетику термодеструкції синтезованих зразків. За термогравіметричними даними встановлена двостадійність процесу термічної деструкції поліаніліну як в чистому виді, так і у складі композитів. За результатами термічного аналізу встановлено, що термічна стійкість композитів залежить від вмісту глауконіту в зразках композитів. Встановлено, що зі збільшенням вмісту поліаніліну в композитах температурні межі його термоокиснювальної деструкції розширюються від ~225–380 °С до ~225–480 °С, тоді коли межі термічної деструкції “чистого” поліаніліну становлять ~230–670 °С. За результатами комплексної комп’ютерної обробки кривих термічного аналізу і диференціального термічного аналізу визначено енергію активації, перед експоненціальний множник та порядок реакції стадій термоокиснювальної деструкції поліаніліну і продуктів деструкції поліаніліну. Активаційні параметри термічної деструкції цих двох стадій залежать від вмісту мінерального наповнювача.

Ключові слова: поліанілін, глауконіт, оксалатна кислота, композити, термічна стабільність, кінетика термодеструкції

I. Вступ

Поліанілін (ПАН) – поліаміноарен є одним із найбільш досліджуваних та технологічно важливих електропровідних полімерів (ЕПП) [1–3]. В останні роки поєднанням властивостей ПАН і різних речовин мікро- та нанорозмірного масштабу створюють гібридні композитні матеріали. Окремою групою яких є композити на основі ПАН і природних мінералів (ПМ). Серед досліджених ПМ, найчастіше для синтезу гібридних матеріалів з поліаніліном використовують галоїзит [4–6], каолін [7, 8], кремнезем [9], монтморилоніти [10–12] і цеоліти [13, 14]. Останнім часом

для синтезу гібридних композитів із ПАН використано природний мінерал глауконіт (Гл) [15, 16]. За результатами досліджень встановлено, що гібридні композитні матеріали на основі поліаніліну і Гл володіють високою електричною провідністю і високою магнітною сприйнятливостю [15, 16]. Для багатьох інших композитів ПАН із ПМ характерний синергізм певних фізико-хімічних властивостей, які є недосяжними для кожного окремо взятого компонента.

Найпоширенішим і найпростішим способом синтезу гібридних композитів на основі ПАН і ПМ є хімічне окиснення аніліну (Ан) – окисниками різної природи за наявності в реакційному розчині дисперсного ПМ і кислоти допанта. Найчастіше окисником Ан слугує амоній пероксодисульфат (АПС). Кислотами допантами, окрім неорганічних, як от HCl [10], H₂SO₄ [7], H₃PO₄ [11] та ароматичних органічних як от сульфорова, [4], камфорсульфорова [17], сульфосаліцилова [18], використовують багатоосновні кислоти наприклад оксалатну, цитратну [19] та ін.

Майже в усіх дослідженнях властивостей як ПАН, так і композитів на його основі, велику увагу приділяють термічній стабільності зразків за результатами аналізу термогравіметричних чи диференціальних термогравіметричних кривих [4, 9, 11, 13, 16, 20]. Однак, дослідження кінетичних і активаційних параметрів термодеструкції ПАН і композитів на його основі практично не вивчається. Дослідження таких показників дає змогу більш повно описати деструкційні процеси ПАН в композитних матеріалах і вплив на них другого компонента, зокрема природного мінералу.

Поліанілін, як відомо є екологічним полімером, який володіє високою стійкістю до окиснення киснем повітря [1–3]. Глауконіт – природний мінерал, який широко розповсюджений в природі, зокрема і в Україні, наприклад в Адамівському чи Карачаєському родовищах Хмельницької області [15, 16]. Оксалатна кислота (ОК) завдяки наявності двох карбоксильних груп може бути цікавим об'єктом для використання в якості середовища для синтезу, а заодно і допуючої ПАН речовини [19], а особливо композитів природний мінерал/поліанілін (ПМ/ПАН). Вона може ефективно зв'язувати між собою макромолекулярні ланцюги ПАН, а також макромолекулярні ланцюги ПАН із гідрофільною поверхнею частинок глауконіту за допомогою водневого зв'язку. Слід зауважити, що ОК як і Гл, є природними, дешевими, доступними і абсолютно нетоксичними речовинами.

У цьому дослідженні ми вивчали термічні властивості ПАН, допованого оксалатною кислотою і композитних матеріалів глауконіт/поліанілін допований оксалатною кислотою, отриманих *in situ* окисненням аніліну АПС у водних розчинах. Поєднання властивостей ПАН і Гл з використанням допуючої речовини ОК може призвести до одержання композитів із цікавими як фізичними, хімічними, так і термічними властивостями.

2. Реактиви та матеріали

Для хімічних перетворень ми використовували наступні реактиви та речовини: анілін (C₆H₅NH₂) (99,5 %), фірми “Aldrich”. Перед використанням анілін додатково переганяли під вакуумом. Як окисник використовували амоній пероксодисульфат ((NH₄)₂S₂O₈) фірми “Aldrich”, як допонт – оксалатну кислоту (C₂H₂O₄×2H₂O) “хч” фірми Альфа Рус. Розчинником слугувала дистильована вода. Для досліджень використовували глауконіт, який виділяли з подрібненої у фарфоровій ступці природної суміші глауконіт-кремнезем (родовище Адамівське-2 Хмельницької області ТУ У 02497515.001-2001) шляхом магнітного сепарування [21]. Склад Гл в перерахунку

на оксиди наступний, % (ваг): SiO_2 – 56,6; Al_2O_3 – 11,4; FeO і Fe_2O_3 – 14,2; MgO – 3,8; TiO_2 – 0,8; K_2O – 5,0; CaO – 1,8; Na_2O – 0,4 і H_2O ~6 % (за результатами термічного аналізу). Перед дослідженням Гл додатково розтирали у фарфоровій ступці і просіювали через капронове сито з розміром отворів ~20 мкм. Для досліджень використовували Гл з розмірами частинок меншими за 20 мкм.

3. Методи дослідження

Термічний аналіз зразків проводили за допомогою дериватографа марки Q 1500-D фірми MOM (Угорщина) в межах температур 293–973 К. Маса зразка становила 100 ± 1 мг. Швидкість нагріву становила 10 К/хв. Тиглі корундові, еталон Al_2O_3 . Повітряна атмосфера.

Кінетичні і активаційні параметри досліджуваних зразків розраховували за результатами комплексної обробки термогравіметричних і диференціальних термогравіметричних кривих термічного аналізу, за допомогою персонального комп'ютера по раніше розробленій програмі [22].

4. Методика синтезу поліаніліну та композитів

Зразки ПАН та композиту Гл/ПАН одержували хімічним окисненням аніліну АПС у водних 0,5 М розчинах ОК за температури 313 ± 1 К. Співвідношення Ан : АПС становило 1 : 1,25. До 80 мл розчину Ан в 0,5 М ОК вносили наважку Гл і піддавали дії ультразвуку впродовж 10 хв, і перемішували суміш механічною мішалкою впродовж однієї години при 313 К. Після чого до перемішуваної дисперсії додавали шляхом прикапуванням 20 мл розчину АПС в 0,5 М ОК. Синтез ПАН проводили подібним чином за виключенням додавання Гл. Тривалість синтезу теж одна година. Після чого реакційну суміш витримували 24 год, фільтрували, промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН промивних вод і сушили у вакуумі при 333 ± 1 К.

5. Результати експерименту та обговорення

5.1. Синтез поліаніліну та композитів глауконіт/поліанілін

Вихідні умови синтезів, маси вихідних речовин та співвідношення компонентів в процесі синтезу наведено в табл. 1. Співвідношення Гл : ПАН умовний запис назви композитів Гл/ПАН означає не співвідношення між масою Гл і ПАН, який утворився в результаті синтезу, а співвідношення між масами Ан і Гл, взятих для синтезу композитів. Маса АПС становила 2,7 г.

Після висушування зразків, визначали вихід продуктів зважуванням на аналітичних вагах (результати занесені в табл. 1). Як видно з даних табл. 1 найнижчим є вихід “чистого” ПАН, що очевидно зумовлено температурою синтезу. Отримані зразки розтирали в фарфоровій ступці і у виді порошків темно-зеленого забарвлення і досліджували.

5.2. Термічний аналіз поліаніліну та композитів на основі поліаніліну і глауконіту

На рис. 1 зображено, як приклад загальний вид дериватограм Гл, Гл/ПАН (8:1), Гл/ПАН (1:4) і ПАН. Як видно з рис. 1, на форму термогравіметричних (ТГ), диференціальних термогравіметричних (ДТГ) і кривих диференціального термічного аналізу (ДТА) дериватограм досліджених зразків, впливає склад зразка (табл. 1). ТГ криві ілюструють втрату маси, ДТА криві – наявність мінімумів і максимумів, як ознаки ендотермічних і екзотермічних перетворень, що протікають з поглинан-

ням чи виділенням тепла, ДТГ криві – є диференціальними кривими втрати маси і є важливою кількісною характеристикою процесу термодеструкції, який характеризує його швидкість. За зміщенням точок перегину ТГ і ДТГ кривих можна визначити вплив компонентів складних зразків на термічну стабільність [23]. Аналіз ДТА кривих використовують для встановлення природи теплового ефекту та його залежності від природи складу компонентів досліджуваних систем.

Таблиця 1

Співвідношення компонентів в процесі синтезу та вихід продуктів.

Зразок (умовне позначення)	Маса, g		Співвідношення ($z : z$) Гл : Ан	Вихід композиту,	
	Гл	Ан		z	%
Гл	1,00	–	–	–	–
Гл/ПАН (4:1)	4,00	1,00	4:1	4,92	98,4
Гл/ПАН (2:1)	2,00	1,00	2:1	2,78	91,2
Гл/ПАН (1:1)	1,00	1,00	1:1	1,86	93,0
Гл/ПАН (1:2)	0,50	1,00	1:2	1,23	82,0
Гл/ПАН (1:4)	0,25	1,00	1:4	0,91	72,8
ПАН*	–	1,00	–	0,71	71,0

*Примітка. Позначення зразка, наприклад Гл/ПАН (1:1) означає, що вміст компонентів Ан і Гл в реакційній суміші до початку реакції становив 1 : 1) 1 (г : г), відповідно.

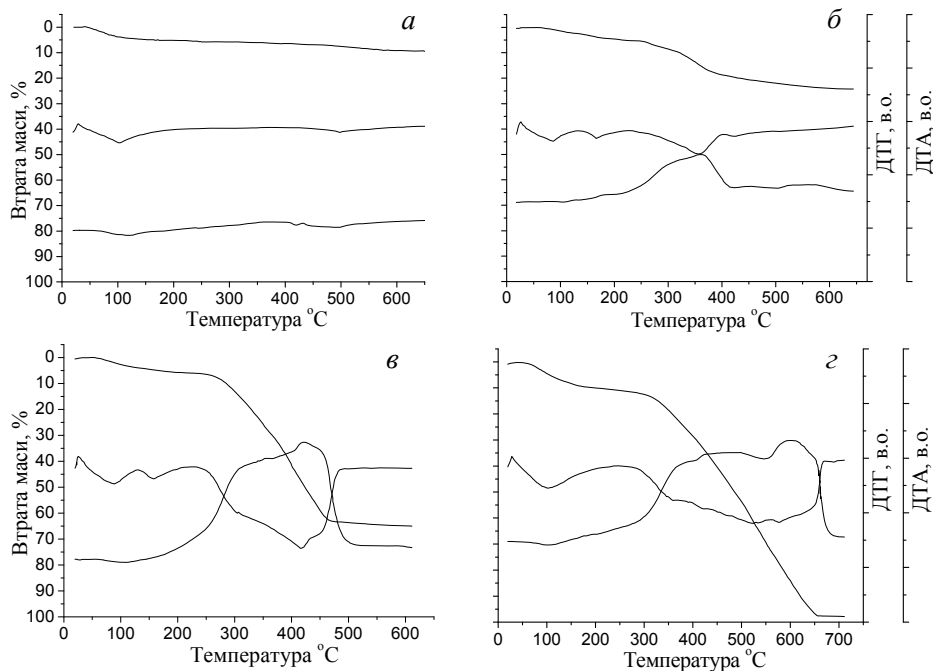


Рис. 1. Дериватограми зразків: а – Гл; б – Гл/ПАН (4:1); в – Гл/ПАН (1:4); г – “чистий” ПАН.

Аналіз ДТГ кривої також дає змогу однозначно виділити окремі стадії процесу, що не завжди вдається зробити за ТГ кривою та встановити температуру максимальної швидкості втрати маси. Пік на ДТГ кривих описує початок і завершення стадії втрати маси зразком і відповідає точці перегину на ТГ кривій, яка означає зміну швидкості процесу втрати маси зразком. Для порівняння процесів в зразках Гл і ПАН, а також композитах Гл/ПАН ТГ, ДТГ і ДТА криві згруповані і приведені на окремих рисунках (рис. 2–4), і проаналізовані за відповідними властивостями.

5.3. Термогравіметричний аналіз зразків

На рис. 2 зображені ТГ криві досліджених зразків, побудовані з врахуванням загальної втрати маси і відносної втрати маси зразками, розрахованої за відношенням $\Delta m_T/m_0 \times 100\%$, де Δm_T – втрата маси за певної температури, m_{200} – маса зразка при $T = 200^\circ\text{C}$. Втрата маси зразками під впливом температури зумовлена виділенням легких компонентів, які входять до складу зразків Гл і ПАН та зразків композитів Гл/ПАН, або утворюються в процесі їхнього термічного розпаду [15, 16]. Для зразка Гл втрата маси зумовлена виділенням (десорбцією) фізично зв'язаної, кристалогідратної та води яка утворюється із поверхневих $-\text{OH}$ груп (див. рис. 2 крива 1). На ТГ кривій зразка ПАН наявні три основні стадії втрати маси: перша – зумовлена втратою фізично зв'язаної води, друга – втратою допуючого компонента і деякої кількості води, яка входить до його гідратної оболонки і третя – термодеструкцією ПАН з виділенням легких продуктів деструкції [15, 16, 19].

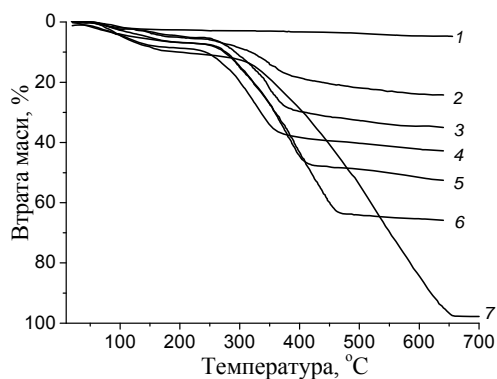


Рис. 2. Термогравіметричні криві зразків: 1 – Гл; 2 – Гл/ПАН (4:1); 3 – Гл/ПАН (2:1); 4 – Гл/ПАН (1:1); 5 – Гл/ПАН (1:2); 6 – Гл/ПАН (1:4); 7 – ПАН.

Менша втрата маси зумовленої термодеструкцією ПАН властива для зразків із високим вмістом Гл, а відповідно, низьким вмістом ПАН при розкладі якого і відбувається найбільша втрата маси. Зі збільшенням вмісту Гл у композиті, вміст ПАН знижується (див. табл. 1) і термічна стійкість композиту зростає. В табл. 2 наведено результати обробки ТГ кривих, досліджених зразків у межах 20 – 600 °C. Температури 200 і 600 °C (650 °C) відповідають температурам втрат маси зразками, які завершують стадію втрати води, допуючого компонента і води, деструкцію полімеру і втрату продуктів деструкції.

Таблиця 2.

Результати обробки ТГ кривих дериватограм досліджених зразків		
Зразок	Втрата маси (%) при температурах	
	$T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$
Гл	4,4	5,0
Гл/ПАН (4:1)	4,9	23,9
Гл/ПАН (2:1)	5,1	34,5
Гл/ПАН (1:1)	5,7	42,2
Гл/ПАН (1:2)	6,8	51,6
Гл/ПАН (4:1)	7,8	65,4
ПАН*	9,9	97,8

* Примітка $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Очевидно, що відмінність в значеннях температур, які відповідають цим точкам, зумовлені відмінністю у фізико-хімічних властивостях одержаних композитів. У зв'язку з очевидністю процесів, які відбуваються до $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ ми зупинимось на більш детальному аналізі стадій термодеструкції ПАН, які відбуваються після $225\text{ }^{\circ}\text{C}$. Встановлено, що продуктами термічного розпаду ПАН є велике число різних сполук, як наприклад бензен, анілін, фенілден-ді-амін та ін., які виділяються в тих чи інших межах температур [15, 16, 19, 24–28].

5.4. Аналіз ДТГ кривих синтезованих зразків

На ДТГ кривих перебіг деструкційного процесу ПАН в композитах Гл/ПАН проявляється характерними мінімумами в межах температур $\sim 225 - 480\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3). Інтенсивність мінімуму ДТГ кривої зумовлена вмістом ПАН, який піддається деструкції під впливом температури (рис. 3).

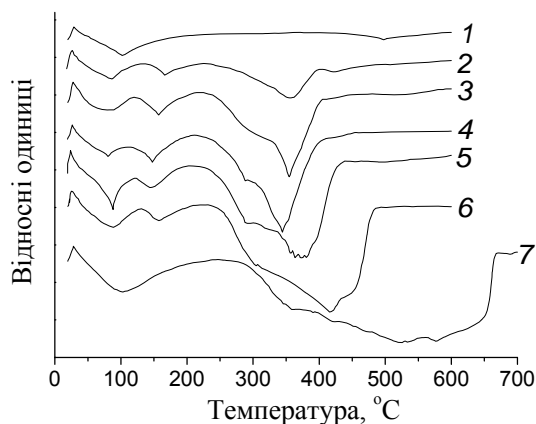


Рис. 3. а – ДТГ криві зразків: 1 – Гл; 2 – Гл/ПАН (4:1); 3 – Гл/ПАН (2:1); 4 – Гл/ПАН (1:1); 5 – Гл/ПАН (1:2); 6 – Гл/ПАН (1:4); 7 – ПАН.

Із рис. 3 видно, що при збільшенні вмісту ПАН в композиті розширюються температурні межі втрати маси зразками. Термоокиснювальна деструкція зразка “чистого” ПАН відбувається в межах $\sim 225\text{--}670\text{ }^\circ\text{C}$ і більш складним процесом ніж термодеструкція зразків композитів.

5.5. Аналіз ДТА кривих зразків композитів

На ДТА кривій зразка Гл (рис. 4, крива 1) наявні ендотермічні піки зумовлені виділенням води. Для ДТА кривих зразків Гл/ПАН (рис. 4, криві 2–6) властива наявність ендотермічних мінімумів в межах температур $60\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$, які відповідають виділенню (випаровуванню) води як зі зразків композитів, так зі зразка “чистого” ПАН (рис. 4, криві 7). Наявність широких екзотермічних піків на ДТА кривих композитів і ПАН при температурі вищій за $200\text{ }^\circ\text{C}$ зумовлена термоокиснювальною деструкцією ПАН. Наявність повітряної атмосфери зумовлює окиснення полімерної матриці та продуктів деструкції киснем повітря – процесів, які за визначенням є екзотермічними. Для ДТА кривих всіх зразків композитів в інтервалі температур $\sim 200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ властива наявність широкого екзотермічного піка, утвореного декількома вузкими піками. Перший з яких очевидно відповідає термоокиснювальній деструкції ПАН, а наступні – деструкції продуктів деструкції ПАН. Їхня поява зумовлена протіканням вторинних процесів з участю активних частинок (вільних радикалів) генерованих деструкцією полімерного ланцюга.

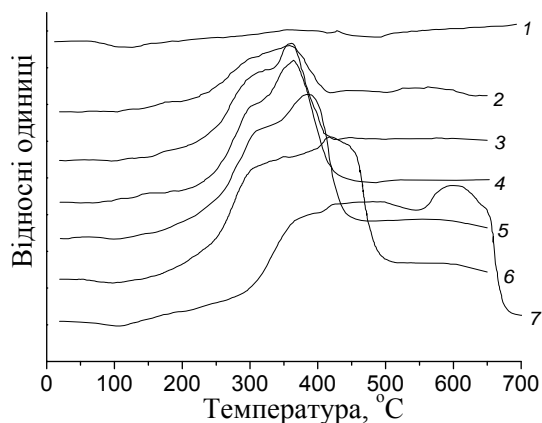


Рис. 4. ДТА-криві зразків: 1 – Гл; 2 – Гл/ПАН (4:1); 3 – Гл/ПАН (2:1); 4 – Гл/ПАН (1:1); 5 – Гл/ПАН (1:2); 6 – Гл/ПАН (1:4); 7 – “чистий” ПАН.

Термоокиснювальна деструкція зразка ПАН киснем повітря відбувається в межах $290\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$. Із рис. 4 видно, що зі збільшенням вмісту глауконіту в композиті форма ДТА піків змінюється, а їхня інтенсивність зменшується. Результати обробки ДТА кривих дериватограм (рис. 4) наведено в табл. 3. Із даних видно, що температури піків практично співпадають із температурами піків ДТГ кривих. Форма ДТА кривих і ДТГ кривих, а також температури піків характерних для цих кривих практично співпадають, що може слугувати ознакою відсутності очевидних фазових переходів компонентів зразків Гл/ПАН.

Таблиця 3

Результати обробки ДТА кривих дериватограм		
Зразок	Температура піків $\pm 1,0$, °C	
	Пік 1	Пік 2
Гл	388	388
Гл/ПАН (4:1)	300	300
Гл/ПАН (2:1)	312	312
Гл/ПАН (1:1)	318	318
Гл/ПАН (1:2)	348	348
Гл/ПАН (1:4)	370	370
ПАН*	380	380

*Примітка: третій пік при 602 °C не приведений

При зменшенні вмісту полімеру в композиті екзотермічний пік, який відповідає термоокиснювальній деструкції ПАН звужується (див. рис. 4). При збільшенні вмісту Гл в композитах температури піків зміщуються в бік нижчих температур, що очевидно зумовлено впливом Гл. При проведенні синтезу композитів *in situ* частина ПАН утворюється в розчині а частина осідає на поверхні. При збільшенні вмісту Гл в композитах зростає частка ПАН, яка осаджена на частинках Гл стосовно його частки утвореної в реакційному розчині. За малих вмістів Гл в реакційному середовищі більшість ПАН утворюється в реакційному об'ємі поза межами частинок Гл. Зі збільшенням вмісту Гл в реакційній суміші зменшується товщина шару ПАН на поверхні дисперсії мінералу і зростає його деструкційний вплив на макромолекули ПАН, який в основному поширюється на прилеглі до поверхні Гл макромолекули ПАН. Враховуючи наявність в складі Гл Fe^{2+} і температурні межі деструкції ПАН можна вважати, що Fe^{2+} братиме участь в реакції термоокиснювальної деструкції ПАН.

5.6. Кінетичні та активаційні параметри термічної деструкції синтезованих зразків

Загальновідомо, що процес термічної деструкції полімерів відноситься до складних гетерофазних процесів і включає цілий ряд послідовних і паралельних реакцій, які супроводжуються низкою дифузійних, сорбційних та десорбційних процесів, вторинних процесів в газовій фазі тощо [29]. В зв'язку з цим, оцінка активаційних та кінетичних параметрів термічної деструкції полімеру загалом є складною математичною проблемою. Існує низка математичних методів розрахунку кінетики термічної деструкції полімерів за даними термогравіметрії, які базуються на використанні диференціальної або інтегральної форми кінетичного рівняння [30]. Однак, враховуючи комплексний характер механізму і неможливість описання кінетики процесу термічної деструкції полімеру в усьому температурному інтервалі за допомогою одного рівняння кінетики використання того чи іншого методу розрахунку часто приводить до суттєво відмінних результатів [31]. Для оцінки кінетично-активаційних параметрів термічної деструкції композитів запропоновано метод [31, 32], який базується на розділенні комплексного ДТГ-максимуму на елементарні піки (див. рис. 5).

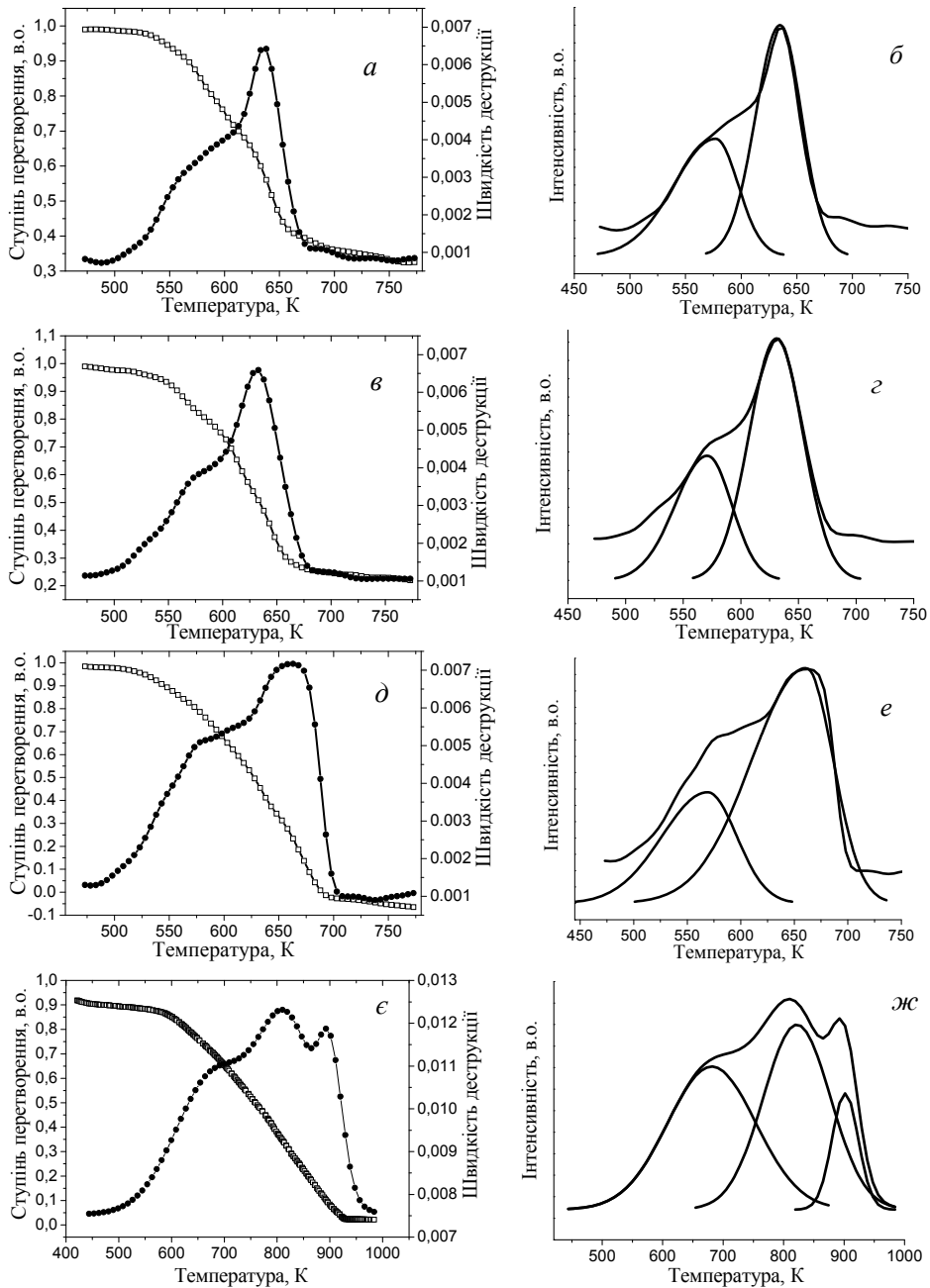


Рис. 5. Ступінь перетворення ПАН в композитах: *a* – Гл/ПАН (2:1). *в* – Гл/ПАН (1:1). *д* – Гл/ПАН (1:2) та *є* – ПАН. Оптимізовані ДТГ криві зразків композитів: *б* – Гл/ПАН (2:1). *з* – Гл/ПАН (1:1). *е* – Гл/ПАН (1:2) та *жс* – ПАН.

Кожен з цих піків описує квазіелементарний процес, який характеризується кінетико-активаційними параметрами n , E_a і A , і який протікає (відбувається) в заданому температурному інтервалі (рис. 5). Відповідно, реальний процес розглядається як серія “елементарних” процесів. Математично такий сумарний процес описується системою диференціальних рівнянь:

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{sum} = \sum_{i=1}^m \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \sum_{i=1}^m \frac{A_i}{q} \exp\left(-\frac{E_{a_i}}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^{n_i}$$

де E_{a_i} , A_i і n_i , – енергія активації, передекспоненціальний множник i -го процесу і порядок реакції, відповідно, і m – число “елементарних” процесів.

Незалежний розрахунок E_a , A та n елементарних процесів проводився за допомогою комп’ютерної програми розробленої Гнатишиним С.Я. [32].

Розділення складних піків ДТГ кривих на складові підтверджує двостадійність процесу термоокиснювальної деструкції ПАН в зразках Гл/ПАН, а для зразка ПАН – три стадії. Результати обчислення кінетичних параметрів процесу термодеструкції досліджених зразків приведені в табл. 4.

Таблиця 4

Результати обчислення кінетичних параметрів процесу термодеструкції зразків композитів Гл/ПАН і ПАН

		Зразок			
		Гл/ПАН (2:1)	Гл/ПАН (1:1)	Гл/ПАН (1:2)	ПАН
Пік 1	T, K	635	631	661	682
	A	$3,257 \cdot 10^{10}$	$3,976 \cdot 10^9$	$3,489 \cdot 10^5$	$1,014 \cdot 10^{10}$
	$E_A, \text{кДж}$	150,48	138,34	91,30	122,27
	n	1,081	1,137	0,984	0,941
Пік 2	T, K	577	571	569	819
	A	$2,75 \cdot 10^6$	$3,15 \cdot 10^6$	$1,23 \cdot 10^5$	$2,54 \cdot 10^6$
	$E_A, \text{кДж}$	93,50	94,40	77,48	115,62
	n	1,012	0,978	1,082	1,315

Розраховані нами за ДТГ кривими, кінетичні параметри деструкції композитів Гл/ПАН є близькими за значеннями до літературних даних [33, 34], розрахованими за ТГ кривими. Як видно з табл. 3 енергія активації першої стадії деструкції (пік 1) зменшується при переході від співвідношення компонентів в композитах Гл : ПАН від 2 : 1 до 1 : 2. Енергія активації другої стадії (пік 2) зі збільшенням вмісту ПАН в композиті виходить на сталі значення ($E_A \approx 90,00 \pm 5,0$ кДж). При збільшенні вмісту ПАН в композиті (табл. 3) зменшується і значення стеричного множника (A) рівняння Арреніуса (табл. 1), що є ознакою впливу Гл на деструкцію ПАН [33] при високих вмістах ПМ. Значення величин стеричного множника для реакції, яку описує пік 2 є значно меншими, що може засвідчувати про відмінність механізмів термодеструкції ПАН, в різних температурних межах. Для термічної деструкції ПАН, яку описують два піки ДТГ кривої, в композитах Гл/ПАН за різного вмісту ПАН (табл. 4) порядок реакції (n) є практично рівним $1,0 \pm 0,15$ (табл. 4), тобто

термоокиснювальна деструкція ПАн протікає як реакція першого порядку. Із аналізу результатів рис. 5 і табл. 3 можна стверджувати, що перша стадія (пік 1) відповідає термоокиснювальній деструкції ПАн. Друга ж стадія (пік 2) відповідає термоокиснювальній деструкції важколетких чи нелетких продуктів деструкції ПАн, як наприклад сажа. Кінетичні параметри термоокиснювальної деструкції ПАн (табл. 4) є практично співмірними з літературними даними [33].

Висновки

Хімічним окиснення аніліну в 0,5 М водних розчинах оксалатної кислоти за наявності природного мінералу глауконіту вперше синтезовано ряд композитів із різним співвідношенням Гл:ПАн. Досліджено термічну стійкість отриманих композитів і порівняно її з термічною стійкістю поліаніліну. За результатами термічного аналізу встановлено, що процес термодеструкції поліаніліну і композитів Гл/ПАн є багатостадійним. В середовищі повітря розклад зразків протікає як термоокиснювальна деструкція, яка відбувається з виділенням тепла, тобто є екзотермічною. Порівняння результатів дериватографічних досліджень зразків показало, що термічні властивості і кінетичні параметри деструкції поліаніліну в композитах залежать від вмісту глауконіту. Зі зменшенням вмісту мінералу дещо підвищується термічна стійкість поліаніліну в зразках.

ЛІТЕРАТУРА

1. *MacDiarmid A.G.* Nobel Lecture: "Synthetic metals": A novel role for organic polymers // *Rev. Modern Phys.* – 2001. – Vol. 73, Iss. 3. – P. 701–712.
2. *Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // *Progr. Polym.* – 2009. – Vol. 34, Is 8 – P. 783–810.
3. *Eftekhari A.* Nanostructured conductive polymers: John Wiley & Sons Ltd., 2010. – 776 p.
4. *Sun X., Long Y., Wang P., Sun J., Ma J.* Preparation of conducting halloysite/polyaniline coaxial tubular nanocomposites in the presence of decorating halloysite as in situ dopant // *React. Funct. Polym.* – 2012. – Vol. 72, Is. 5 – P. 323–328.
5. *Attia N.F., Menemparabath M.M., Arepalli S., Geckeler K.E.* Inorganic nanotube composites based on polyaniline: Potential room-temperature hydrogen storage materials // *Inter. J. Hydrogen Energy* – 2013. – Vol. 38, Is. 22 – P. 9251–9262.
6. *Murali R.S., Padaki M., Matsuura T., Abdullah M.S., Ismail A.F.* Polyaniline in situ modified halloysite nanotubes incorporated asymmetric mixed matrix membrane for gas separation // *Separat. Purificat. Technol.* – 2014. – Vol. 132. – P. 187–194.
7. *Tokarský J., Neuwirthová L., Peikertová P., Kulhánková L., K. Mamulová Kutlákova, Matějka V., Capková P.* Polyaniline/TiO₂/kaolinite: The composite material with high electrical anisotropy // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 146, Is. 1-2. – P. 146–152.
8. *Wang B., Liu C., Yin Y., Tian X., Yu S., Chen K., P Liu., Liang B.* The electrorheological properties of polyaniline nanofiber/kaolinite hybrid nanocomposite // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 130, Is. 2. – P. 1104–1113.
9. *Baldissera A.F., Souza J.F., Ferreira C.A.* Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites // *Synth. Met.* – 2013. – Vol. 183. – P. 69–72.
10. *Belaib F., Meniai A.H., Lehocine M.B.* Elimination of Phenol by Adsorption onto Mineral/Polyaniline Composite solid Support // *Energy Procedia* – 2012. – Vol. 18. – P. 1254–1260.

11. *Marins J. A., Soares B. G.* A facile and inexpensive method for the preparation of conducting polyaniline–clay composite nanofibers // *Synth. Met.* – 2012. – Vol. 162. – P. 2087–2094.
12. *Barrosa De A., Ferreira M., Constantinoc C.J.L., Ferreira M.* Nanocomposites based on LbL films of polyaniline and sodium montmorillonite clay // *Synth. Met.* – 2014. – Vol. 197. – P. 119–125.
13. *Milojević-Rakić M., Janošević A., Krstić J., Nedić Vasiljević B., Dondur V., Ćirić-Marjanović G.* Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for efficient removal of glyphosate from aqueous solution // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2013. – Vol. 180 – P. 141–155.
14. *Kaur B., Srivastava R.* Simultaneous determination of epinephrine, paracetamol, and folic acid using transition metal ion-exchanged polyaniline–zeolite organic–inorganic hybrid materials // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2015. – Vol. 211. – P. 476–488.
15. *Yatsyshyn M.M., Reshetnyak O.V., Dumanchuk N.Ya., Kulyk Yu.O., Fartushok N.V., Stadyuk Yu.V.* Hybrid mineral-polymeric composite materials on the basis of the polyaniline and glauconite-silica // *Chem. Chem. Technol.* – 2013. – № 4. – P. 441–444.
16. *Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C., Makogon V., Zeffiro A., Bellani V., Lorenzo Di R., Cofrancesco P., Dondi D., Reshetnyak O., Korniy S.* Properties of glauconite/polyaniline composite prepared in aqueous solution of citric acid // *J. Polym. Environment.* – 2016 (in press).
17. *Hosseini M.G., Jafari M., Najjar R.* Effect of polyaniline–montmorillonite nanocomposite powders addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000 // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. – Vol. 206, Is. 2–3. – P. 280–286.
18. *Pan J., Yao H., Guan W., Ou H., Huo P., Wang X., Zou X., Li C.* Selective adsorption of 2,6-dichlorophenol by surface imprinted polymers using polyaniline/ silica gel composites as functional support: Equilibrium, kinetics, thermodynamics modelling // *Chem. Engineer. J.* – 2011. – Vol. 172, Is. 2–3. – P. 847–855.
19. *Kong M., Huang L., Li L., Zhang Z., Zheng S., Wang M.K.* Effects of oxalic and citric acids on three clay minerals after incubation // *Appl. Clay Sci.* – 2014. – Vol. 99. – P. 207–214.
20. *Prokeš J., Stejskal J.* Polyaniline prepared in the presence of various acids 2. Thermal stability of conductivity // *Polym. Degrad. Stability* – 2004. – Vol. 86, Is. 1. – P. 187–195.
21. *Яцишин М.М., Львів З.В., Галамай П.І. та ін.* Спосіб очистки глауконіту від кремнезему та інших домішок // Патент України на корисну модель № 86632 за заявкою № u 201307148 від 06.06.2013. Бюл. №1, рішення від 10.01.2014
22. *Закордонський В.П., Оленюк О.М., Гнатишин С.Я.* Застосування диференціальної термогравиметрії для вивчення кінетики термічної деструкції епоксидних полімерів // Фізико-хімія полімерів і реакційна здатність органічних сполук. Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 1992. – Вип. 32. – С. 68–73.
23. *Dhawale D.S., Salunkhe R.R., Jamadade V.S., Dubal D.P., Pawar S.M., Lokhande C.D.* Hydrophilic polyaniline nanofibrous architecture using electrosynthesis method for supercapacitor application // *Curr. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 10. – P. 904–909.
24. *Qi Y., Zhang J., Qiu S., Sun L., Xu F., Zhu M.* Thermal stability, decomposition and glass transition behaviour of PANI/NiO composites // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2009. – Vol. 98 – P. 533–537.
25. *Borros S., Munoz E., Folch I.* Study of some pyrolysis–gas chromatography indexes for the differentiation among oxidation states of polyaniline // *J. Chromatography A.* – 1997. – Vol. 837 – P. 273–279.
26. *Sreedhar B., Sairam M., Chattopadhyay D.K., Mitra P.P., Mohan Rao D.V.* Thermal and XPS Studies on Polyaniline Salts Prepared by Inverted Emulsion Polymerization // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – Vol. 101, Is. 1. – P. 499–508.

27. Hsieh T.-H., Ho K.-S., Bi X., Han Y.-K., Chen Z.-L., Hsu C.-H., Chang Y.-C. Synthesis and electromagnetic properties of polyaniline-coated silica/maghemite nanoparticles // *Eur. Polym. J.* – 2009. – Vol. 45, Is. 3. – P. 613–620.
28. Hacaloglu J., Argin E., Kucukyavuz Z.J. Characterization of Polyaniline via Pyrolysis Mass Spectrometry // *Appl. Pol. Sci.* – 2008. – Vol. 108. – P. 400–405.
29. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики, М.: Высшая школа. – 1984. – 463 с.
30. Sickfeld J., Mielke W. Application of thermal analysis for the investigation of epoxy resins // *Progr. Org. Coat.* – 1984. – Vol. 12, Is. 1. – P. 27–116.
31. Zakordonskiy V.P., Hnatyshin S.Y., Soltys M.M. Thermal Degradation of Epoxy Polymers. Method of the Evaluation of Kinetic Parameters on the Base of Thermogravimetric Data // *Polish J. Chem.* – 1998. – Vol. 72, No. 12. – P. 2610–2620.
32. Гнатюшин С.Я. Кінетичні закономірності термічної деструкції епоксидних полімерів: дис. ... канд. хім. наук : 02.00.04 – фізична хімія – Львів. – 1995. – 168 с.
33. Wang S.-X., Tan Z.-C., Li Y.-S., Sun L.-X., Li Y. A kinetic Analysis of Thermal Decomposition of Polyaniline/ZrO₂ Composite // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2008. – Vol. 92. – P. 483–487.
34. Li X., Chen W., Bian C., He J., Xu N., Xue G. Surface modification of TiO₂ nanoparticles by polyaniline // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 217. – P. 16–22.

SUMMARY

Viktoriia MAKOGON¹, Yuliia SEMENYUK¹, Mykhaylo YATSYSHYN¹, Viktor ZAKORDONSKIY¹, Nataliya DUMANCHUK², Nadiya FARTUSHOK²

THE THERMAL STABILITY OF THE HYBRID COMPOSITES BASED ON GLAUCONITE DOPED WITH POLYANILINE IN OXALIC ACID

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

²Lviv Medical Institute, Polishchuka Str. 76, 79015 Lviv, Ukraine

Samples of polyaniline and glauconite/polyaniline composites were obtained in 0.5 M aqueous solutions of oxalic acid using ammonium peroxydisulfate as chemical oxidant. Different ratios of aniline:glauconite such as 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 were used for the synthesis of the composites. The thermal properties and kinetics of thermal degradation of the synthesized samples were studied. Multistage thermal degradation of pure polyaniline and the composites was observed by thermogravimetry. According to the results of thermogravimetric analysis it was determined that the thermal stability of the composites decreases with increase of glauconite content. At the increase of polyaniline concentration in the composites temperature limits of thermo-oxidative degradation expand from ~225 – 380 °C to ~225 – 480 °C while for pure polyaniline they are ~230 – 670 °C. Activation energy, exponential factor and order of the reaction for the thermal degradation of polyaniline and its decomposition products were calculated using complex computer processing of the thermogravimetric curves and differential thermal analysis. Activation parameters of the thermal degradation of the composites depend on the content of mineral filler.

Keywords: chemical synthesis, polyaniline, glauconite, composite, thermal stability, kinetics.

Стаття надійшла 11.07.2016.
Після доопрацювання 05.08.2016.
Прийнята до друку 08.08.2016.

УДК 547.832.54-39.547.832

Володимир ДУТКА, Марія МАЦЮК, Наталія МАЦЮК, Галина ЗАСТАВСЬКА

ВПЛИВ РЕАКЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ШВИДКІСТЬ ОКИСНЕННЯ ХІНОЛІНУ ПЕРОКСИДЕКАНОВОЮ КИСЛОТОЮ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: vdutka@ukr.net*

Вивчено швидкість окиснення хіноліну (ХН) пероксидекановою кислотою (ПДК) в різних органічних розчинниках. Знайдено сумарні константи швидкості реакції окиснення (k) та енергії активації ($E_{ак}$) в різних органічних середовищах. Між параметрами перехідного стану ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger існує лінійна залежність, яка вказує на наявність компенсаційного ефекту в серії наших дослідів. На сумарні константи швидкості та енергії активації впливає як сольватація хіноліну так і ПДК. Сумарні константи швидкості окиснення зростають в ряду 8-оксихінолін <піридин<хінолін<акридин.

Ключові слова: пероксикислоти, окиснювальні реакції, константи швидкості, хінолін, 8-оксихінолін, енергія активації.

Вступ

Процеси окиснення ароматичних нітрогенвмісних гетероциклічних сполук широко застосовують для різноманітних цілей. Реакцію окиснення хіноліну (ХН) та його похідних пероксидом водню часто застосовують для повної деградації нітрогенвмісних сполук, оскільки ці речовини є одними із небезпечних забруднювачів довколишнього середовища [1, 2]. Автори роботи [3] використовували як окисник хіноліну ферати (VI) та запропонували механізм досліджуваного процесу. Окиснення ароматичних гетероциклічних сполук пероксикислотами проходить м'яко та призводить до утворення відповідних N-оксидів [4]. Реакції окиснення піридину та його похідних пероксидними сполуками широко вивчали [5, 6], однак вплив реакційного середовища на такі процеси маловивчений, хоча можна очікувати, що розчинник який використовується у реакції буде впливати як на швидкість, так і на вихід продуктів. В роботах [7, 8] відзначено, що спектральні характеристики похідних хіноліну суттєво залежать від природи розчинника в якому проводили дослідження, що очевидно зв'язано зі зміною реакційної здатності досліджуваних сполук. Метою нашої роботи було дослідження впливу розчинників на реакції окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою (ПДК). Окиснювальні властивості ПДК практично не відрізняється від властивостей пероксиоцтової кислоти (ПОК), яку часто використовують в таких реакціях. Широке використання ПОК на практиці обмежене, що обумовлено високою вибухонебезпечністю цього окисника. Пероксидеканова кислота не є вибухонебезпечною, тому процеси окиснення за її

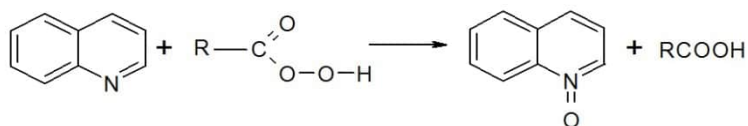
участью проходять керовано. Важливою перевагою пероксидеканової кислоти є її м'яка дія, крім того препарати ПДК досить легко очистити. Дослідження впливу органічних розчинників на швидкість окиснення ХН пероксидекановою кислотою може дати корисну інформацію для оптимального проведення окиснювальних реакцій.

Методика експерименту

У роботі використовували ПДК, яку одержували реакцією деканової кислоти з пероксидом водню в середовищі сульфатної кислоти [9]. Після синтезу, отриманий препарат декілька раз очищували перекристалізацією з гексану та визначали чистоту препарату методом йодометрії [10]. У всіх кінетичних дослідах застосовували зразки ПДК з вмістом активного кисню не менше 98,5%. Основною домішкою в препараті ПДК була деканова кислота. Органічні розчинники та хінолін очищували за методиками [11, 12] та фракціонували в атмосфері аргону. Вивчення кінетики окиснення хіноліну, 8-оксихіноліну, піридину та акридину проводили в скляному реакторі, який поміщали в термостат, температуру в якому підтримували з точністю $\pm 0,05$ К в атмосфері аргону. Всі кінетичні досліди проводили в інтервалі температур 303–323 К. Розчин хіноліну певної концентрації у досліджуваному розчиннику вводили в реактор і термостатували при заданій температурі. В реактор швидко додавали термостатований розчин ПДК і відмічали початок реакції. Проби відбирали через певні проміжки часу та аналізували їх на вміст пероксикислоти, яка не прореагувала, йодометрично [10]. Похибка у визначенні ефективних констант швидкості окиснення не перевищувала 4% відн.

Результати та їх обговорення

Процес окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою відбувається з утворенням *N*-оксиду хіноліну і деканової кислоти:



Окиснення ХН перебігає за механізмом подібним до реакції окиснення піридину [13]. На першій стадії процесу окиснення швидко формується проміжна сполука ХН-ПДК, яка розпадаючись на другій стадії дає продукти реакції. Перша стадія процесу окиснення перебігає дуже швидко і характеризується константою рівноваги, а друга стадія, яка визначає загальну швидкість реакції, – «істинною» константою швидкості. Як на першу, так і на другу стадію буде впливати розчинник в якому перебігає процес.

Кінетичні криві для досліджуваної реакції окиснення ХН у всіх розчинниках лінійні в координатах $\ln(C_0/C_T)$ від τ , що вказує на те, що кінетику процесу можна описати кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. На рис. 1 наведені кінетичні криві реакції окиснення хіноліну ПДК в середовищі оцтової кислоти. За тангенсом кута нахилу залежностей $\ln(C_0/C_T)$ від τ знаходили ефективні константи швидкості окиснення (k). Збільшення температури призводить до збільшення швидкості реакцій. За температурною залежністю величин k було розраховано ефективні енергії активації процесу ($E_{\text{ак}}$). Числові значення констант швидкості окиснення та $E_{\text{ак}}$ наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Ефективні константи швидкості окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою у досліджуваних розчинниках (вихідні концентрації ПДК та ХН – 0,05 моль/л)

№ п/п	Розчинник	$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}; \Delta k = \pm 0,04k$					* $E_{ак}$, кДж/моль
		303К	308К	313К	318К	323К	
1.	Ацетон	4,68	6,10	7,85	8,70	13,3	44,4
2.	Бензен	21,2	27,7	38,8	50,5	62,5	42,0
3.	Оцтова кислота	3,95	4,45	6,00	6,65	8,10	29,6
4.	Пропанол-2	2,05	4,70	7,06	8,08	10,9	63,0
5.	Хлорбензен	15,6	18,2	20,1	25,2	32,0	28,3
6.	Хлороформ	14,9	17,6	29,3	61,5	120	87,2
7.	Бутилацетат	2,00	3,83	4,68	5,35	6,50	43,5
8.	Нітробензен	21,6	24,6	30,9	42,8	45,3	32,8
9.	Тетрахлорметан	10,2	14,8	16,3	28,2	39,7	53,9

* $E_{ак}$ визначено з похибкою $\pm 5,0$ кДж/моль.

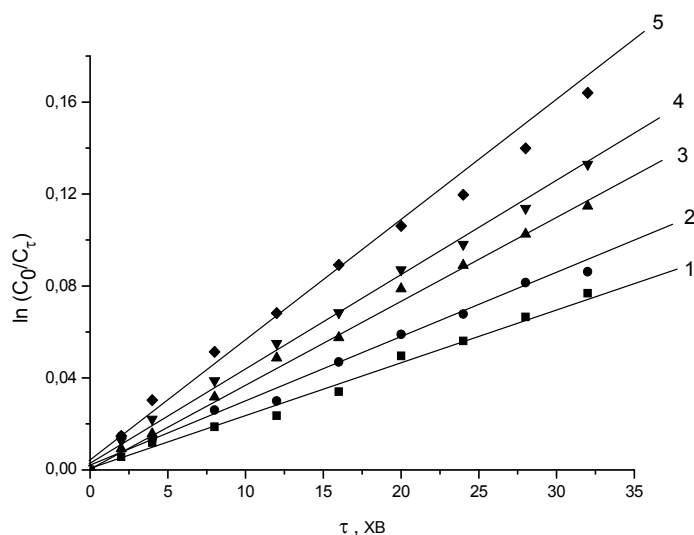


Рис. 1. Кінетичні криві процесу окиснення хіноліну ПДК в розчині оцтової кислоти. Вихідні концентрації ХН та ПДК рівні 0,05 моль/л Температура, К: 1 – 303 К; 2 – 308 К; 3 – 313 К; 4 – 318 К; 5 – 323К.

Отримані результати вказують на те, що середовище в якому проводять реакцію впливає на швидкість окиснення. Так, у бутилацетаті при 303 К числове значення k найменше і складає $2,00 \cdot 10^{-5} \cdot \text{c}^{-1}$, тоді як в нітробензені числове значення k у десять раз вище. Енергії активації ($E_{ак}$) процесів окиснення лежать в межах 28,3 – 87,2 кДж/моль і суттєво залежать від природи реакційного середовища, в якому проводили реакцію. Таким чином, реакційне середовище впливає як на числові

значення (k), так і ($E_{ак}$). Розчинник, який застосовували для проведення реакції, змінює реакційну здатність обох реагентів ПДК та ХН. Як відомо, реакційна здатність ПДК в окиснювальних реакціях найвища в тих розчинниках, в яких О-О група пероксикислоти утворює п'ятичленний цикл з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком. Розчинники, які можуть утворювати асоціати з молекулами пероксикислот, утворюючи міжмолекулярні водневі зв'язки, суттєво зменшують швидкість окиснювальних реакцій. В умовах наших дослідів для ПДК спостерігається подібна залежність. В розчинах тетрахлорметану, нітробензену, бензену, хлорбензені та хлороформу швидкість окиснення ХН – висока. В середовищах, здатних утворювати асоціати з молекулами ПДК, а саме: ацетоні, оцтовій кислоті, пропанолі-2 та бутилацетаті швидкість реакції – менша. Дослідження ІЧ-спектрів розчинів ПДК підтверджує висновок про існування молекул в «інертних» розчинниках у вигляді п'ятичленного циклу з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком (рис. 2).

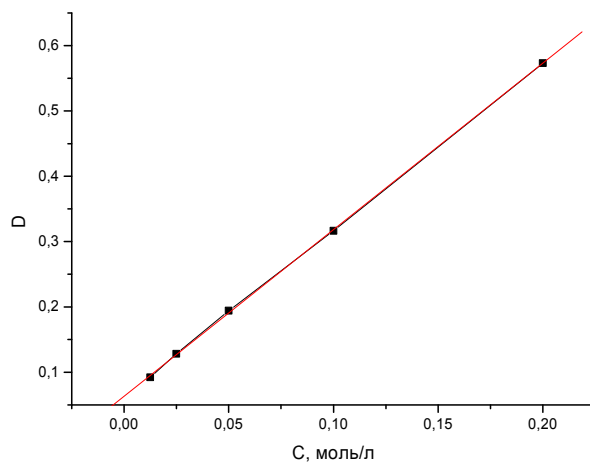


Рис. 2. Залежність значення оптичної густини D при $\lambda = 3280 \text{ см}^{-1}$ від концентрації ПДК.

Характеристичною смугою в ІЧ-спектрі є смуга поглинання при 3280 см^{-1} , яка відповідає частоті поглинання ОН групи, зв'язаної внутрішньомолекулярним водневим зв'язком [14, 15]. Слабка смуга поглинання О-О зв'язку в спектрі розчину ПДК у тетрахлорметані простежується за довжини хвилі 865 см^{-1} . Зазначимо що, згідно з отриманими даними внутрішньомолекулярний водневий зв'язок має значну міцність. Спектроскопічні дослідження в інтервалі довжин хвиль від 4000 до 2500 см^{-1} для розчинів ПДК з різною концентрацією практично не змінює положення і характеру смуги поглинання при 3280 см^{-1} . Зміна концентрації ПДК від $0,0125$ до $0,2$ моль/л у розчині тетрахлорметану приводить до пропорційного зростання оптичної густини смуги 3280 см^{-1} (рис. 2). Це свідчить, що за помірних концентрацій молекули пероксикислоти існують у мономерному стані з внутрішньо-

молекулярним водневим зв'язком. При збільшенні концентрації пероксикислоти в розчині можуть утворюватись асоціати з декількох молекул ПК. У цьому разі закон Ламберта–Бугера–Бера порушуватиметься. У розчинниках, які можуть утворювати з ПК міжмолекулярні водневі зв'язки спектр у ділянці 3280 см^{-1} суттєво змінюватиметься при чому водночас буде змінюватися реакційна здатність пероксикислот. Дослідження спектрів ПДК у розчині ацетону, етилацетату та діоксани засвідчує, що положення смуги при 3280 см^{-1} дещо зміщається та розмивається, а це є ознакою утворення міжмолекулярних водневих зв'язків між пероксикислотою та розчинником. Середовище може змінювати реакційну здатність хіноліну. Розчинники, які мають кислий характер, можуть утворювати асоціати з молекулами ХН, які характеризуються значною основністю. Тому в таких розчинниках швидкість окиснення буде зменшуватися в порівнянні з «інертними» розчинниками.

На основі отриманих результатів були розраховані параметри перехідного стану реакції окиснення. В ході розрахунків отримано термодинамічні параметри ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger і ΔG^\ddagger , які приведені у табл. 2. Числові значення величин ΔH^\ddagger лежать в межах $25,60\text{--}84,50\text{ кДж/моль}$. Від'ємні значення величин ΔS^\ddagger свідчать про більшу впорядкованість перехідного стану порівняно з вихідним. Слід відзначити, що величини ΔG^\ddagger змінюються у значно менших межах $94,70\text{--}111,60$. Вказані залежності можуть свідчити про наявність компенсаційного ефекту у серії наших дослідів. Побудова залежності між параметрами ΔH^\ddagger і ΔS^\ddagger підтверджує цей висновок (рис. 3). Наявність компенсаційного ефекту вказує на складний характер впливу розчинника на досліджуваний процес.

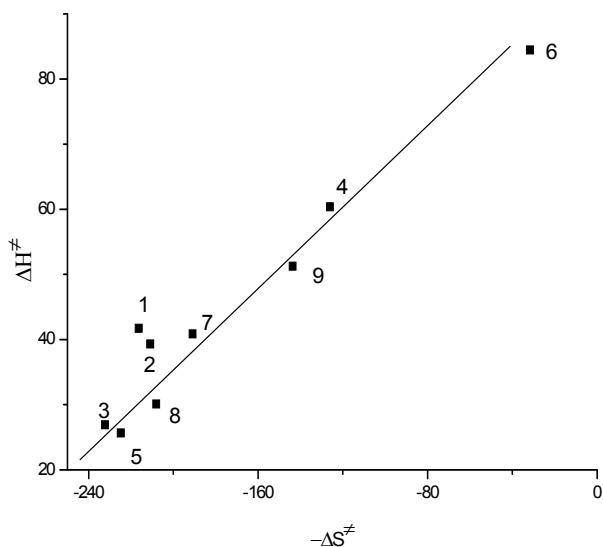


Рис. 3. Залежність між параметрами перехідного стану ΔH^\ddagger і ΔS^\ddagger . (Номери точок відповідають номерам розчинників у табл. 2).

Таблиця 2

Активіаційні параметри процесу окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою у вивчених розчинниках

№ п/п	Розчинник	$E_{ак}$, кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль К	ΔG^\ddagger , кДж/моль
1.	Ацетон	44,4	41,7	216	111,6
2.	Бензен	42,0	39,3	210	107,4
3.	Оцтова кислота	29,6	26,9	232	101,9
4.	Пропанол - 2	63,0	60,4	126	101,1
5.	Хлорбензен	28,3	25,6	224	98,2
6.	Хлороформ	87,2	84,5	31	94,7
7.	Бутилацетат	43,5	41,0	190	102,5
8.	Нітробензен	32,8	30,1	208	97,3
9.	Тетрахлорметан	53,6	51,3	143	97,7

Порівнюючи отримані результати окиснення хіноліну та акридину з результатами попередніх досліджень для процесу окиснення піридину пероксидекановою кислотою, встановлено, що реакція окиснення акридину відбувається найшвидше, хіноліну більш повільно, а піридин окиснюється найповільніше (табл. 3).

Таблиця 3

Ефективні константи швидкості окиснення акридину, хіноліну, піридину та 8-оксихіноліну пероксидекановою кислотою у досліджуваних розчинниках (вихідні концентрації ПДК та нітрогеновмісної сполуки - 0,05 моль/л)

№ за/п	Розчинник	$k_{эф} \cdot 10^5 \text{ c}^{-1} \Delta k = \pm 0,03k$						$E_{акт.}$, кДж/моль $\Delta E = \pm 5,0$
		303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	328 К	
Акридин								
1	Ацетон	6,15	8,70	12,2	14,9	21,5	30,3	50,1
2	Бензен	37,8	48,6	58,0	75,5	94	126	40,5
3	Етилацетат	10,7	15,9	19,4	24,8	25,7	–	35,9
Хінолін								
1	Ацетон	4,68	6,10	7,85	8,70	13,30	16,0	44,4
2	Бензен	21,2	27,7	38,8	50,5	62,5	83,5	42,0
Піридин								
1	Ацетон	–	1,59	2,14	2,81	3,94	5,25	49,9
2	Бензен	4,00	5,75	6,90	8,91	12,50		44,8
3	Етилацетат	4,62	6,65	8,70	11,6	14,8	–	47,7
8-оксихінолін								
1	Ацетон	1,16	1,71	2,08	2,67	3,42	4,24	39,4
2	Бензен	11,8	14,6	18,7	24,3	29,5	36,5	37,9
3	Етилацетат	2,11	3,08	4,35	5,85	8,05	–	57,4

Очевидно із збільшенням молекулярної маси ароматичної гетероциклічної сполуки зростає електронна густина на атомі азоту, що і призводить до збільшення швидкості окиснення в ряду: 8-оксихінолін < піридин < хінолін < акридин. Окиснення 8-оксихіноліну перебігає у всіх розчинниках найповільніше. Вказаний факт можна пояснити тим, що в молекулі 8-оксихіноліну існує внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок між гідрогеном ОН групи та атомом азоту [16]. Блокування реакційного центру і приводить до зниження швидкості окислювального процесу.

Висновки

Розчинник в якому перебігає процес окиснення ХН пероксикислотою змінює реакційну здатність обох реагентів. Між параметрами перехідного стану ΔH^\ddagger і ΔS^\ddagger існує лінійна залежність, яка свідчить про наявність компенсаційного ефекту в серії наших дослідів. З ростом молекулярної маси ароматичної гетероциклічної сполуки швидкість окиснення ПДК зменшується.

ЛІТЕРАТУРА

1. Miller C. M., Valentine R. L. Hydrogen Peroxide Decomposition and Quinoline Degradation in the Presence of Aquifer Material // Water Res. – 1995. – Vol. 29, № 10. – P. 2353 – 2359.
2. Thomsen A. B. Degradation of quinoline by wet oxidation – kinetic aspects and reaction mechanisms // Water Res. – 1998. – Vol. 32, № 1. – P. 136 – 146.
3. Zhiyong Luo, Xueming Li, Jun Zhaj Kinetic investigations of quinoline oxidation by ferrate (VI) // Environ. Technol. – 2016. – Vol. 37. – № 10. – P. 1249 – 1256.
4. Прилежаева Е. Н. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. – М.: Наука, 1974. – 331 с.
5. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. – М.: Химия, 1972. – 465 с.
6. Эльдерфилд Р. Гетероциклические соединения : [в 8 т.]. – М.: Изд-во иностр. лит., 1953 – 1969.
7. Naik L. R., Math N.N.. Photo Physical Properties of 8-Hydroxy Quinoline // Indian J. Pure Appl. Phys. – 2005. – Vol. 43, № 10. – P. 793 – 749.
8. Tukhvatullin F.H., Jumbaev A., Hushvaktov H., Absanov A. Hudoyberdiev B. Raman spectra and intermolecular hydrogen bonds in solutions of quinoline // Ukrain. J. Phys. – 2012. – Vol. 57, № 2. – P. 248 – 255.
9. Parker W. E., Riccuti C., Ogg C.L., Swern D. Peroxides II. Preparation, characterization and polarographic behavior of long-chain aliphatic peracids // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77, № 15. – P. 4037 – 4041.
10. Антоновский В. Л. Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. – М.: Химия, 1978. – 308 с.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 520 с.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976.
13. Дутка В. С., Мацюк Н. В., Дутка Ю. В. Вплив реакційного середовища на окиснення ароматичних нітрогенвмісних сполук пероксикислотами // Журн. Физ. Хим. – 2011. – Vol. 85, № 1. – С. 51 – 56.
14. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кетрин Д., Моррил М. Идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1983.
15. Жуковский В. Я. Инфракрасные спектры перпеларгоновой кислоты в растворах // Журн. Физ. Хим. – 1983. – Т. 57, № 9. – С. 2353 – 2354.

16. Дутка В. С., Мацюк М. В., Заставська Г. М., Мацюк Н. В. Молекулярне моделювання реакції окиснення хіноліну та 8-оксихіноліну пероксидекановою кислотою // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2016. – Вип. 57. – С. 505 – 512.

SUMMARY

Volodymyr DUTKA, Maria MATSYUK, Natalia MATSYUK, Galina ZASTAVSKA

INFLUENCE OF THE REACTION MEDIUM ON THE RATE OF OXIDATION OF QUINOLINE BY PEROXYDECANIC ACID

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vdutka@ukr.net*

The influence of the reaction medium on the rate of oxidation of quinoline by peroxydecanoic acid was studied. Effective rate constants (k) and energy of activation (E_{act}) investigated process founded. It was shown that the reaction medium has a significant effect on the rate of the oxidation process. Between the values of ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger parameters of transient state is a linear relationship, which indicates on the presence of compensatory effect in series of our experiments. This shows the complexity of the effects of solvents on the study process. The possible mechanism studied processes, which consists of two stages was proposed. At the first stage is the rapid formation of intermediate compound quinoline – peroxydecanoic acid which decompose is forming molecules of quinoline-N-oxide and decanoic acid. For the oxidation of heterocyclic compound equation of kinetic rate was proposed. The received kinetic data for the oxidation reaction of quinoline, 8-hydroxyquinoline, pyridine and acridine indicate that the mechanisms of the studied reactions are similar. In the rate constant of oxidation and energy of activation affects: solvation of quinoline and peroxydecanoic acid. Reaction of acridine oxidation is the fastest, oxidation of 8-oxyquinoline is slowest. The rate of oxidation of increases among 8-oxyquinoline < pyridine < quinoline < acridine. Values E_{ak} in all cases are within 57,4 – 35,9 kJ/mol. It should be noted that the "inert" solvents rate constant of the oxidation reaction is higher and energy of activation is slightly lower. Solvents that are capable to solvation of substrate oxidizing and peroxyacids will reduce the rate of reaction and increase the energy of activation of the process.

Keywords: peroxy acids, oxidation reaction, rate constant, quinoline, 8-oxyquinoline, energy of activation.

Стаття надійшла: 21.07.2016.
Після доопрацювання: 05.08.2016.
Прийнята до друку: 08.08.2016.

УДК 678.746.52 : 620.193.4 : 543.552

*Лілія БАЗИЛЯК¹, Андрій КИЦЯ¹, Денис КАЛІН², Ярослав ЗІНЬ³,
Олександр РЕШЕТНЯК²*

АНТИКОРОЗИЙНА АКТИВНІСТЬ НАНОРОЗМІРНОГО ПОЛІАНІЛІНУ ОТРИМАНОГО В ПРИСУТНОСТІ ІОНІВ *d*-ЕЛЕМЕНТІВ

¹*Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
вул. Наукова, 3а, 79053. Львів, Україна
e-mail: bazyljak.L.I@nas.gov.ua*

²*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

³*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, 79053 Львів, Україна*

*Методом окиснювальної поліконденсації аніліну в присутності іонів *d*-елементів синтезовані зразки нанорозмірного поліаніліну (ПАН). Встановлено, що за присутності в реакційному середовищі іонів Zn^{2+} формуються нанопластинки ПАН, в присутності іонів Co^{2+} і Ni^{2+} утворюються нанострижні, тоді як в присутності іонів Cu^{2+} – глобули діаметром 200–400 нм, при чому такі метали не входять до складу кінцевого продукту. Методом потенціодинамічної поляризації визначені значення струмів корозії алюмінієвого сплаву Д16 в середовищі синтетичного кислого дощу з добавками синтезованого ПАН і виявлено, що значення струмів корозії залежать від морфології отриманого продукту. На основі співставлення результатів потенціодинамічних досліджень з даними електронної мікроскопії встановлено, що антикорозійна активність нанорозмірного ПАН зростає залежно від форми його агрегатів в послідовності: «пластинки < глобули < нанострижні».*

Ключові слова: наноструктурований поліанілін, корозія, алюмінієвий сплав.

Вступ

Одним з перспективних напрямків досліджень в теорії і практиці захисту металів від корозії є створення та вивчення властивостей електропровідних полімерів [1–3] як інгібіторів корозії металів та захисних покриттів [4–6]. На думку багатьох дослідників, такі речовини можуть з часом замінити токсичні пасивуючі пігменти на основі хроматів [7–8], зокрема, вже на сьогодні відомими промисловими пігментами на основі електропровідних полімерів є Versicon (*Allied-Signal, Ink., USA*), Ormecon (*Ormecon Chemie GmbH, Germany*) та ін.

Серед широкого спектру електропровідних полімерних матеріалів поліанілін (ПАН) [9] заслуговує на особливу увагу науковців, оскільки володіє низкою унікальних фізико-хімічних властивостей, зокрема характеризується високою стабіль-

ністю в різних умовах, можливість проведення зміни хімічних та електричних властивостей допуданням/депуданням, простотою синтезу і низькою собівартістю використовуваних реагентів для його проведення, а також широким спектром можливого використання при створенні антикорозійних покриттів. Зокрема, в роботі [10] досліджені покриття на основі ПАН, полі-3-гексилтіофену, полі-3-октилтіофену, полі-3-тієнілметилацетату та полі-3-тієнілетилацетату і встановлено, що найкращими протекторними властивостями володіють покриття власне на основі ПАН.

Вважається [11–14], що антикорозійна активність ПАН спричинена багатьма факторами, зокрема його стандартний електродний потенціал рівний 0,43 В (відн. н. к. е.), тобто непористе покриття з ПАН за своїми властивостями буде схожим до покриття з мідно-срібного сплаву. Іншою важливою властивістю ПАН є його каталітична редокс-активність, завдяки якій можливою є пасивація металів в присутності хлорид-аніону. Виділяють три фази антикорозійної дії покриттів на основі ПАН [11]. Перша фаза – пасивація поверхні металу, друга – активний антикорозійний захист за участю допованої форми ПАН і третя – перехід до бар'єрного захисту після незворотнього переходу протонованої форми ПАН в непротоновану. Детально реакції, які відбуваються на поверхні заліза та його сплавів, розглянуті в роботах [12–14] і представлені на схемі (див. рис. 1).

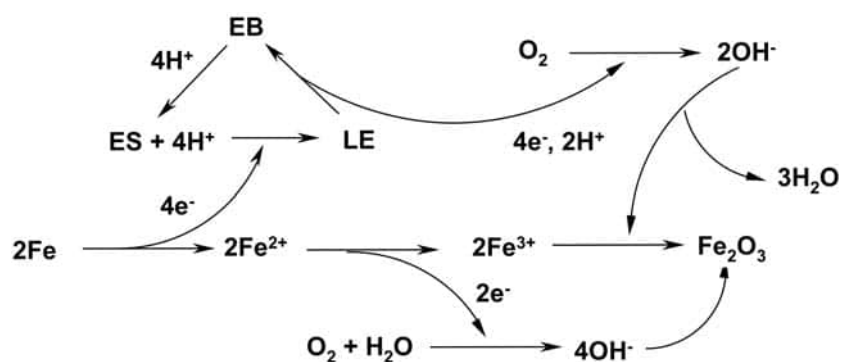
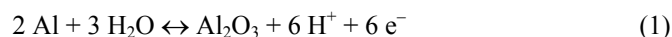


Рис. 1. Механізм дії ПАН як редокс-каталізатора утворення пасивуючого шару.

EB – емеральдинова основа, ES – сіль емеральдинової основи,
LE – лейкоемеральдинова основа [12–14].

В захисних покриттях можливим є використання як провідної (сіль емеральдинової основи), так і непровідної (емеральдинова основа) форм ПАН. В першому випадку покриття буде відігравати функцію пасивуючого шару, який за своїми властивостями є схожим до покриття з мідно-срібного сплаву. У випадку ж застосування непровідної форми, ПАН буде відігравати роль інгібітора корозії.

Відомими є також дослідження антикорозійної активності ПАН-покриттів на поверхнях кольорових металів та їх сплавів, зокрема сплавів на основі алюмінію [15–19]. Механізм дії пасивуючої плівки в такому випадку є схожим до механізму пасивації заліза і його можна подати у вигляді наступних перетворень (1) – (3) [18]:





де LS – лейкомеральдинова сіль.

Перспективним напрямком використання ПАН при захисті металів від корозії є введення його до складу лакофарбових композицій як антикорозійного пігменту [20]. При цьому, основною вимогою до таких пігментів є їх висока дисперсність – розмір частинок не повинен перевищувати 100–200 нм [12]. Водночас, на антикорозійні характеристики ПАН має вплив також форма отримуваних в процесі поліконденсації агломератів.

В попередній роботі [21] досліджений вплив окремих іонів *d*-елементів на кінетику формування, розмір і форму отриманого ПАН, встановлено, що форма отримуваних агломератів ПАН залежить від природи *d*-елемента, а також показано, що такі іони можуть відігравати роль каталізатора розкладу персульфату амонію (у випадку іонів Cu^{2+} і Co^{2+}) або інгібітору процесу поліконденсації аніліну (у випадку Zn^{2+}). Метою даної роботи було дослідити антикорозійну активність зразків ПАН різної структури (аморфні глобули, пластинки, нанострижні), отриманих в присутності іонів Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} та Zn^{2+} і показати можливість їх використання як пігментів при захисті металів від корозії.

Матеріали та методи дослідження

Синтез нанорозмірного ПАН різної структури в присутності іонів *d*-елементів проводили за методикою [21] окиснювальною поліконденсацією аніліну (АН) («ч.»), «Сфера Сім»), який додатково переганяли під вакуумом. Окисником слугував пероксидисульфат амонію (ПДСА) (*Merck*, $\geq 98,0\%$), а для створення кислого середовища використовувалася льодяна оцтова кислота CH_3COOH (ГОСТ 61–75).

Для отримання зразків нанорозмірного ПАН різної структури використані такі солі металів *d*-елементів: $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (*Merck*, $\geq 98,0\%$).

Дослідження форми агломератів та елементного складу синтезованих зразків нанорозмірного ПАН проводилися за методом електронної мікроскопії з використанням сканувального електронного мікроскопа (SEM) EVO-40XVP (*Carl Zeiss*) (прискорювальна напруга 0,2–30 кВ, кратність збільшення 7х – 1000000х, матеріал катоду – вольфрам) із системою енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу INCA Energy 350 (з опцією кількісного аналізу елементів в діапазоні від бору до плутонію).

Для проведення досліджень з вивчення антикорозійної активності нанорозмірного ПАН використаний алюмінієвий сплав Д16 (ГОСТ 4784–97). Такий сплав використовують для силових елементів конструкцій літаків, кузовів автомобілів, для деталей, які працюють в широкому діапазоні температур, а тому розробка способів їх захисту від корозії є актуальним завданням.

Для порівняння антикорозійної активності синтезованих нанорозмірних зразків ПАН з промисловими пігментами використаний цинкмолібдатний антикорозійний пігмент *Actirox 106* (*Nubiola USA, Inc.*).

Характеристики корозійних процесів, які відбуваються на поверхні сплаву Д16, досліджували методом потенціодинамічної поляризації з використанням потенціостату *Gill AC* (*ACM Instruments*). Електродом порівняння був насичений хлорид-срібний електрод типу ЭВЛ–1М1, допоміжним слугував платиновий електрод.

Швидкість зміни потенціалу складала 1 мВ/с. За поляризаційними кривими визначали значення струмів корозії екстраполяцією лінійних ділянок поляризаційних кривих на потенціал корозії. На зразках для електрохімічних досліджень виокремлювали робочу частину площею 1 см² нанесенням ізоляційного водостійкого лакового покриття, після чого зразки поміщали в робочий розчин (суспензія синтезованих зразків нанорозмірного ПАн різної структури (1 г/л) у водному розчині сульфатної кислоти, рН = 4,5). Потенціодинамічні дослідження проводили після 3-х та 24-х год. витримки відповідних зразків у корозійному середовищі.

Результати досліджень та їх обговорення

Зразки нанорозмірного ПАн отримані окиснювальною поліконденсацією аніліну (Ан) у водному середовищі при кімнатній температурі за наступних початкових концентрацій реагентів: $C_0(\text{Ан}) = 0,2$ моль/л, $C_0(\text{ПДСА}) = 0,3$ моль/л, $C_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,6$ моль/л, $C_0(\text{Me}^{2+}) = 0,1$ моль/л [21].

Результати дослідження форми, розміру та елементного складу отриманих зразків ПАн наведені на рис. 2 і в таблиці. Встановлено, що на форму і розмір утворених агломератів ПАн значний вплив має природа d -елементу. Так, за присутності в реакційному середовищі іонів Zn^{2+} формуються нанопластинки ПАн у вигляді лаврових листочків, в присутності іонів Co^{2+} і Ni^{2+} утворюються нанострижні, тоді як в присутності іонів Cu^{2+} – глобули діаметром 200–400 нм. Практично повна відсутність металів в отриманих зразках (за винятком ПАн–Cu) дозволяє припустити, що відповідні іони відіграють роль каталізаторів (у випадку Co^{2+} , Ni^{2+}) або інгібіторів (Zn^{2+}) поліконденсації Ан [21].

Таблиця

Розмір агломератів та вміст металів в зразках нанорозмірного ПАн, отриманого в присутності іонів Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} та Zn^{2+}

Зразок	Форма агломератів / розмір, нм	Вміст металу, % мас.
ПАн	Глобули / 500÷1500	–
ПАн–Zn	Пластинки / (1000÷3000)×(2000÷5000)×(50÷100)	0,03
ПАн–Cu	Глобули / 200÷400	0,61
ПАн–Co	Нанострижні / (50÷300)×(500÷2000)	0,03
ПАн–Ni	Нанострижні / (150÷200)×(700÷1000)	0,06

Водночас, деяка кількість міді в зразку ПАн–Cu (див. таблицю) може вказувати на утворення d - π комплексів [22–23] в процесі поліконденсації аніліну [21].

З метою вивчення антикорозійної активності синтезованих зразків ПАн за методом потенціодинамічної поляризації досліджені характеристики корозійних процесів, які відбуваються на поверхні сплаву Д16 (див. рис. 3).

Встановлено (рис. 4), що значення струмів корозії (I) сплаву Д16 в синтетичному кислому дощі в присутності синтезованих зразків ПАн знижуються в 2–250 разів залежно від умов синтезу ПАн, при чому, в присутності зразка ПАн–Ni значення I наближається до такого, як і у випадку промислового цинкмолібдатного антикорозійного пігменту *Actirox* 106, тобто $1,9 \times 10^{-4}$ і 1×10^{-4} мВ для ПАн–Ni та *Actirox* 106 відповідно.

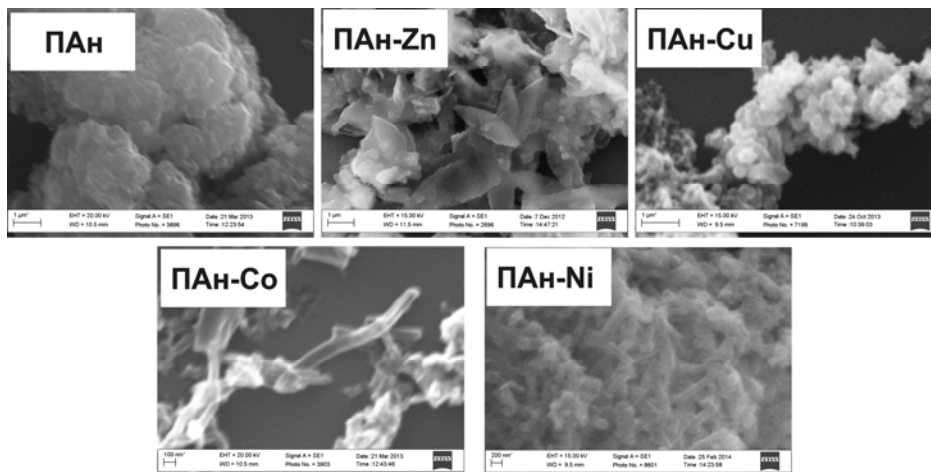


Рис. 2. СЕМ-зображення зразків нанорозмірного ПАн, отриманого у відсутності металів d -елементів та в присутності іонів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} .

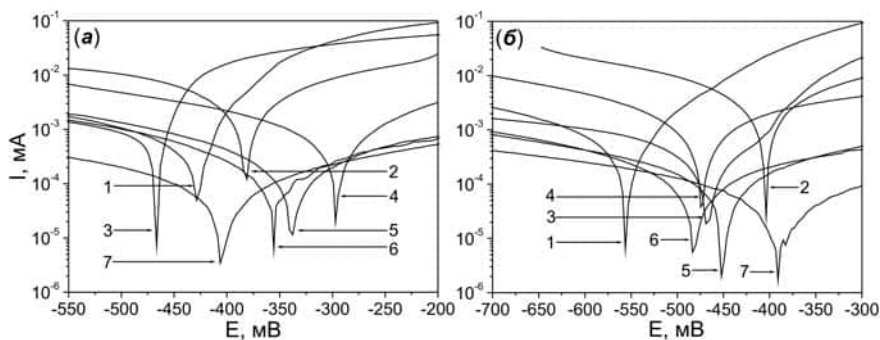


Рис. 3. Потенціодинамічні поляризаційні залежності для сплаву Д16 в середовищі синтетичного кислого дощу з додатками синтезованих пігментів через 3 (а) та 24 (б) год витримки. 1 – без добавок, 2 – ПАн, 3 – ПАн-Zn, 4 – ПАн-Cu, 5 – ПАн-Co, 6 – ПАн-Ni, 7 – *Actirox* 106. Концентрація пігментів становила 1 г/л.

Як видно з рис. 4, після витримки зразка Д16 в середовищі кислого дощу впродовж 24 год. значення струму корозії зростає на 30 %, що свідчить про поступове руйнування оксидної захисної плівки Al_2O_3 і пришвидшення корозії сплаву. Водночас, в присутності добавок синтезованих пігментів до корозійного середовища такі значення знижуються на 10–30 %. Відомо [24], що процеси корозії алюмінієвих сплавів здебільшого зосереджені навколо зерен приповерхневих інтерметалідів (наприклад Al_2Cu), в результаті чого в корозійне середовище вивільняються іони Cu^{2+} , які, в свою чергу, є активаторами корозії і спричиняють утворення вторинних зародків корозії. Таким чином, зважаючи на умови проведення досліджень, можна припустити, що гранули ПАн відіграють роль адсорбера іонів Cu^{2+} , зменшуючи

імовірність утворення вторинних зародків корозії. Таке припущення виглядає досить імовірним зважаючи на отримані експериментальні результати, а саме на те, що краща антикорозійна активність спостерігається для зразків з найбільш впорядкованою формою агломератів (ПАН–Ni). Водночас, впливом залишкових кількостей металу в зразках ПАН можна знехтувати, оскільки 1) їх можлива концентрація в корозійному середовищі не перевищує 10^{-6} – 10^{-5} моль/л, а також 2) зразок ПАН–Zn проявляє найгіршу антикорозійну активність.

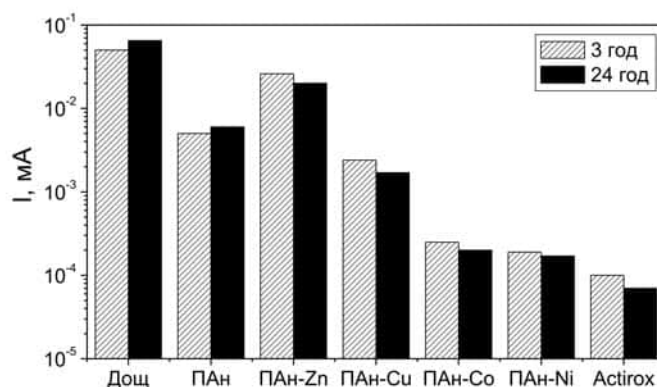


Рис. 4. Значення струмів корозії сплаву Д16 в середовищі синтетичного кислого дощу через 3 та 24 год. витримки.

Висновки

На основі проведених досліджень встановлено, що додавання до реакційної суміші іонів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} і Ni^{2+} в процесі окиснювальної поліконденсації аніліну впливає на форму і розмір отриманого нанорозмірного ПАН. Досліджена антикорозійна активність отриманих зразків ПАН. Виявлено, що всі отримані зразки інгібують корозію алюмінієвого сплаву Д16. Розраховані значення струмів корозії і показано, що вони залежать від форми глобул ПАН. Встановлено, що найкращими інгібувальними характеристиками володіють нанострижні ПАН–Co і ПАН–Ni. На основі співставлення результатів потенціодинамічних досліджень з даними електронної мікроскопії можна зробити висновок, що антикорозійна активність нанорозмірного ПАН зростає залежно від його форми в такій послідовності: «пластинки << глобули << нанострижні».

ЛІТЕРАТУРА

1. Heeger A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // *Curr. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 1. – P. 247–267.
2. MacDiarmid A. G. «Synthetic metals»: a novel role of organic polymers // *Curr. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 1. – P. 269–279.

3. Sapurina I. Yu., Stejskal J. The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products // *Russ. Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 79, №12. – P. 1123–1143.
4. He J., Gelling V. J., Tallman D. E., Bierwagen G. P., Wallace G. Conducting Polymers and Corrosion III. A Scanning Vibrating Electrode Study of Poly(3-octyl pyrrole) on Steel and Aluminum // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – Vol. 147, № 10. – P. 3667–3672.
5. Chang K. C., Jang G. W., Peng C. W., Lin C. Yu, Shieh J. C., Yeh J. M., Yang J. C., Li W. T. Comparatively electrochemical studies at different operational temperatures for the effect of nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of DBSA-doped polyaniline / Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings // *Electrochim. Acta.* – 2007. – Vol. 52. – P. 5191–5200.
6. Stejskal J., Trchová M., Bober P., Humpolíček P., Kašpárková V., Sapurina I., Shishov M. A. Varga M. Conducting Polymers: Polyaniline // *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology.* – 2015. – P. 1–44.
7. Sitaram S. P., Stoffer O. J., O'Keefe T. J. Application of conducting polymers in corrosion protection // *J. Coat. Technol.* – 1997. – Vol. 69. – P. 65–69.
8. He J., Gelling V.J., Tallman D.E., Bierwagen G. P., Wallace G. Conducting Polymers and Corrosion III. A Scanning Vibrating Electrode Study of Poly(3-octyl pyrrole) on Steel and Aluminum // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – Vol. 147. – P.3667–3672.
9. Ciric-Marjanovic G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synthetic Met.* – 2013. – Vol. 177. – P. 1–47.
10. Thompson K.G., Bryan C.J., Benicewicz B.C. *et al.* Report LA-UR-92-360, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, 1991.
11. Schauer T., Joos A., Dulog L. *et al.* Protection of iron against corrosion with polyaniline primers // *Progr. Org. Coat.* – 1998. – Vol. 33. – P. 20–27.
12. Wessling B. Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline) // *Synth. Met.* – 1998. – Vol. 93. – P. 143–154.
13. Wessling B. Passivation of Metals by Coating with Polyaniline: Corrosion Potential Shift and Morphological Changes // *Adv. Mater.* – 1994. – Vol. 6. – P. 226–228.
14. Lu W., Elsenbaumer R., Wessling B. Corrosion protection of mild steel by coatings containing Polyaniline // *Synth. Met.* – 1995. – Vol. 71. – P. 2163–2166.
15. Reshetnyak O. V., Yatsyshyn M. M. Corrosion Protection of Aluminium and Al-Based Alloys by Polyaniline and Its Composites // *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials. Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology* // Eds: Olexandr Reshetnyak, Gennady Zaikov. – Apple Academic Press, Inc. – NJ, USA. – Hardback. ISBN: 978-1-771883-42-9. – Chapter 8. – 2016. – (in press).
16. Racicot R., Brown B., Yang S.C. Corrosion Protection of Aluminum Alloys by Double-Strand Polyaniline // *Synth. Met.* – 1997. – Vol. 85. – P. 1263–1264.
17. Epstein A. J., Smallfield J. A. O., Guan H., Fahlman M. Corrosion Protection of Aluminum and Aluminum Alloys by Polyanilines: A Potentiodynamic and Photoelectron Spectroscopy Study // *Synth. Met.* – 1999. – Vol. 102. – P. 1374–1376.
18. Tallman D. E., Pae Y., Bierwagen G. P. Conducting Polymers and Corrosion: Part 2 – Polyaniline on Aluminum Alloys // *Corrosion.* – 2000. – Vol. 56. – P. 401–410.
19. Ogurtsov N. A., Pud A. A., Kamarchik P., Shapoval G. S. Corrosion inhibition of aluminum alloy in chloride mediums by undoped and doped forms of polyaniline // *Synth. Met.* – 2004. – Vol. 143. – P. 43–47.
20. Sathiyarayanan S., Azim S. S., Venkatachari G. Corrosion resistant properties of polyaniline-acrylic coating on magnesium alloy // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – Vol. 253. – P. 2113–2117.
21. Киця А., Базиляк Л., Калін Д., Решетняк О. Вплив іонів Co²⁺, Cu²⁺ і Zn²⁺ на кінетику синтезу та морфологію отриманого поліаніліну // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2016. – (стаття прийнята до друку).

22. *Moriuchi T., Hirao T.* Design and redox function of conjugated complexes with polyanilines or quinonediimines // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – Vol. 45 – P. 347–360.
23. *Amaya T., Saio D., Hirao T.* Template synthesis of polyaniline / Pd nanoparticle and its catalytic application // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – Vol. 48. P. 2729 – 2732.
24. *Scully J. R., Knight T. O., Buchheit R. G., Peebles D. E.* Electrochemical Characteristics of Al₂Cu, Al₃Ta, and Al₃Zr Intermetallic Phases and Their Relevancy to the Localized Corrosion of Al Alloys // *Corrosion Sci.* – 1993. – Vol. 35. P. 185–194

SUMMARY

Liliya BAZYLYAK¹, Andriy KYTSYA¹, Denys KALIN², Yaroslav ZIN³, Olexandr RESHETNYAK²

ANTICORROSION ACTIVITY OF NANOSIZED POLYANILINE OBTAINED IN THE PRESENCE OF IONS OF *d*-ELEMENTS

¹*L.M. Lytvynenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry,
National Academy of Sciences of Ukraine
Naukova Str., 3a, 79053 Lviv, Ukraine
e-mail: bazylyak.L.I@nas.gov.ua*

²*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*

³*G.V. Karpenko Physico-Mechanical Institute
National Academy of Sciences of Ukraine
Naukova Str. 5, 79053 Lviv, Ukraine*

The samples of nanosized polyaniline (PAn) using the method of oxidative polycondensation of aniline in the presence of ions of *d*-elements were synthesized. Using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy it was found that in the presence of Zn²⁺ in the reaction medium the laurel-leaf-like PAn nanoplates with the thickness 50–100 nm were formed, in the presence of Co²⁺ and Ni²⁺ 50–200 nm nanorods of PAn were formed and in the presence of Cu²⁺ 200–400 nm PAn globules were formed and, at the same time, such metals are not included in the final products. By the method of potentiodynamic polarization the characteristics of corrosion processes that occur on the surface of aluminum alloy D16 in the medium of synthetic acid rain with the additions of synthesized PAn were investigated. The values of currents of corrosion were determined using the approximations of polarization curves. It was found, that in the presence of synthesized samples of PAn the currents of corrosion are reduced in 2–250 times depending on the morphology of the synthesized PAn and the corrosion inhibition of PAn nanorods is commensurate with the efficiency of industrial pigment *Actirox* 106. Based on the comparison of potentiodynamic polarization data and scanning electron microscopy images it was shown that anticorrosion activity of nanodimension PAn grows depending on the form as follows: «nanoplates < globules < nanorods».

Keywords: nanosized polyaniline, corrosion, aluminum alloy.

Стаття надійшла: 25.04.2016.
Після доопрацювання: 26.07.2016.
Прийнята до друку: 08.08.2016.

УДК 54-161+544.653.22+546.72

*Tetiana PEREVERZIEVA¹, Oksana HERTSYK¹, Myroslava KOVBUZ¹,
Lidia BOICHYSHYN¹, Oleksandr RUDENKO², Maksym NIZAMEIEV²*

COMPARISON OF CORROSION RESISTANCE OF BULK AND TAPE AMORPHOUS $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Cr}_4\text{V}_2\text{W}_1\text{Mo}_1\text{Nb}_1\text{B}_{20}\text{C}_2\text{Si}_2$ ALLOY IN DIFFERENT AGGRESSIVE ENVIRONMENTS

¹*Faculty of Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: djunjer1@gmail.com*

²*G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
Academician Vernadsky Blvd. 36, 03680 Kyiv, Ukraine*

Bulk Metallic Glasses (BMG or Bulk Amorphous Alloys) are a new class of metallic alloys with a unique amorphous atomic structure. Bulk amorphous alloys exhibiting attractive properties for their widespread applications. Even after significant progresses in their research, practical applications of bulk amorphous alloys seem to be still challenging. Amorphous alloys have some excellent physical and chemical properties, among them good mechanical and magnetic properties, high corrosion resistance in aggressive environments. In this paper, authors compared corrosion resistance of bulk and tape amorphous Fe-based alloy in 0.5 M aqueous solutions of NaCl, KOH and HCl. It was found that hydrochloric acid is the least aggressive environment for both samples of the amorphous alloy. Tape samples of Fe-based alloy have better corrosion resistance compared with bulk samples with the same elemental composition.

Keywords: bulk and tape amorphous alloys, corrosion resistance, aggressive environment, voltammetry, potentiometry

1. Introduction

Solid-state materials with the major bonding types including ionic, covalent, van der Waals, hydrogen, and metallic can be made by various ways into amorphous solid forms. Metallic amorphous alloys are comparatively newcomers to the amorphous materials group. The formation of the first metallic glass of $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ was reported by Duwez in 60-s [1]. They developed the rapid quenching techniques for chilling metallic liquids at very high rates of 10^5 – 10^6 K/s. The significance of Duwez's work was that their method permits large quantities of an alloy to be made into glassy state comparing to other methods, for instance, vapor condensation. Formation, structure and property investigations of metallic glasses have attracted increasing attention because of their fundamental scientific importance and engineering application potential [2–5]. The techniques of melt quenching have been extensively developed and elaborated for the purpose of producing a wide variety of metallic glasses.

If one arbitrarily defines the millimetre scale as "bulk", the first bulk metallic glass (BMG) was the ternary Pd–Cu–Si alloy prepared by Chen in 1974 [6]. They used simple suction-casting methods to form millimetre-diameter rods of Pd–Cu–Si metallic glass at a significantly lower cooling rate of 10^3 K/s. In 1982, Turnbull and co-workers [7-8] successfully prepared the well-known Pd–Ni–P BMG by using boron oxide fluxing method to purify the melt and to eliminate heterogeneous nucleation.

In the 1980s, a variety of solid-state amorphization techniques, which are based on completely different mechanism from rapid quenching, such as mechanical alloying, diffusion induced amorphization in multilayers, ion beam mixing, hydrogen absorption, and inverse melting, had been developed [3]. A variety of metallic glasses in the form of thin films, or powders can be obtained by interdiffusion and interfacial reaction at temperatures well below the glass transition temperatures. In the late 1980s, Inoue et al. in Tohoku University of Japan succeeded in finding new multicomponent alloy systems consisting mainly of common metallic elements with lower critical cooling rates [9, 10].

In addition to the importance to basic sciences, BMGs have some excellent physical and chemical properties which are promising for applications.

Since 1995, a series of Fe- and Co-based BMGs with ferromagnetism at room temperature has been developed by copper mold casting or water quenching [11–14]. The formation and properties of multicomponent Fe-based BMGs have attracted increasing attention because of the fundamental interests in their properties and industrial application potential. Compared with the Fe- and Co-based metallic glasses ribbons, the BMGs have the following advantages in soft magnetic properties [15]: 1) high electrical resistivity of 200–250 mΩcm at room temperature; 2) lower coercive force of 0.2–4 A/m; 3) higher initial permeability; 4) controllable arrangement of domain wall structure achieved by control of casting and/or cooling processes; 5) better high-frequency permeability; (6) good micro-forming ability in supercooled liquid region.

Bulk metallic glasses have different resistance to dissolution due to its elemental composition and in environments with different pH. For example, Zr-based BMGs exhibit excellent corrosion resistance in 30%, 66% HNO₃ solutions; 9.1%, 17.2% NaCl solution and 20%, 40% NaOH solution for the function of passivating, which indicates its high corrosion resistance ability at acid, alkali and salt circumstances. Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} BMG sample is seriously corroded 5 mol/l HCl solution. However, by adding appropriate Nb element, its resistance to pitting corrosion can be greatly improved [16]. Fe-based BMGs shows lower corrosion current density values and displays higher pitting potential values than steels in the salt balanced solution [17], bulk amorphous Ni–5Cr–5Ta–3Mo–16P–4B alloy spontaneously passive in 6 and 12 M HCl [18]. Such corrosion properties of the BMGs can be used in their application.

Applications. With the unique and unconventional characteristics, BMG materials are adopted for application in various fields. One of the great advantages of BMGs is the ease of formation of complicated shapes. Up to now, BMGs have already been used as die materials (Pd–Cu–Ni–P BMG), sporting equipment (ZrTiCuNiBe and ZrTiNiCu BMGs) and electrode materials (PdCuSiP BMG). The development of Fe-based BMGs has reached the final stage for application as soft magnetic materials for common mode choke coils. Success in this area will result in the increasing importance [19].

Optimization of nanoscale microstructure is using in amorphous alloys for increasing their physico-chemical characteristics [20, 21]. Absence of grain boundaries and

composition homogeneity in nanoscale should ensure high chemical resistance and increase application competitive ability.

2. Experimental details

In the form of a tape amorphous alloy $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Cr}_4\text{V}_2\text{W}_1\text{Mo}_1\text{Nb}_1\text{B}_{20}\text{C}_2\text{Si}_2$ (HB-4) was obtained by melt-spinning method (10^6 K/s) on a copper cooling rotating drum. For such amorphous metallic ribbons identify contact (c) and external (e) sides, which are characterized by different physico-chemical properties. Bulk samples of AMA were prepared in quartz or ceramic crucibles in air atmosphere in the Institute for metal physics of NAS of Ukraine, Kyiv.

Changes of electrochemical parameters of AMA tape were estimated by chronopotentiometric methods and cyclic voltammetric methods in potentiodynamic mode with automatic scanning in time (rate = 20 mV/s) fixed potential of metal surface with electrode scheme: AMA-electrode – Ag/AgCl/KCl_{sat} and auxiliary electrode – Pt-plate. The measurements were carried out on Potentiostat type EP 20A.

Microscopic investigation of the elemental composition of AMA surface and microphotographs of the surface were obtained using electronic microscope-microanalyzer REMMA – 102-02 02 with electrons beam (electrons energy – 0.2-40 kV).

3. Results and discussion

The amorphous state of the similar AMA-electrodes was confirmed by x-ray method on diffractometer DRON-3.0M (CuK_α radiation, 2θ range 10° – 140° , step 0.04° , 1 s) in [22].

We investigated corrosion resistance of the bulk AMA $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Cr}_4\text{V}_2\text{W}_1\text{Mo}_1\text{Nb}_1\text{B}_{20}\text{C}_2\text{Si}_2$ (HB-4). It is known that presence of chromium in alloys significantly improves passivity [23]. Chromium forms a dense defect-free films of hydrate oxohydroxide ($\text{CrO}_x(\text{OH})_{3-2x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$), which become a diffusion barriers for aggressive ions to the metal surface. Niobium stabilizes nanostructure of alloys, additions of vanadium and tungsten increases microhardness. However, widespread using of optimized HB-4 requires experimental confirmation of its corrosion resistance.

Analysis of measured by chronopotentiometric method in 0.5 M NaCl aqueous solution electrochemical characteristics of tape and bulk samples of HB-4 showed that potential values of both sides of tape is more positive than values of free potential of bulk sample. Tape of HB-4 has better corrosion resistance compared to bulk alloy with similar elemental composition (Table 1).

Table 1

Results of the chronopotentiometric investigation of HB-4 in different solutions

Environment	Sample	Side	$-E_0$, V	$-E_r$, V	ΔE , V	$v \cdot 10^4$, V/s
0.5 M NaCl	Tape	c	0.39	0.40	0.01	3.33
		e	0.27	0.38	0.11	6.33
	Bulk		0.37	0.46	0.09	5.21
0.5 M KOH	Tape	c	0.32	0.27	0.05	8.00
		e	0.40	0.41	0.01	6.67
	Bulk		0.78	0.82	0.04	6.67
0.5 M HCl	Tape	c	0.20	0.23	0.03	1.67
		e	0.48	0.40	0.08	1.67
	Bulk		0.42	0.50	0.08	5.00

A similar regularity was observed in alkaline medium (Table 1). In acidic environment contact side of the HB-4 tape is also more stable, and potential values of external surface of the tape and bulk sample are similar (Table 1).

Obtaining features of tape and bulk samples cause difference in elemental composition of surfaces of AMA with different shape, which determines electrochemical activity in aqueous corrosive media [24].

In the case of tape samples by potential scanning can be recorded a sequence of individual stages of dissolution and passivation of the HB-4 surface. Composition heterogeneity of the bulk sample surface causes parallel passing of different stages simultaneously. Such heterogeneity is caused by slower hardening of the melt in the obtaining process of bulk alloy compared to tape sample and higher probability of clustering and phase regrouping in the bulk samples. This causes separation of mechanisms of metallic components oxidation and ions emission in solution.

Determined by energydispersive analysis content of metallic components of HB-4 with different shape presented in Table 2. On the bulk sample surface can be seen the dark phase (Fig. 1), enriched by Fe and Co compared to charge composition. Light phase contrariwise enriched by Cr, Y, W, Mo i Nb.

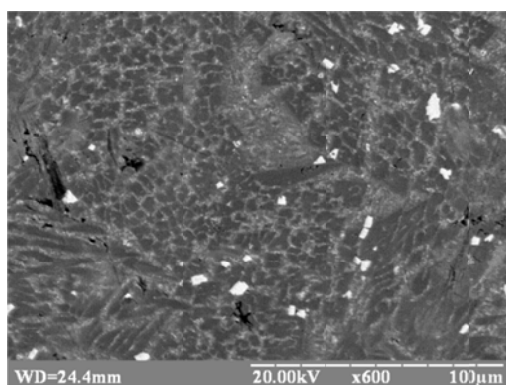


Fig. 1. Microphoto of the bulk AMA $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Cr}_4\text{V}_2\text{W}_1\text{Mo}_1\text{Nb}_1\text{B}_{20}\text{C}_2\text{Si}_2$.

Table 2

Metallic components content on the surface of samples of HB-4 (mass %)

Sample	Phase	Element						
		Fe	Co	Cr	V	W	Mo	Nb
Charge composition	–	60.00	7.00	4.00	2.00	1.00	1.00	1.00
Tape	–	72.26	8.97	5.17	0.01	0.18	2.38	0.00
Bulk	Dark	76.27	12.22	4.84	0.96	1.99	3.28	0.42
	Light	33.10	4.71	12.73	7.68	15.36	18.08	8.30

According to cyclic voltammetry in conditions of forced overlapping of external potential within $(-1.5 \div 0.5)$ V it can be argued that the electrochemical properties of the alloy HB-4 in the form of tape and bulk sample in 0.5 M NaCl aqueous solution are close (Fig. 2, Table 3). However, the form of cyclic voltammograms is significantly different, it shows different mechanisms of samples interaction in aggressive media regardless from the cycle number (Fig. 2).

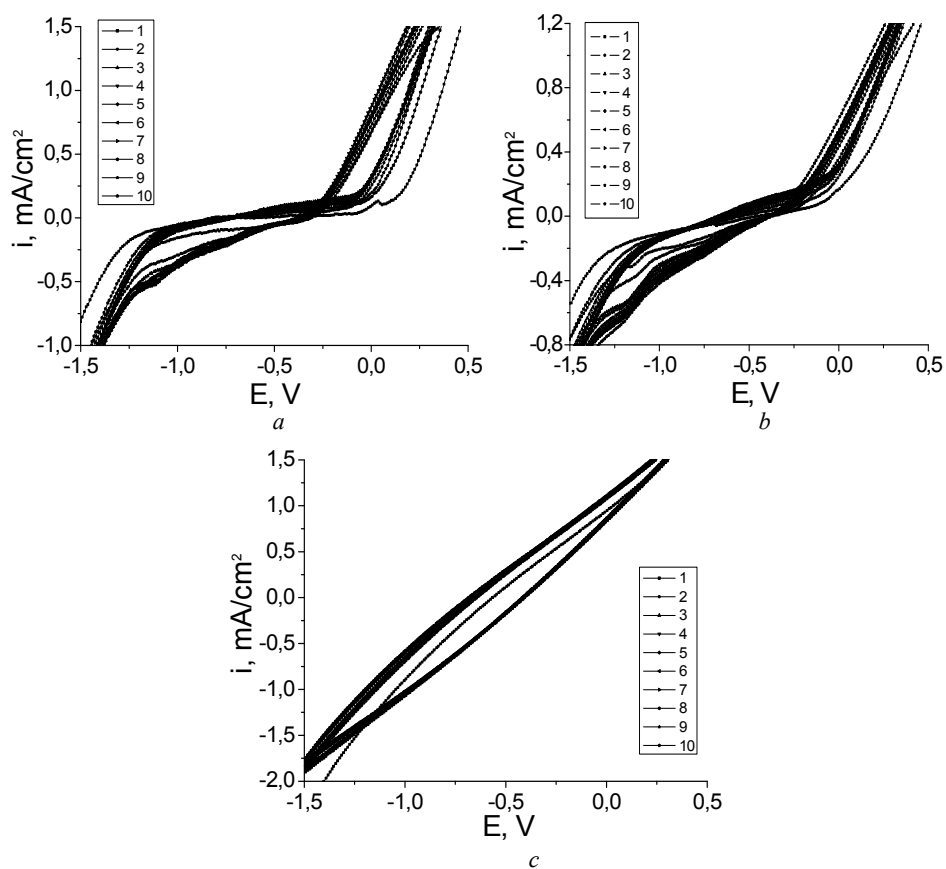


Fig. 2. Cyclic voltammograms of contact (a), external (b) surfaces of tape and bulk sample (c) of AMA HB-4 in 0.5 M aqueous solution of NaCl.

In contact with the aggressive environment of 0.5 M sodium chloride and multiple cyclic potential scanning, corrosion resistance of tape and bulk sample reduced and after the 5th cycle stabilized (Fig. 3). The corrosion currents of bulk alloy increased already during the 2nd cycle and practically stabilized after the 5th cycle.

Table 3

Cycle	Tape AMA				Bulk AMA	
	Contact side		External side		Bulk AMA	
	E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^3$, A/cm ²	E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^3$, A/cm ²	E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^3$, A/cm ²
1	-0.65	0.02	-0.45	0.12	-0.55	0.26
2	-0.70	0.01	-0.54	0.02	-0.64	5.32
3	-0.74	0.07	-0.59	0.11	-0.65	3.31
4	-0.74	0.7	-0.62	0.04	-0.66	6.32
5	-0.77	0.21	-0.65	0.10	-0.66	5.39
6	-0.72	0.24	-0.66	0.08	-0.67	5.72
7	-0.72	0.03	-0.66	0.13	-0.67	7.86
8	-0.70	0.15	-0.67	0.08	-0.69	6.75
9	-0.74	0.21	-0.66	0.27	-0.69	5.73
10	-0.72	0.06	-0.67	0.02	-0.69	1.29

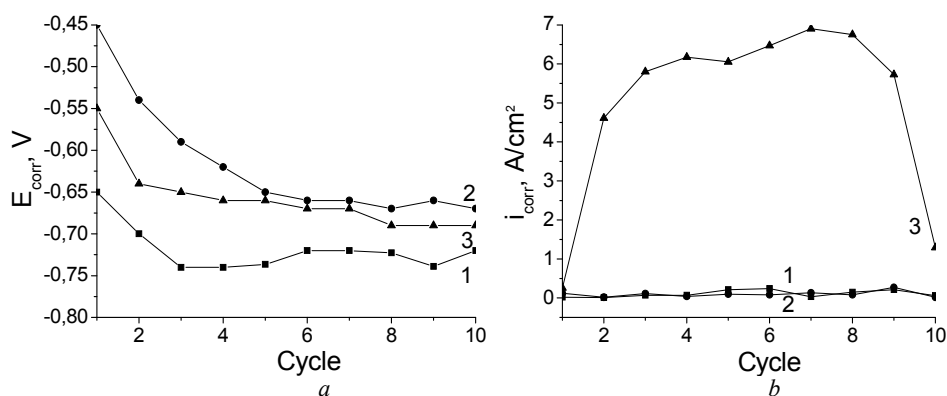


Fig. 3. Change of corrosion potentials (a) and corrosion currents density (b) of AMA HB-4 with different shape (1 – contact, 2 – external surface of tape, 3 – bulk sample) in 0.5 M solution of NaCl.

Comparison of the values of corrosion currents and corrosion potentials of AMA HB-4 with different shape in 0.5 M aqueous solution of potassium hydroxide presented in Table 1 shows that the tape sample is more stable in this aggressive environment than a bulk sample with the same elemental composition. These was confirmed by the lower values of corrosion currents and more positive corrosion potentials of the tape sample (Table 4, Fig. 4). As a result of prolonged contact with aggressive environment corrosion potentials move in the cathodic side, and the corrosion currents increase slightly, this confirms the slight acceleration of oxidative dissolution of investigated alloy in this aggressive environment.

Similar investigations were carried out in 0.5 M aqueous solution of HCl. The results are presented in Table 5 and on Fig. 5. After analyzing the experimental data of cyclic

voltammetry it can be argued that in this environment the contact side of AMA HB-4 shows higher corrosion resistance than external side and bulk sample (Table 5, Fig. 5).

It was found that hydrochloric acid is the least aggressive environment for samples of AMA with such elemental composition, corrosion potentials moves in anodic side and corrosion currents are lower compared to the characteristics of the electrochemical dissolution in 0.5 M solutions of NaCl i KOH.

Table 4

Cycle	Electrochemical characteristics of AMA HB-4 in 0.5 M aqueous KOH solution					
	Tape AMA				Bulk AMA	
	Contact side		External side		E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^5$, A/cm ²
	E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^5$, A/cm ²	E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^5$, A/cm ²	E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^5$, A/cm ²
1	-0.72	0.15	-0.69	0.05	-0.92	2.82
2	-0.75	0.34	-0.72	0.14	-0.96	1.20
3	-0.74	0.19	-0.71	0.08	-0.96	0.50
4	-0.75	0.11	-0.72	0.10	-0.97	2.9
5	-0.75	0.28	-0.74	0.06	-0.97	2.84
6	-0.76	0.09	-0.75	0.03	-0.98	2.62
7	-0.73	0.32	-0.78	0.41	-0.98	0.80
8	-0.72	0.21	-0.81	0.80	-0.98	0.30
9	-0.72	0.16	-0.82	0.50	-0.98	0.52
10	-0.72	0.17	-0.83	0.59	-0.98	2.72

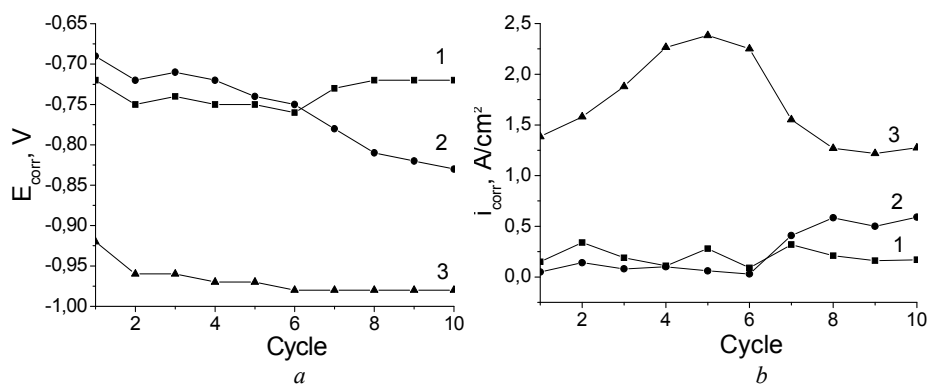


Fig. 4. Change of corrosion potentials (*a*) and corrosion current density (*b*) of AMA HB-4 with different shape (1 – contact, 2 – external surface of tape, 3 – bulk sample) in 0.5 M solution of KOH.

Table 5

Cycle	Tape AMA				Bulk AMA	
	Contact side		External side			
	E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^5$, A/cm ²	E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^5$, A/cm ²	E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^5$, A/cm ²
1	-0.25	0.09	-0.45	0.12	-0.37	0.50
2	-0.28	0.08	-0.54	0.02	-0.39	0.45
3	-0.29	0.35	-0.59	0.11	-0.41	1.60
4	-0.29	0.29	-0.62	0.04	-0.41	0.55
5	-0.29	0.12	-0.65	0.10	-0.41	0.57
6	-0.29	0.21	-0.66	0.08	-0.41	1.35
7	-0.29	0.03	-0.66	0.13	-0.41	1.27
8	-0.29	0.17	-0.67	0.08	-0.41	0.75
9	-0.29	0.11	-0.66	0.27	-0.41	0.28
10	-0.29	0.55	-0.67	0.02	-0.41	0.27

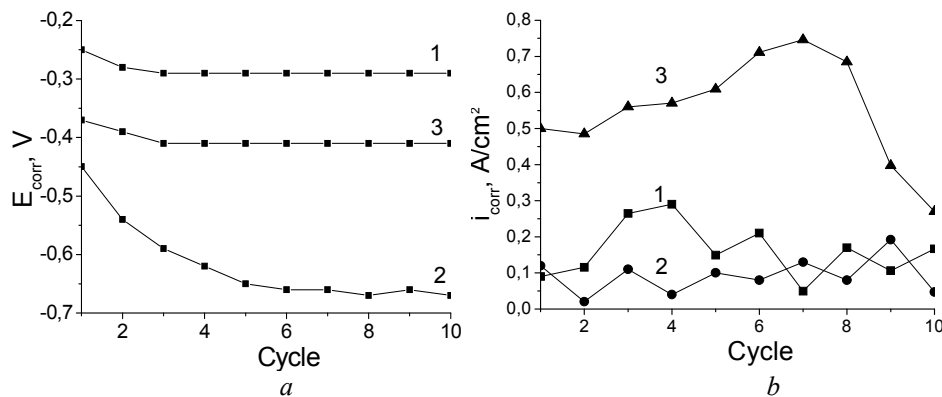


Fig. 5. Change of corrosion potentials (a) and corrosion current density (b) of AMA HB-4 with different shape (1 – contact, 2 – external surface of tape, 3 – bulk sample) in 0.5 M solution of HCl.

4. Conclusions

- Tape samples, especially the contact side, of AMA $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Cr}_4\text{V}_2\text{W}_1\text{Mo}_1\text{Nb}_1\text{B}_{20}\text{C}_2\text{Si}_2$ are more corrosion resistant compared with bulk samples with the same elemental composition;
- On the surface of bulk alloys during hardening at lower cooling rates than in the process of obtaining tape samples appeared phases with different composition (dark and light) enriched with Fe and Co, or other metallic components;
- Selective dissolution of intermetallic phases in aggressive solutions leads to the formation of clusters with low reactivity, which during the further dissolution process increases. This assists formation of new phases due to the intra-cluster and inter-cluster diffusion initiated by vacancies formed of released ions;

- New phases can be formed from reactive atoms, this leads to passivation of the bulk samples surface after active dissolution.

REFERENCES

1. *Klement W., Willens R.H., Duwez P.* Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys // *Nature*. – 1960. – V. 187. – P. 869–870.
2. *Greer A.L.* Metallic glasses // *Science*. – 1995. – V. 267, Is. 5206. – P. 1947–1953.
3. *Highmore R.J., Greer A.L.* Eutectics and the formation of amorphous alloys // *Nature*. – 1989. – V. 339. – P. 363–365.
4. *Luborsky F.E.* Amorphous Metallic Alloys. – London: Butterworths, 1983. – 534 p.
5. *Anantharaman T.R.* Metallic Glasses: Production, Properties and Applications. – Trans. Tech. Publications, 1984. – 312 p.
6. *Chen H.S.* Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses // *Acta Metall.* – 1974. – V. 22., Is. 12. – P. 1505–1511.
7. *Drehman A.J., Greer A.L., Turnbull D.* Bulk formation of a metallic glass Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ // *Appl. Phys. Lett.* – 1982. – V. 41. – P. 716–717.
8. *Kui H.W., Greer A.L., Turnbull D.* Formation of a bulk metallic glass by fluxing // *Appl. Phys. Lett.* – 1984. – V. 45 – P. 615–616.
9. *Inoue A., Zhang T., Masumoto T.* Al–La–Ni Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region // *Mater. Trans. JIM*. – 1989. – V. 30. – P. 965–972.
10. *Inoue A.* Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta Mater.* – 2000. – V. 48, Is. 1. – P. 279–306.
11. *Li Y., Ng S.C., Lu Z.P., Feng Y.P., Lu K.* Separation of glass transition and crystallization in metallic glasses by temperature-modulated differential scanning calorimetry // *Phil. Mag. Lett.* – 1998. – V. 78, Is. 3. – P. 213–220.
12. *Xing L.Q., Eckert J., Loser W., Roth S., Schultz L.* Atomic ordering and magnetic properties in Nd₅₇Fe₂₀B₈Co₅Al₁₀ solids // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 88. – P. 3565–3569.
13. *Wei B.C., Wang W.H., Pan M.X., Han B.Sh., Zhang Zh.R., Hu W.R.* Domain structure of a Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ bulk metallic glass // *Phys. Rev. B*. – 2001. – V. 64, Is. 1. – P. 012406-1–012406-4.
14. *Wei B.C., Loser W., Xia L., Roth S., Pan M.X., Wang W.H., Eckert J.* Anomalous thermal stability of Nd–Fe–Co–Al bulk metallic glass // *Acta Mater.* – 2002. – V. 50, Is. 17. – P. 4357–4367.
15. *Inoue A., Takeuchi A.* Recent Progress in Bulk Glassy Alloys // *Mater. Trans. JIM*. – 2002. – V. 43. – P. 1892–1906.
16. *Zu F., Chen Zh., Tao J., Liu L., Yu J., Xi Y.* Corrosion resistance of Zr–Al–Ni–Cu(Nb) bulk amorphous alloys // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2004. – V. 14, Is. 5. – P. 961–965.
17. *Tsai P.H., Xiao A.C., Li J.B., Jang J.S.C., Chu J.P., Huang J.C.* Prominent Fe-based bulk amorphous steel alloy with large supercooled liquid region and superior corrosion resistance // *J. Alloy. Compd.* – 2014. – V. 586. – P. 94–98.
18. *Katagiri H., Meguro S., Yamasaki M., Habazaki H., Sato T., Kawashima A., Asami K., Hashimoto K.* An attempt at preparation of corrosion-resistant bulk amorphous Ni–Cr–Ta–Mo–P–B alloys // *Cor. Sci.* – 2001. – V.43, Is. 1. – P.183–191.
19. *Wang W.H., Dong C., Shek C.H.* Bulk metallic glasses // *Mat. Sci. Eng. R.* – 2004. – V. 44, Is. 2–3. – P. 45–89.
20. *Condrad H., Narayan J.* On the grain size softening in nanocrystalline materials // *Scripta Mat.* – 2000. – V. 42, Is. 11. – P. 1025–1030.

21. *Condrad H., Narayan J.* Mechanism for grain size softening in nanocrystalline Zn // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. – P. 2241–2243.
22. *Hertsyk O.M., Boichyshyn L.M., Kovbuz M.O., Kulyk Yu.O., Nosenko V.K.* Koroziiina tryvkist amorfnoho splavu $\text{Fe}_{68,93}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2(\text{Cu,W,Al})_{0,07}$ v seredovyshchakh riznoi ahresyvnosti (Corrosion resistance of the amorphous alloy $\text{Fe}_{68,93}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2(\text{Cu,W,Al})_{0,07}$ in different aggressive environments) // *Fiz. – khim. mekhan. materialiv.* – 2015. – V. 51, № 5. – P. 114–120 (in Ukrainian).
23. *Shinomiya H., Kato Z., Enaric K., Hashimo K.* Effects of corrosion-resistant elements on the corrosion resistance of amorphous bulk Ni-Cr-Mo-Ta-Nb-4P alloys in concentrated hydrochloric acids // *ECS Transactions.* – 2009. – V. 16, Is. 32. – P. 9–18.
24. *Gostin P.F., Gebert A., Schultz L.* Comparison of the corrosion of bulk amorphous steel with conventional steel // *Corr. Sci.* – 2010. – V. 52. – P. 273–281.

РЕЗЮМЕ

*Тетяна ПЕРЕВЕРЗЄВА¹, Оксана ГЕРЦИК¹, Мирослава КОВБУЗ¹, Лідія БОЙЧИШИН¹,
Олександр РУДЕНКО², Максим НІЗАМЕЄВ²*

ПОРІВНЯННЯ КОРОЗИЙНОЇ СТІЙКОСТІ ОБ'ЄМНОГО ТА СТРІЧКОВОГО АМОΡФНОГО $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Cr}_4\text{V}_2\text{W}_1\text{Mo}_1\text{Nb}_1\text{B}_{20}\text{C}_2\text{Si}_2$ СПЛАВУ У РІЗНИХ АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, хімічний факультет,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: djunjer1@gmail.com

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
бульвар Акад. Вернадського, 36, 03680 ГСП Київ, Україна

Об'ємні аморфні сплави представляють собою новий клас металевих сплавів з унікальною аморфною атомною структурою. Об'ємні аморфні сплави володіють корисними властивостями, які служать для їх широкого застосування. Навіть після значного прогресу в їх дослідженнях, практичне застосування об'ємних аморфних сплавів залишається, як і раніше складним завданням. Аморфні сплави мають унікальні фізико-хімічні властивості, серед них хороші механічні та магнітні властивості, а також високу корозійну стійкість в агресивних середовищах. У даній роботі автори порівнювали корозійну стійкість стрічкових і об'ємних зразків аморфного Fe-вмісного сплаву в 0,5 М водних розчинах NaCl, KOH і HCl. Було встановлено, що соляна кислота є найменш агресивним середовищем для обох зразків аморфного сплаву. Стрічкові зразки сплаву на основі Fe мають кращу корозійну стійкість в порівнянні з об'ємними зразками з таким же елементним складом.

Ключові слова: об'ємні та стрічкові аморфні сплави, корозійна стійкість, агресивне середовище, вольтамперометрія, потенціометрія

Стаття надійшла: 17.06.2016.
Після доопрацювання: 30.06.2016.
Прийнята до друку: 08.08.2016.

УДК 66.084+541.182; 628.1; 658.265

Iryna KOVAL

pH VALUES OF SONICATED WATER IN GAS ATMOSPHERE

*Lviv Polytechnic National University,
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine
irynazk@gmail.com*

The influence of pH reduction on water disinfection processes was described. Sonication role on the pH change in the atmosphere of carbon dioxide, oxygen, argon and helium was explained. It was found that bubbling of carbon dioxide under cavitation conditions does not provide rapid decrease of pH value in suspension, comparing with CO₂ bubbling itself. The obtained results give a promising explanation for the applications of sonochemistry in water treatment.

Keywords: sonication, carbon dioxide, oxygen, argon, helium.

Introduction

Nowadays cavitation treatment is widely used in water processing for removal of not only chemical pollutants [1, 2] but also biological ones [3, 4]. Sonication has attracted great attention in water treatment due to achieving its high efficiency of microorganisms' destruction. The ultrasonic (US) treatment, gas bubbling and simultaneous gas/US treatment for the disinfection processes of sewage, natural water and microbial suspensions were investigated in our preliminary works [5–7]. But pH value has been changed after the gas/US treatment of water, and in the same time we are interested in the estimation of pH variation during and after sonication. The influence of gases itself on the change of pH in water medium is not still understood well. Therefore, several studies were conducted by us with the aim of the more detailed consideration of this process that may be important in water technology. Hence, the objective of the current study is to investigate the pH change of suspension in the presence of gases of different nature with and without cavitation.

Experimental Procedure

The investigated water objects were the model microbial suspensions, prepared by adding microbes of *Bacillus cereus* bacteria type into the distilled water, where the dissolved gases were previously removed from model water by boiling for 10 minutes. *Bacillus* type was used as dominant microbial species identified in the natural water according to our experiments [5].

The source of ultrasonic waves was UZDN-2T generator with the frequency of 22 kHz, power of 35 W and intensity of 1.65 W/cm³. Ultrasonic vibrations were transmitted by magnetostrictive radiator, immersed into the investigated water. The pH value of microbial suspension was measured before and after the experiments using pH-673

device. Sonication of water was carried out with the following parameters: $T = 298 \pm 1$ K, $P = 0.1$ MPa, the process time (t) was 2 h. Oxygen, argon, helium and carbon dioxide were used for the effective comparison as the gases of different nature. Suspensions were desilted for a long period of time at $T = 295 \pm 1$ K without any light and air access.

Results and Discussion

The results show that pH value significantly decreases only in the presence of CO_2 . Carbon dioxide has a high solubility in the water medium (comparing with O_2 , Ar and He) and forms chemical compounds with acidic properties (i.e. carbonic acid) in the aquatic medium, which apparently led to the pH decrease. But the decrease of pH value under the simultaneous CO_2/US action was observed less pronouncedly than during the bubbling of CO_2 itself. This fact indicates that US has an influence on the gas solubility in aquatic medium. Obviously, formation of cavitation zones accelerates CO_2 allocation from the water, which forms new gas bubbles and leads to their subsequent release from the system, i.e. CO_2 degassing process occurs during sonication. That's why degassing of CO_2 , as well-soluble gas, prevents rapid reduction of pH during sonication.

The pH value has not changed significantly during the bubbling of O_2 , Ar or He themselves and in the US field, probably due to their inability to interact with water in chemical reactions. The close pH variations in these cases were only observed at the bubbling of O_2 , Ar and He with/without US action caused by the release of destroyed internal cellular water-soluble compounds with acidic properties from microbial cells into the water medium.

It should be noted that the highest efficiency of water disinfection without US treatment has been achieved during CO_2 bubbling (degrees of water disinfection – 90.0%), comparing with other investigated gases under the same conditions. Evidently, such efficiency was achieved due to the rapid decrease of pH in the CO_2 atmosphere. Hence, these results suggest that increased acidity of the aquatic medium cause active destruction of living bacterial cells.

Increased water acidity cause denaturation of microorganisms' protein components and lead to the microbial cells inactivation. But the disadvantage of acidification is high corrosive activity of the water that will have negative effects during the subsequent processes of water purification. That's why carbon dioxide cannot be recommended for the water disinfection.

The efficiency of water disinfection under simultaneous gas/US action is close to unity (99.8–99.9 %) and pH varies slightly, regardless the nature of the gas bubbled. The slight reduction of pH in the US field has no significant effect on the rate of microorganisms' destruction. Therefore, in these cases, water disinfection is achieved due to the direct mechanical damage of the cells caused by sonication.

It was found that pH values of these water systems are almost stable during a long period of time after the previous gas/US action, moreover regardless of the nature of gas bubbled (Fig. 1, *a-e*). It could be important in the further technological processes of water purification. The dependence of pH of exposure time consists of two stages: pH change during the first 3-5 days at the first stage, and its stability during the further 25–30 days (second stage). Some points presented in Fig. 1, *a* were measured two times in the same conditions

The slight decrease of pH at keeping the water system for the first 3-5 days after the previous US action (Fig. 1, *a*) and gas/US action (Fig. 1, *b-d*) is probably due to the dissolving carbon dioxide from the air; the slight increase of pH after the previous

CO₂/US action (Fig. 1, e) is probably connected with the release of dissolved CO₂ from water system (i.e. degassing).

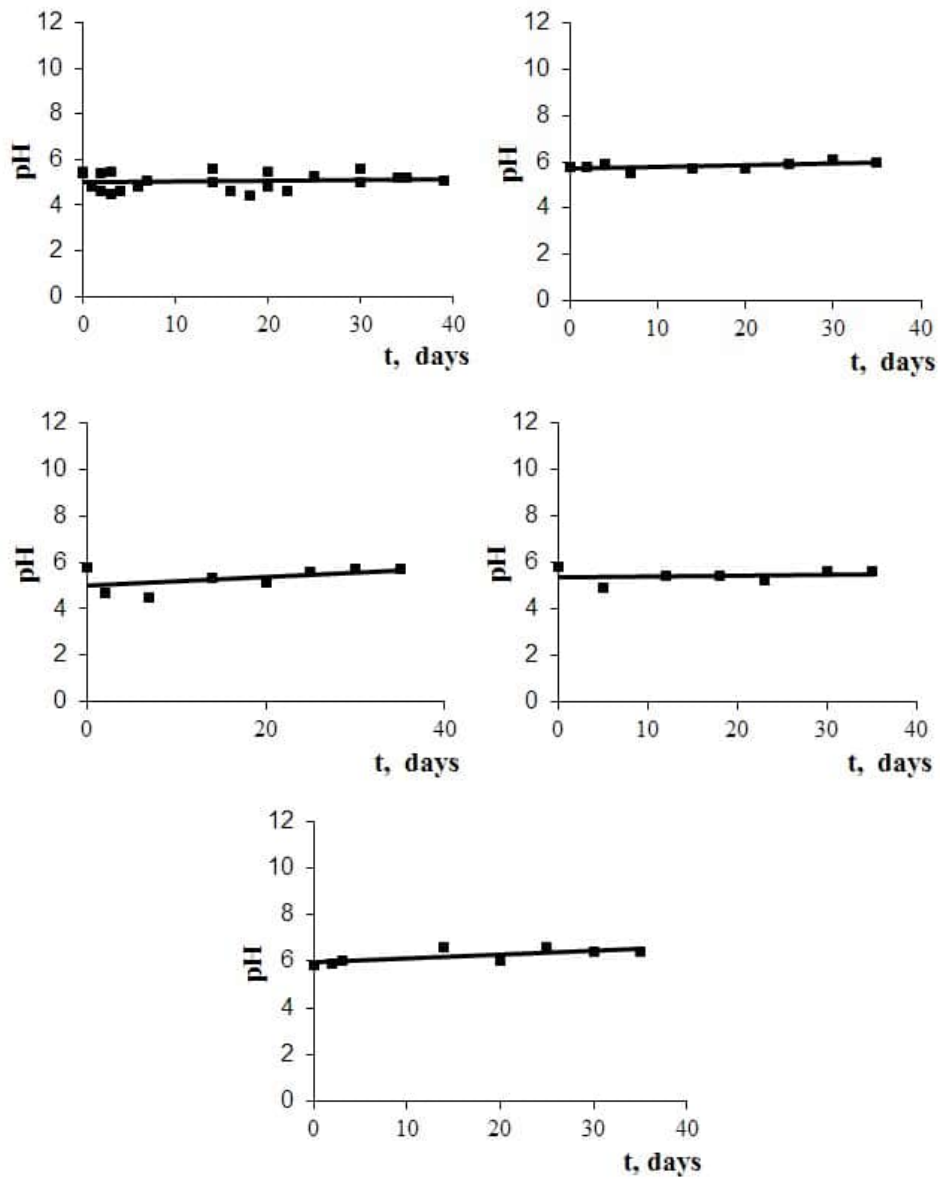


Fig. 1. Dependence of pH variation on exposure time after the previous treatments: US (a); Ar/US (b); He/US (c); O₂/US (d) and CO₂/US (e).

Conclusions

The influence of pH change regardless the gas nature bubbled through the suspension was found and explained experimentally. In the current work, slight change of pH was observed during the bubbling of CO₂ itself, while a significant pH value change was established under CO₂/US treatment, comparing with chemically inert O₂, Ar and He. The pH reduction in the CO₂ atmosphere was explained by increasing the water acidification. But our experiments indicated that pH decreasing under the simultaneous CO₂/US action does not have any significant effect on the microbial destruction in the water, which can be explained by the US ability to cause CO₂ degassing from suspension as a well-soluble gas. Therefore, under the CO₂/US treatment the pH didn't show significant variations from the initial value. The cell destruction is caused by the direct mechanical damage of the cell membranes under the US treatment. It was determined that CO₂ degassing under cavitation conditions is the main reason not leading to a rapid decrease of pH value.

Measurements have shown a slight deviation of pH during the first 3–5 days after the previous gas/US action that depends on gas nature; pH values are stable for the next 25–30 days, regardless the different nature of gases.

REFERENCES

1. *Nakui H., Okitsu K., Maeda Y., Nishimura R.* Hydrazine degradation by ultrasonic irradiation. Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1)// The 1st European Conference, Chania, Sept. 7–9, 2006. P. 248.
2. *Rehorek A., Hoffmann P., Kandelbauer A. et al.* Sonochemical substrate selectivity and reaction pathway of systematically substituted azo compounds // *Chemosphere.* – 2007. – Vol. 67(8). – P. 1526–1532.
3. *Stamper D.M., Holm E.R., Brizzolara R.A.* Exposure times and energy densities for ultrasonic disinfection of *E.coli*, *Ps. aeruginosa*, *E.avium*, and sewage.// *J. Environ. Eng. Sci.* – 2008. – Vol. 7(2). – P. 139–146.
4. *Zhang G., Zhang P., Wang B., Liu H.* Ultrasonic frequency effects on the removal of *M. aeruginosa*.// *Ultrason. Sonochem.* – 2006. – Vol. 13(5). – P. 446–450.
5. *Koval I., Shevchuk L., Starchevskyy V.* Ultrasonic intensification of the natural water and sewage disinfection // *Chem. Eng. Trans.* – 2011. – P. 1315–1320.
6. *Koval I.Z., Shevchuk L.I., Starchevskyy V.L.* Short-term cavitation treatment of contaminated water. 15th Meeting of the European Society of Sonochemistry, Istanbul, Turkey, June 27 – July 01, 2016. P. 75.
7. *Koval I.* Supplemented series of gas/US-action on the *Bacillus cereus* destruction. XVIII Scientific youth conference "Problems and achievements of the modern chemistry", Odessa, Ukraine, May 17-20, 2016. P. 27.

РЕЗЮМЕ***Ірина КОВАЛЬ*****ЗНАЧЕННЯ рН ОЗВУЧЕНОЇ ВОДИ В ГАЗОВІЙ АТМОСФЕРІ**

*Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
irynazk@gmail.com*

Описано вплив зменшення рН на знезараження води. Пояснено роль озвучування на зміну величини рН в атмосфері вуглекислого газу, кисню, аргону та гелію. Встановлено, що барботування вуглекислого газу в умовах кавітації не приводить до різкого зменшення рН суспензії, порівняно з дією самого вуглекислого газу. Одержані результати несуть перспективне пояснення для застосування сонохімії у водопідготовці.

Ключові слова: озвучування, вуглекислий газ, кисень, аргон, гелій.

Стаття надійшла: 19.05.2016.
Після доопрацювання: 08.08.2016.
Прийнята до друку: 18.08.2016.

УДК 666.597:666.293

Оксана САВВОВА, Олексій ФЕСЕНКО, Олена БАБІЧ

ЛЕЙЦИТВМІСНІ СКЛОКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СТОМАТОЛОГІЧНОГО ПРОТЕЗУВАННЯ

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
вул. Багалия 21, 61002 Харків, Україна,
e-mail: fesenco_alex@ukr.net*

Проаналізовано основні види лейцитвмісної стоматологічної кераміки та визначено перспективність використання лейцитвмісних склокристалічних матеріалів при створенні композиційних матеріалів для метало-керамічних коронок. Обрано та синтезовано склади модельних лейцитвмісних склокристалічних матеріалів, встановлено механізм їх структуро- та фазоутворення в умовах термічної обробки. Визначено можливість використання розроблених лейцитвмісних склокристалічних матеріалів як основи при створенні композиційних покриттів для зубопротезування з підвищеними значеннями механічних властивостей.

Ключові слова: склокристалічні матеріали, лейцит, структура, стоматологічне протезування.

Вступ

На сьогоднішній день переважна більшість незнімних естетичних протезів твердих тканин зубів і зубних рядів, які виготовляються у світі, є комбінованими та поєднують у собі металевий каркас і керамічне облицювання. Одночасне забезпечення високого модуля пружності металевих сплавів та міцності покриттів при розробці металокерамічних мостовидних протезів дозволяє зняти обмеження за довжиною протезу та забезпечити їх відповідні експлуатаційні властивості під дією функціональних навантажень [1].

Лейцитвмісна стоматологічна склокераміка є одним з найбільш перспективних матеріалів при виготовленні металокерамічних коронок при протезуванні передніх та жувальних зубів. Завдяки високим механічним властивостям (міцність на згин $50 \div 210$ МПа) даний матеріал може бути використаний при пошаровому спіканні як ґрунтовий та опаковий шари, та, у разі забезпечення прозорості, як емалевий шар [2, 3]. Головна відмінність склокераміки від полевошпатного і лантанового скла, які тривалий час застосовуються для облицювання металокерамічних протезів, полягає у тому, що формування ситалізованої структури склокераміки з наявністю кристалів лейциту розміром до 1 мкм рівномірно розподілених в об'ємі, дозволяє забезпечити високі міцносні характеристики матеріалів, що є запорукою тривалого використання протезів [4].

На сьогоднішній день відомі композиційні склокристалічні покриття, які успішно використовуються у зубопротезуванні так, ситалове покриття "Сімет", що

має лейцит-альбітовий склад призначене для облицювання каркасів суцільнолитих зубних протезів, виготовлених зі стоматологічних сплавів металів з температурним коефіцієнтом лінійного розширення $(13\div 15)\cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Розроблене покриття відрізняється високою адгезією до металевих каркасів зубних протезів, низькою температурою спікання при достатньому рівні міцності [5], та, нажал, має мікротвердість у три рази більшу ніж природні зуби, що може стати передумовою руйнування зубів.

Авторами [6], для зниження мікротвердості готових покриттів до значень, максимально наближених до мікротвердості натуральної зубної емалі, розроблено композиційні покриття шляхом зменшення температури спікання склокераміки до 850÷870 °С при виготовленні стоматологічних протезів. Однак одержання вказаних покриттів потребує складного багатоступінчатого процесу.

Рішенням вказаної проблеми є одержання лейцитового склокристалічного покриття з високими міцносними властивостями та забезпечення біосумісності для запобігання зміни природної мікрофлори ротової порожнини. Для одержання даного виду покриттів перспективним є використання способу заснованого на розкльованні емалей за рахунок розділення фаз. Даний метод реалізується шляхом змішування двох принципово різних фрит: фосфатної – наповнювача та алюмосилікатної – основи, що вступають у взаємодію у розплавленому стані та відрізняються величинами коефіцієнту поверхневого натягу і в'язкості [7].

Забезпечення тонкокристалічної структури, а також наявність тонких прошарків скла дозволяє наблизити міцність дослідних скломатеріалів до теоретичної, що поряд з утрудненнями розвитку тріщин по межах кристалів, є передумовою забезпечення їх високої міцності аналогічної міцності твердих металічних сплавів. При цьому наявність вказаної структури дозволить підвищити хімічну стійкість та знизити ТКЛР, що є важливим при одержанні склопокриттів з високою адгезійною міцністю.

Актуальність даної роботи полягає в розробці високоміцних склокристалічних покриттів на основі вітчизняної полевошпатової сировини, що в умовах низькотемпературної термічної обробки, дозволить отримати стоматологічні матеріали з визначеними міцносними та біологічними властивостями.

Постановка мети та методика дослідження

Метою роботи є розробка лейцитвмісної скломатриці для одержання композиційних покриттів по сплавах титану для стоматологічного протезування.

При дослідженні процесів структуро- та фазоутворення дослідних скломатеріалів використовували взаємодоповнюючі методи фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий (дифрактометр ДРОН-3М, СтК α -випромінювання), ІЧ-спектроскопічний (*Specord-M80*), електронно-мікроскопічний (мікроскоп ЕМВ 100 АК), петрографічний (оптичний мікроскоп МІН-8), віскозиметр конструкції ВАТ «Інститут скла» (Російської Федерації).

Експериментальна частина

Одержання лейцитвмісних склокристалічних покриттів на основі полевошпатових стекел (рис. 1) [8] є можливим завдяки спрямованому структуро- та фазоутворенню за рахунок протікання тонкодисперсної об'ємної кристалізація скла при низькотемпературному одностадійному короткочасному режимі термічної обробки для формування зміцненої ситалізованої структури. Оптимальний вміст та спів-

відношення кристалічної фази та склофази дозволить забезпечити мікротвердість та хімічну стійкість розроблених покриттів максимально наближену до природних тканин зуба.

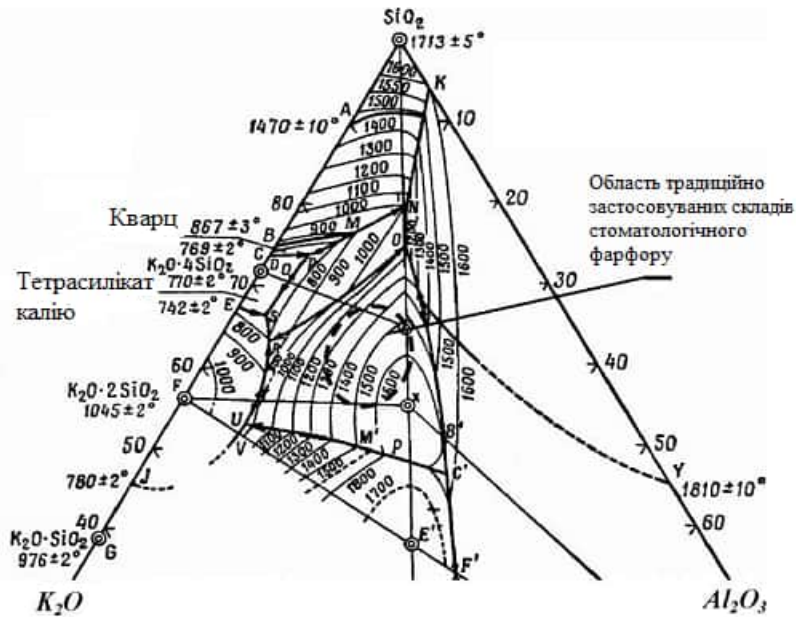


Рис. 1. Фрагмент діаграми стану $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$

Як фрита-основа були обрані калійполевошпатові модельні стекла серії С (рис. 2), які було синтезовано на основі системи $Na_2O-K_2O-Li_2O-ZnO-BaO-SrO-Al_2O_3-B_2O_3-TiO_2-ZrO_2-SiO_2$ в визначених концентраційних межах, в мас. %: $SiO_2 = 51,0 \div 51,2$; $Al_2O_3 = 14,8 \div 14,9$; $K_2O = 11,8 \div 14,1$; $B_2O_3 = 4$; $Na_2O+Li_2O = 12,8 \div 13$; $RO = 3,2 \div 5,2$, $RO_2 = 2,5 \div 5$.

Склади стекел відрізняються зниженим, порівняно з традиційно застосовуваними стоматологічними масами, вмістом оксиду силіцію для зменшення кількості кристобаліту. Використання лужноземельних оксидів BaO та SrO дозволить попередити перехід кварцу у кристобаліт, що є причиною появи прихованих мікротріщин, знизити ТКЛР з $200 \cdot 10^{-7}$ до $146 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, підвищити міцність при вигині. Введення до складу ZnO , TiO_2 , ZrO_2 як каталізаторів кристалізації сприяє формуванню зміцненої ситалізованої структури та разом з наявністю Al_2O_3 та B_2O_3 знизити температурний коефіцієнт лінійного розширення до даного показнику для титанових сплавів для стоматології та підвищити хімічну стійкість.

Результати і їх обговорення

За результатами проведених досліджень кристалізаційної здатності серед одержаних стекел були обрані склади, які вміщують SrO , BaO , ZnO . За даними ІЧ-спектроскопії дослідні стекла С2, С3 та С4, які знаходяться в висококремнеземистій

області дослідної системи, характеризуються широкою смугою поглинання коливань (ν) валентних (V) в області $900\div 1200\text{ см}^{-1}$ з глибоким максимумом при 1030 см^{-1} та деформаційних коливань (δ) при 470 см^{-1} , що свідчить про високий ступінь полімеризації тетрадрів $[\text{SiO}_4]$ (рис. 3). Коливання тетрадрів $[\text{SiO}_4]$ в області 1031 см^{-1} та 725 см^{-1} , які є характерними для лейцити, спостерігається для усіх дослідних стекел з більш значною інтенсивністю для стекел C3 та C4.

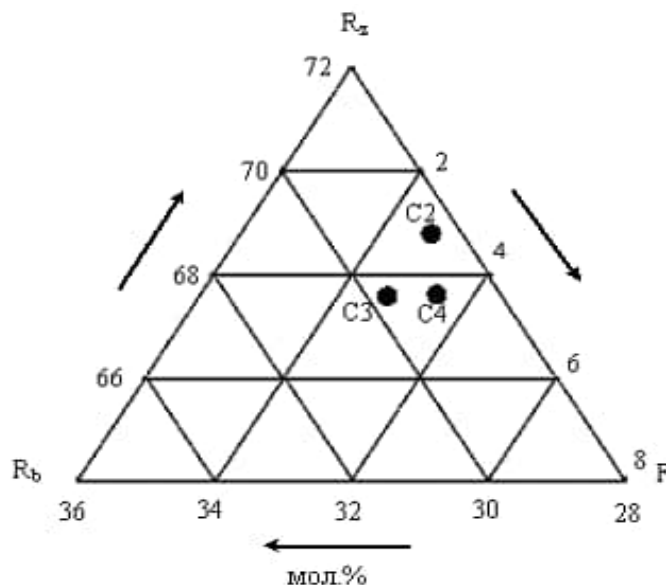


Рис. 2. Область синтезованих експериментальних складів стекел C в псевдопотрійній системі $R_z - R_B - F$. R_z : ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$); R_B : ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$); F : ($\text{MgO} + \text{CaO} + \text{TiO}_2 + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{ZnO} + \text{ZrO}$).

Присутність в дослідних стеклах Al_2O_3 сприяє утворенню тривимірної сітки за участю груп $[\text{AlO}_4]$ та тетрадрів $[\text{SiO}_4]$. Про наявність зв'язку Si-O-Al в дослідних стеклах свідчить смуга поглинання в області $720\div 780\text{ см}^{-1}$. Відсутність в складах дослідних стекел коливань в області $580\div 680\text{ см}^{-1}$, характерних для октаедрів $[\text{AlO}_6]$, також вказує на те, що алюміній знаходиться в чотирьохкоординатному стані в області $710\div 780\text{ см}^{-1}$, ізоморфно заміщуючий силіцій з утворенням змішаної алюмосиліціумкисневої сітки. Для усіх дослідних стекел характерною є наявність $[\text{ZnO}_4]$ -тетраедру в області $400\div 650\text{ см}^{-1}$ з характерним максимумом в області 450 см^{-1} .

Ідентифікувати інтенсивність коливань груп $[\text{BO}_4]^{5-}$ в області $1000\div 1100\text{ см}^{-1}$ в дослідних стеклах, які вміщують B_2O_3 , утруднено через присутність і взаємодію з ними груп $[\text{SiO}_4]$ з близькими за частотою коливаннями. У дослідних стеклах валентні коливання $[\text{BO}_3]^{3-}$ зі смугою поглинання в області $1350\div 1400\text{ см}^{-1}$ мають нечітко виражений характер, що свідчить про більш притаманну для дослідних стекел тетраедричну координацію бору. У даному випадку відбувається часткова деполімеризація силіціумкисневого каркасу, яка пов'язана з розривом місткових

зв'язків між тетрадрами $[\text{SiO}_4]$ надлишковою кількістю R_2O , що спричинено взаємодією оксиду лужного металу з B_2O_3 та Al_2O_3 . Завдяки процесам інтеграції утворюється єдина алюмоборосиліціумна сітка скла. Наявність бору в четвертій координації та присутність лужних металів у склі, які разом з тетрадрами $[\text{BO}_4]^{5-}$ утворюють групи $[(\text{BO}_4)^{5-}\text{Me}^+]^{4-}$, збільшує ступінь зв'язаності аніонної сітки скла, що, в свою чергу, позитивно позначається на підвищенні хімічної стійкості та на зниженні ТКЛР дослідних стекел.

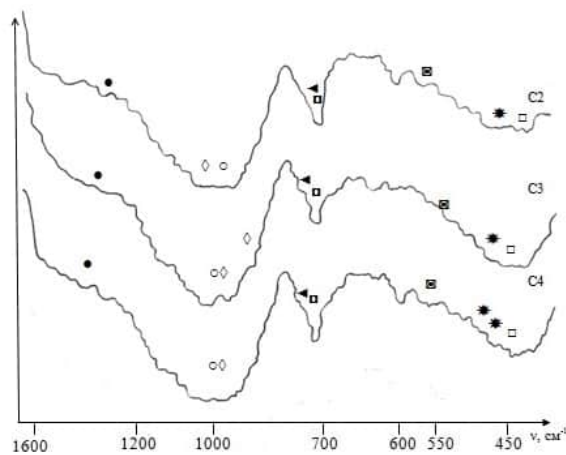


Рис 3. ІЧ-спектри дослідних стекел. ν – \bullet $[\text{BO}_3]^{3-}$; \circ $[\text{BO}_4]^{5-}$; \blacksquare $[\text{AlO}_4]$; \blacktriangleleft Si-O-Al ; \diamond $[\text{SiO}_4]^{4-}$; \star $[\text{ZnO}_4]$, δ – \square $[\text{SiO}_4]^{4-}$; \blacksquare $[\text{BO}_4]^{5-}$.

Для встановлення можливості формування нуклеаторів кристалізації та росту кристалів було проведено термічну обробку дослідних стекел при температурі розм'якшення $T_f = 700$ °C впродовж 0,5 годин. За результатами електронної мікроскопії встановлено, що зразки скломатеріалів представляють собою багатофазну систему, яка утворена з маточного скла, краплевидних утворень розміром $0,05 \div 0,2$ мкм та кристалів лейцити розміром $0,5 \div 1,0$ мкм (рис. 4).

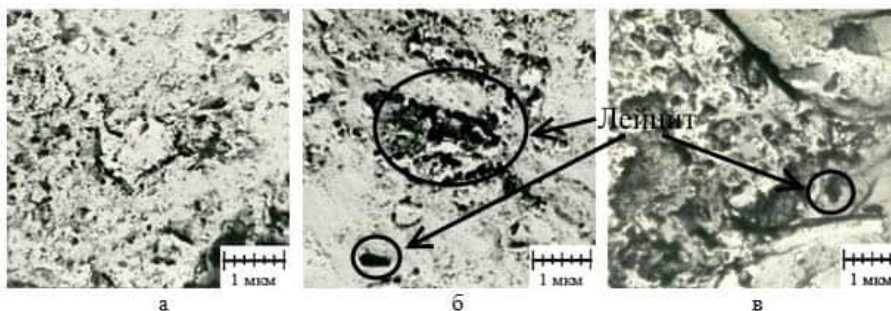


Рис 4. Структура дослідних скломатеріалів серії С після термічної обробки при температурі 700 °C: а – скломатеріал C2; б – скломатеріал C3; в – скломатеріал C4.

Незалежно від вмісту кристалічної фази та її розміру для дослідних скломатеріалів спільним є складний характер ліквідаційних явищ, який виявляється в утворенні нано- та мікросферичних неоднорідностей всередині крапель. Процес виникнення вторинного розшарування сферичних утворень, як етапу гетерогенного зародження кристалічних центрів, пов'язаний з утворенням стабілізованих кластерів – гетерофазних флуктуацій, що утворюють наноструктуру, яка самоорганізується [9]. Для скломатеріалів С2 та С3 окрім чіткості зображеної на малюнку мікроструктури цікавим є факт регулярного в деяких ділянках розміщення сферичних неоднорідностей вздовж прямих ліній з утворенням ланцюгів. Дана мікроліквідаційна структура з неоднорідностями порядку 500 Å є перехідною флуктуаційною структурою, яка є характерною для скла як єдина, хоча і мікронеоднорідна фаза.

У даному випадку спостерігається протікання фазового розподілу з утворенням двокарасної структури, яка характерна для ліквідації за спінодальним механізмом та проявляється у злитті сферичних нанонеоднорідностей в окремі взаємопроникні фази розміром 0,5 ÷ 2,0 мкм. Ця тенденція збільшується від скломатеріалу С2 до скломатеріалів С3 та С4. У відповідності з вимогами мінімуму зміни термопотенціалу флуктуаційні області мають форму, яка наближається до сферичної, поява витягнутих областей здебільшого пояснюється їх зливанням.

Розвиток ліквідаційної структури позначається на вмісті та розмірі псевдокубічних кристалів лейциту, які виникли на кордоні сферичних неоднорідностей (рис. 4). Так, для скломатеріалу С2 спостерігається значна кількість кристалів лейциту розміром 0,5 мкм. Для скломатеріалів С3 та С4 розмір кристалів декілька збільшується до 0,7 ÷ 1,0 мкм, а їх кількість зменшується. Це пов'язано з тим, що флуктуаційна структура має кінетичну природу і здатна значно розвиватися в системах з малими енергетичними бар'єрами на шляху структурно-хімічних перебудов, з малим часом релаксації, зокрема, в системах з низькою в'язкістю. Тому в умовах малов'язкого розплаву скломатеріалу С2 з структурною в'язкістю $\eta_{700} = 6,3 \cdot 10^7$ Па·с передперехідних флуктуацій значно більше, ніж у більш в'язких скломатеріалах С3 та С4 з $\eta_{700} = 6 \div 8 \cdot 10^8$ Па·с.

Дані рентгенофазового (рис. 5) та петрографічного методів аналізу підтверджують наявність значної кількості зародків кристалізації дозволяє сформувати структуру з наявністю дрібних кристалів лейциту розміром близько 0,1 ÷ 1 мкм у кількості 30 ÷ 40 об. % в умовах низькотемпературної термічної обробки при температурі 800 °С.

Висновки

Розроблено склади склокристалічних матеріалів, на основі системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, що характеризуються наявністю кристалічної фази лейциту, у кількості 30 ÷ 40 об. % з розміром кристалів 1 мкм.

Визначено механізм структуро- та фазоутворення літійалюмосилікатних скломатеріалів, який полягає у протіканні наступних послідовних процесів:

1. формуванні у склорозплаві сиботаксичних груп $[\text{AlO}_4]$ з наступним утворенням нуклеаторів кристалізації з чіткими фазовими межами при в'язкості $\eta_{700} = 6107 \div 8 \cdot 10^8$ Па·с та росту кристалів при охолодженні за рахунок ліквідації за спінодальним механізмом з утворенням двокарасної структури та вторинного розшарування;
2. протіканні в матеріалах в умовах короткочасної низькотемпературної термічної обробки об'ємної тонкодисперсної кристалізації скла з утворенням лейциту,

що є запорукою забезпечення їх високої міцності, що позитивно позначиться на підвищенні хімічної стійкості та зниженні ТКЛР скломатеріалів.

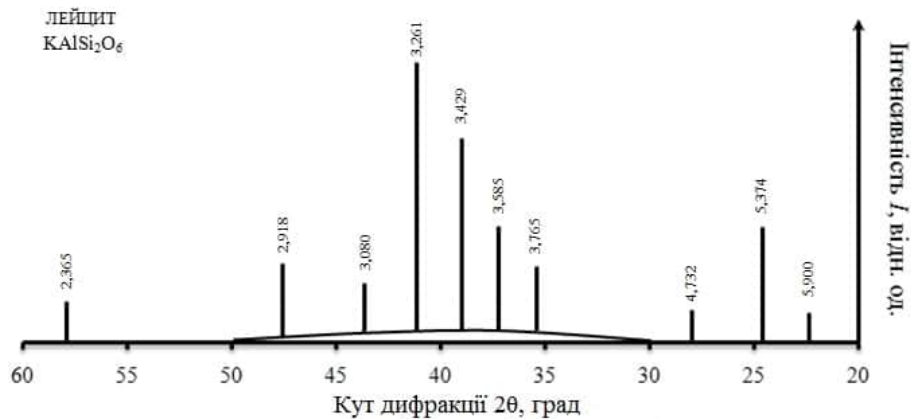


Рис. 5. Дифрактограма склокристалічного матеріалу С2.

Отримані результати можуть бути використані при розробці склокристалічних покриттів для стоматологічного протезування.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Верещакін В.І., Хабас Т.А., Кулинич Е.А., Ігнатів В.П.* Керамічні та склокерамічні матеріали для медицини. Томск: Изд-во «Томский политехнический университет», 2008.
2. *Шалухо Н.М., Кузьменков М.І., Бобкова Н.М.* Стеклокристалічні матеріали для зубних протезів // Хімічна технологія та біотехнологія нових матеріалів та продуктів: міжнарод. конф. Рос. хім. общ. ім. Д.І. Менделєєва, 24-25 окт. 2012 г.: тези докл. – Т. 1., 2012. – Т.1. – С. 329–331.
3. *Biao Zhang et al.* A new technology of microcrystallizing leucite to reinforce dental glass ceramics // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. – 2004. – Vol. 19, № 1. – P. 94–95.
4. *Шалухо Н.М., Кузьменков М.І.* Поліморфне превращення лейцита в склокристалічному матеріалі для біокераміки // Стекло і кераміка. – 2011. – № 7. – С. 29–31.
5. *Лысенко Ю.Г.* Методические рекомендации для самостоятельной работы студентов при подготовке к практическому занятию по дисциплине «Пропедевтика ортопедической стоматологии». Винница: ВНМУ им. Н.И. Пирогова, 2010.
6. *Кулинич Е.А.* Составы и технология лейцитгидроксиапатит-флюоритовых покрытий для стоматологии и медицинских изделий: Автореф. дис. канд. техн. наук: спец. 14.00.21 «Стоматология». Томск, 2005. – 23 с.
7. *Петцольд А. Эмаль. М.*: Гос. научно-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1958. – С.321–326.
8. *Бережной А.С., Питак Я.Н., Пономаренко А.Д. и др.* Физико-химические системы тугоплавких, неметаллических и силикатных материалов : Учеб. пособие. К.: УМК ВО, 1992.

9. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Под ред. д-ра техн. наук Б.Г. Варшала.– Ленинград: Наука, 1991. – 275 с.

SUMMARY

Oksana SAVVOVA, Oleksii FESENKO, Olena BABICH

LEUCITE CONTAINING COMPOSITE MATERIALS FOR DENTAL PROSTHETICS

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",
Bahaliya Str. 21, 61002 Kharkiv, Ukraine
e-mail: fesenco_alex@ukr.net*

The analysis of the main types of dental ceramics and determined perspectives of leucite-containing composite materials for metal-ceramic crowns. It was found that obtaining leucite glass-ceramics biocompatible coatings with elevated strength characteristics can be realized by using two different frits, the first of which provide high mechanical properties and the second biocompatibility. It was determined that providing a fine crystal structure, and the presence of thin layers of glass that allows to approximate the strength of the experimental glass material to the theoretical strength, which along with difficulties in development of cracks on crystal boundaries increases the mechanical characteristics of the material. The presence of the specified structure will improve chemical resistance and reduce TCLE, which is important in obtaining glass coatings with high performance characteristics.

Model compositions containing leucite glass-ceramic materials on the basis of $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZrO}-\text{SiO}_2$ system has been chosen and synthesized using of domestic natural minerals: potassium feldspar of Maidan-Vilske field.

To ensure the formation of a fine crystal structure of the glass, ZnO crystallization catalyst was introduced. The use of alkaline-earth oxides SrO and BaO can prevent the occurrence of hidden cracks, reduce TCLE and increase bending strength.

The mechanism of structure and phase formation in conditions of low-temperature heat treatment, which consists in the formation of $[\text{AlO}_4]$ sybotaxic groups in glass melts with subsequent formation crystallization nucleators with clear phase boundaries in the viscosity range of $\eta_{700} = 6 \cdot 10^7 \div 8 \cdot 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, and crystal growth upon cooling by phase separation of spinodal mechanism with formation of two-carass structure and a secondary separation has been established; as well as fine volume crystallization in the materials in conditions of the short-term low-temperature heat treatment with formation of leucite, which is the key to providing high strength with have a positive impact on improving chemical resistance and reducing TCLE of the glass-ceramic materials.

Perspectives of developed glassceramic leucite containing materials as basis for creating dentures composite coatings with high values of mechanical properties have been determined.

Keywords: glass-ceramic materials, leucite, structure, dental prosthetics.

Стаття надійшла: 22.02.2016.
Після доопрацювання: 22.09.2016.
Прийнята до друку: 23.09.2016.

МАТЕРІАЛИ

ЛЮБОВ ПЕТРУХ – ВЧЕНИЙ, ВІНАХІДНИК, ТЕРМІНОЛОГ



24 травня 2016 р. фармацевтична громадськість Львівщини відзначає 70-річчя з Дня народження українського вченого – дослідника і педагога, професора, доктора фармацевтичних наук Любові Іванівни Петрух, завідувача кафедри фармацевтичної хемії факультету післядипломної освіти (ФПДО) Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького (1991-2015). Дійсний член, академік Української міжнародної академії профілактичної медицини НТШ у ЛНМУ імені Данила Галицького. Віце-президент, президент Світової федерації українських фармацевтичних товариств. Член Української національної спілки педагогічних і наукових працівників Львівщини. Член АН вищої школи України, президент фармацевтичної асоціації Львівщини. Укладач багатомовних медичних словників.

Вислів Патріарха Йосифа Сліпого “Великого бажайте!” – став провідним у житті після закінчення СШ №8 у спрямуванні знань, зусиль і праці Л.І.Петрух на добро і захист здоров’я людини.

Любов Іванівна дістала підготовку з фармацевтичної спеціальності, працюючи і навчаючись на кафедрі фармацевтичної хемії ЛДМІ, яку очолював докт. технічних наук, докт. фармацевтичних наук, проф. Туркевич М.М. – відомий вчений і винахідник, видатний спеціаліст у галузі синтезу біологічно активних сполук.

У 1970 р. з відзнакою закінчила фармацевтичний факультет ЛДМІ і залишилась працювати на кафедрі старшим лаборантом. Захоплення улюбленим фахом спонукало шукати нові методи створення і дослідження лікарських препаратів.

З 1976 р. вже як кандидат фармацевтичних наук працювала асистентом кафедри фармацевтичної хімії. В 1988 р. – доцент кафедри. В 1990 р. захистила докторську дисертацію, і в 1991 р. стала професором, а з 1992 р. очолила кафедру фармацевтичної хімії факультету післядипломної освіти університету.

Науковий доробок Любові Іванівни складають 500 наукових праць, серед яких 7 фармакопейних статей, 7 монографій: “Актуальність створення і впровадження у промислове виробництво нових лікарських засобів” (Зб. описів винаходів) (Львів, 2003). “Вклад у розвиток української фармацевтичної та медичної науки й практики кафедри фармацевтичної хімії факультету післядипломної освіти ЛНМУ імені Данила Галицького. Історичний нарис. До 50-річчя факультету післядипломної освіти ЛНМУ імені Данила Галицького” (Львів, 2005). “Флуорени як туберкулостатики. Флуренізид: мікробіологічні, фармакологічні та клінічні аспекти” (Львів, 2008). “Фармацевтична освіта і мова. Здобутки наукової фармацевтичної діяльності” (Львів, 2011). “Флуренізид: від синтезу до лікарського препарату в стандартах лікування туберкульозу і хламідіозу” (Львів, 2012). “Флуорени вірулоцидної дії. Противірусна активність флуренізиду і перспектива застосування у боротьбі з біотероризмом” (Львів, 2014). “Хламідіоз. Флуренізид. Супозиторії антихламідійної дії” (Львів, 2015).

Новизну і конкурентну спроможність науково-технічних рішень захищено 28 авторськими свідоцтвами SU та 59 патентами на винаходи України. Під її керівництвом за науковою тематикою у галузі медицини й фармації вченими України захищено 8 докторських та 40 кандидатських дисертацій. Потреба генерувати власні наукові ідеї, задуми, розробляти концепції і впроваджувати їх у життя – основа світогляду Любові Іванівни – науковця, експериментатора, винахідника.

Вперше розробила в ЦЗЛ Львівського заводу “Реактив” препаративні методики синтезу 20 нових фармакологічно активних похідних флуорену, які затверджені Міністерством хімічної промисловості. Деякі з активних флуоренів запропоновані як новий клас потенційних ліків протимікробної і противірусної дії. Розробила нормативно-аналітичну і нормативно-технічну документацію на фармакологічно активні речовини флуоренового ряду кваліфікації “чистий” і “хемічно чистий”.

Професор Петрух Л.І. – автор оригінального українського препарату “Флуренізид” протимікробної та імуномодулювальної дії, який впровадила у виробництво на АТ “Київський вітамінний завод” (2000 р.) і на ВАТ “Монфарм” м. Монастирище Черкаської обл. (2001 р.); автор і розробник шести готових лікарських форм на основі Флуренізиду.

Термінологічна діяльність професора Петрух Л.І. присвячена унормуванню і стандартизації медичної та фармацевтичної термінології у ХХІ ст. “Мова – історія і душа народу, його творча сила і гарантія майбуття. Ця наша українська ідея формусе і зміцнює національну гідність, честь і самоповагу” – вважає професор.

Любов Іванівна – укладач і редактор збірника праць “Львівський державний медичний інститут”, присвяченого 210-річчю відкриття, 100-річчю відновлення медичного факультету університету у Львові (1994 р.), “Орфографічного словника українських медичних термінів” (ОСУМТ, Львів, 1993), “Українсько-латинсько-англійського медичного тлумачного словника” у двох томах (УЛІАМТС, Львів, 1995), “Українсько-латинсько-англійського медичного енциклопедичного словника”

у 4-ох томах (УЛАМЕС, Т.1 “А-Д”, Київ: Медицина, 2012; Т. 2 “Е-Н”, Київ: Медицина, 2013; Т.3 “О-С”, Київ: Медицина, 2016; Т. 4 “Т-Я”, Київ: Медицина, 2016; а також УЛАМЕС “А-Я”, Київ: Медицина, 2015).

Життя Л.І.Петрух присвячене великому – виконанню важливої позиції українки – захист здоров’я людини, плеканню духовних цінностей у молоді.

Марія Коваленко

МИХАЙЛО СОЛТИС

(До 80-річчя з дня народження професора)



Михайло Миколайович Солтис народився 19.11.1936 р. на Лемківщині в с. Завої Сяніцького повіту (Польща) в українській селянській родині. У 1948 р. родина Солтисів переїхала в Україну та поселилась у с. Богданівка Підволочиського р-ну Тернопільської обл. У 1955 р. Михайло Солтис закінчив Богданівську середню школу, яку згадає з особливою теплотою. В школі працювали предметні гуртки, в яких Михайло брав активну участь. Проявляв особливий інтерес до фіксування усіх дослідницьких процесів на фотоплівку і оформлення різноманітних діаграм разом із своїм товаришем Б. Круком. На одному з вечорів хімії у 1954 році учень 9-го класу М. Солтис разом з товаришами проводили цікаві досліди і виголошували реферати на хімічні теми. Директором школи працював тоді О.В. Белінський, який добре знав хімію і йому завдячує професор Солтис обраною професією.

Одразу ж після закінчення школи вступив на хімічний факультет Львівського державного університету імені Івана Франка, який закінчив з відзнакою 1960 р. Здібного і активного випускника залишили працювати старшим лаборантом кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету. Через два роки у 1962 р. вступив до аспірантури, 1965 р. під час наукового стажування навчався в аспірантурі Торунського університету ім. М. Коперніка (Польща). Успішно захистив у 1966 р. кандидатську дисертацію “Адгезія і адсорбція полімерів ефірів акрилової та метакрилової кислот на скляній поверхні”, виконану під науковим керівництвом досвідченого відомого науковця в галузі колоїдної хімії доцента Т.М. Полонського.



М. Солтис однокурсниками під час навчання в університеті:
(зліна направо) Федосюк Л., Кисіль М., Гриньків З., Хромова Н., Солтис М.

Продовжуючи наукові дослідження, Михайло Солтис зробив вагомий внесок у фізичну хімію полімервмісних дисперсних систем. Результати цих досліджень систематизовано в його докторській дисертації “Адсорбція макромолекул на високодисперсних адсорбентах”, яку захистив в Інституті хімії води 1982 р., м. Київ. У 1967 р. Михайлу Солтису присвоєно вчене звання доцента, 1988 р. – звання професора.

У 1968 р. на хімічному факультеті Львівського університету відповідно до наказу Міністерства вищої та середньої спеціальної освіти СРСР відкрито нову кафедру – кафедру хімічної кібернетики та технології, яку очолив Михайло Солтис. Під його керівництвом проведено велику організаційно методичну роботу, сформовано викладацький та лаборантсько-допоміжний колектив кафедри, створено матеріальну та навчально-методичну базу. До наукової роботи активно залучались студенти, які спеціалізувались на цій кафедрі. Навчання студентів на кафедрі хімічної кібернетики та технології було на той час корисним, прогресивним і залишило вагомий слід в історії хімічного факультету. З відкриттям цієї кафедри у навчальний процес на хімічному факультеті почали активно впроваджувати обчислювальну техніку, нові підходи до організації навчальної та науково-дослідної роботи, методи оптимізації та моделювання хімічного експерименту, статистичні методи дослідження тощо. Завдяки поєднанню глибокої фундаментальної підготовки, традиційно притаманної випускникам хімічного факультету Львівського університету, та системного підходу до розв’язання складних завдань теоретичного і практичного плану випускники кафедри здобули визнання та авторитет у науково-дослідних установах, на хімічних підприємствах різного профілю.

Знання, отримані під час навчання на кафедрі кібернетики, спрямували багатьох студентів на науковий шлях, які стали докторами і кандидатами наук у навчальних та академічних установах: Санагурський Д., Яремко З., Аксіментьєва О.,

Хома М., Калахан О., Процайло Т., Цирульник О., Горічко В., Доманська Е. та інші.



Професор М. Солтис з дисертантом О. Буркою



На зустрічі у 1980 р. з хіміками-кібернетиками з нагоди 10-ліття першого випуску (зліва направо): Дмитро Санагурський, Квітослава Возняк, Любов Білик, Марія Сорока, Михайло Солтис, Галина Денисюк, Ярослав Фомін, Людмила Сміян, Тамара Процайло.



М.Солтис з колегами-співробітниками (2011 р.):
(зліва направо) Л. Федущинська, Р. Петришин, З. Яремко, О. Бурка, В. Закордонський,
Н. Ткаченко, М. Солтис, І. Опайнич.

У творчому доробку професора Михайла Солтиса більше 300 друкованих праць, 10 авторських свідоцтв та патентів; під його керівництвом 8 осіб захистили кандидатські дисертації; плідно працює з молодими науковцями. Михайло Солтис постійно керував і керує госпдоговірними та держбюджетними темами. Внаслідок проведених досліджень запропоновано низку ефективних технологічних рішень, зокрема з поліпшення роздільної здатності електронно-променевих трубок спеціального призначення. Загального визнання набули дослідження в галузі фізико-хімії поверхневих явищ та дисперсних систем.



Михайло Солтис з колегами науковцями:
(зліва направо) В. Дутка, М. Солтис, М. Яцишин, О. Решетняк

Михайло Миколайович Солтис у 1985–1990 рр. – декан хімічного факультету. Неодноразово належав до складу Вченої Ради університету. Професор Михайло Солтис - член спеціалізованої вченої ради з захисту кандидатських та докторських дисертацій, бере активну участь у налагодженні співпраці з науковими установами та вузами України, зарубіжжя, а також організації та проведенні наукових конференцій, у тому числі міжнародних. Михайло Солтис – член Наукового товариства імені Шевченка.

За наукову, педагогічну та громадську діяльність професор Солтис М.М. неодноразово отримував подяки від Ректора університету, нагороджений знаком Мінвузу СРСР “За відмінні успіхи в роботі” (1980) та нагрудним знаком “За наукові досягнення” (2011 р). У цьому ж році йому присуджено звання заслуженого професора Львівського національного університету.

Завжди доброзичливий, готовий надати як наукові, так і життєві поради, користується авторитетом та повагою серед студентів, співробітників університету, науковців України та зарубіжжя.

Хай сміється доля, мов калина в лузі
в колі щирих, вірних і хороших друзів.
Зичимо Вам щастя, радості, тепла,
успіхів, здоров'я, злагоди й добра.

Колектив кафедри фізичної та колоїдної хімії

ЗМІСТ

Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ, Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ, Володимир СМЕТАНА, Богдан КОТУР. Поліморфізм сполуки Du_3Ni_2 : кристалічна структура α - Du_3Ni_2 і β - Du_3Ni_2	7
Ольга ЖАК, Марія ДЗЕВЕНКО, Олена ШВЕД. Новий фосфід $Hf_6Ni_{20}P_{13}$ та його кристалічна структура	14
Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ, Микола ГЕМБАРА, Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ. Фазові рівноваги в системі $Se-V-C$ при 1270 та 970 К	21
Галина МІДЯНА, Ірина САХНЮК, Олена ПАЛЬЧИКОВА, Роман МАКІТРА, Степан МІДЯНИЙ. Залежність екстрактивного концентрування деяких галогеноводнів від властивостей екстрагентів	30
Юлія СТЕЦІВ, Христина ДЕМКО, Михайло ЯЦИШИН, Наталія ПАНДЯК. Кінетика формування та дедопування плівок поліаніліну на полімерних підкладках-матрицях	37
Мирослава КОВБУЗ, Тетяна ПЕРЕВЕРЗЄВА, Оксана ГЕРЦИК, Лідія БОЙЧИШИН, Богдан КОТУР, Віктор НОСЕНКО. Способи одержання нерівноважних металевих сплавів	49
Вікторія МАКОГОН, Юлія СЕМЕНЮК, Михайло ЯЦИШИН, Віктор ЗАКОР- ДОНСЬКИЙ, Наталія ДУМАНЧУК, Надія ФАРТУШОК. Термічна стабіль- ність гібридних композитів на основі глауконіту і поліаніліну допованого оксалатною кислотою	57
Володимир ДУТКА, Марія МАЦЮК, Наталія МАЦЮК, Галина ЗАСТАВСЬКА. Вплив реакційного середовища на швидкість окиснення хіноліну перокси- декановою кислотою	70
Лілія БАЗИЛЯК, Андрій КИЦЯ, Денис КАЛІН, Ярослав ЗІНЬ, Олександр РЕШЕТ- НЯК. Антикоровійна активність нанорозмірного поліаніліну отриманого в присутності іонів d -елементів	78
Тетяна ПЕРЕВЕРЗЄВА, Оксана ГЕРЦИК, Мирослава КОВБУЗ, Лідія БОЙЧИШИН, Олександр РУДЕНКО, Максим НІЗАМЕЄВ. Порівняння корозійної стійкості об'ємного та стрічкового аморфного $Fe_{60}Co_7Cr_4V_2W_1Mo_1Nb_1B_{20}C_2Si_2$ сплаву у різних агресивних середовищах	86
Ірина КОВАЛЬ. Значення рН озвученої води в газовій атмосфері	96
Оксана САВВОВА, Олексій ФЕСЕНКО, Олена БАБІЧ. Лейцитвмісні склокри- сталічні матеріали для стоматологічного протезування	101
М А Т Е Р І А Л И	
Любов Петрух – вчений, винахідник, термінолог	111
Михайло Солтис	114
ЗМІСТ	119
CONTENTS	120

CONTENTS

Volodymyr LEVYTSKYY, Volodymyr BABIZHETSKYY, Volodymyr SMETANA, Bogdan KOTUR. Polymorphism of Dy_3Ni_2 compound: the crystal structure of α - Dy_3Ni_2 and β - Dy_3Ni_2	7
Olga ZHAK, Mariya DZEVENKO, Olena SHVED. New phosphide $Hf_6Ni_{20}P_{13}$ and its crystal structure.....	14
Volodymyr BABIZHETSKYY, Mykola HEMBARA, Volodymyr LEVYTSKYY. Phase equilibria in Ce–B–C system at 1270 K and 970 K	21
Galyna MIDYANA, Iryna SAKHNYUK, Olena PAL'CHIKOVA, Roman MAKITRA, Stepan MIDYANYI. The dependence of the extractive concentration of some haloalkanes from the properties of extragents.....	30
Yuliia STETSIV, Christina DEMKO, Mykhaylo YATSYSHYN, Nataliya PANDYAK. The kinetics of deposition of polyaniline on polyethylene and polyethylene terephthalate substrates-matrices	37
Myroslava KOVBUZ, Tetiana PEREVERZIEVA, Oksana HERTSYK, Lidia BOICHYSHYN, Bogdan KOTUR, Victor NOSENKO. Obtaining methods of nonequilibrium metallic alloys	49
Viktoriia MAKOGON, Yuliia SEMENYUK, Mykhaylo YATSYSHYN, Viktor ZAKORDONSKIY, Nataliya DUMANCHUK, Nadiya FARTUSHOK. Thermal stability of the hybrid composites based on glauconite doped with polyaniline in oxalic acid.....	57
Volodymyr DUTKA, Maria MATSYUK, Natalia MATSYUK, Galina ZASTAVSKA. Influence of the reaction medium on the rate of oxidation of quinoline by peroxydecanic acid	70
Liliya BAZYLYAK, Andriy KYTSYA, Denys KALIN, Yaroslav ZIN, Olexandr RESHETNYAK. Anticorrosion activity of nanosized polyaniline obtained in the presence of ions of <i>d</i> -elements.....	78
Tetiana PEREVERZIEVA, Oksana HERTSYK, Myroslava KOVBUZ, Lidia BOICHYSHYN, Oleksandr RUDENKO, Maksym NIZAMEIEV. Comparison of corrosion resistance of bulk and tape amorphous $Fe_{60}Co_7Cr_4V_2W_1M_{0.1}Nb_1B_{20}C_2Si_2$ alloy in different aggressive environments	86
Iryna KOVAL. pH values of sonicated water in gas atmosphere.....	96
Oksana SAVVOVA, Oleksii FESENKO, Olena BABICH. Leucite containing composite materials for dental prosthetics	101
M A T E R I A L S	
Lyubov Petrukh – scientist, inventor, terminologh	111
Mykhajlo Soltys	114
CONTENTS.....	120

Правила для авторів

«Праці НТШ. Хімічні науки» висвітлюють результати експериментальних досліджень та огляди з питань усіх розділів хімії, а також рецензії на монографії, підручники і матеріали, присвячені пам'ятним та історичним датам, ювілеям.

Подання статті для публікації в «Працях НТШ. Хімічні науки» передбачає, що в ній міститься оригінальний матеріал, який не був раніше опублікований.

Надіслані рукописи рецензуються.

Журнал є фаховим науковим виданням, яке індексується Google Scholar.

Обсяг оригінальних статей до 12 сторінок, оглядів – до 20 сторінок, короткі повідомлення – до 4 сторінок (включаючи ілюстративний матеріал, список посилань та резюме).

Рукопис статті слід набрати у форматі MSWord. Електронний варіант статті та супроводжуючий лист надіслати на адресу: chemsci_ntsh@gmail.com.

Рукопис статті (висота шрифту 12 TimesNewRoman, інтервал 1,5), треба оформити у такому порядку: УДК, ім'я та прізвище автора(авторів), назва статті, місце праці й повні службові адреси авторів, e-mail автора для листування, резюме українською мовою (до 200 слів), до 5 ключових слів, текст статті, подяки, список цитованої літератури, підписи до таблиць, таблиці, підписи до ілюстрацій, ілюстрації, анотація англійською мовою (ім'я та прізвище автора(авторів), назва статті, місце праці й повні службові адреси авторів, e-mail, розширений текст анотації (об'єм до 1 ст.), до 5 ключових слів).

Мова. Статті друкують українською (з англійською анотацією) або англійською (з українською анотацією) мовами. Для осіб, що не володіють українською мовою, редакція забезпечить переклад анотації з англійської на українську.

Ілюстрації розміщуються в тексті статті у порядку посилання.

Посилання на літературу слід позначати номерами у квадратних дужках. Перелік літератури наводити у порядку цитування.

Рукописи статей до «Праць НТШ. Хімічні науки» (випуск 2017 р.) просимо надсилати в електронному варіанті до 30 квітня 2017 року. Редколегія повідомить авторів про вартість публікації статті, яка залежить від її обсягу, а також про терміни та умови переказу коштів після прийняття статті до друку. Після виходу журналу у світ авторам кожної статті буде надіслано один примірник на адресу автора для листування.

Архів журналу в Інтернеті: www.nbu.gov.ua/portal/Chem_Biol/Pntsh/index.html.

Наукове видання

Праці Наукового товариства ім. Шевченка

Т. XLIV

Хімічні науки

Літературний редактор: *Наталія ПЛИСА*

Комп'ютерне макетування: *Анатолій ЗЕЛНСЬКИЙ*

Здано до складання __. __. __. Підписано до друку __. __. __.
Формат 70×100¹/₁₆. Папір офсетний №1.
Тираж 120 прим.

Наукове товариство ім. Шевченка
79013 Львів, вул. Генерала Чупринки, 21

Видруковано в Дослідно-видавничому центрі
Наукового товариства ім. Шевченка
79008, вул. Винниченка, 26