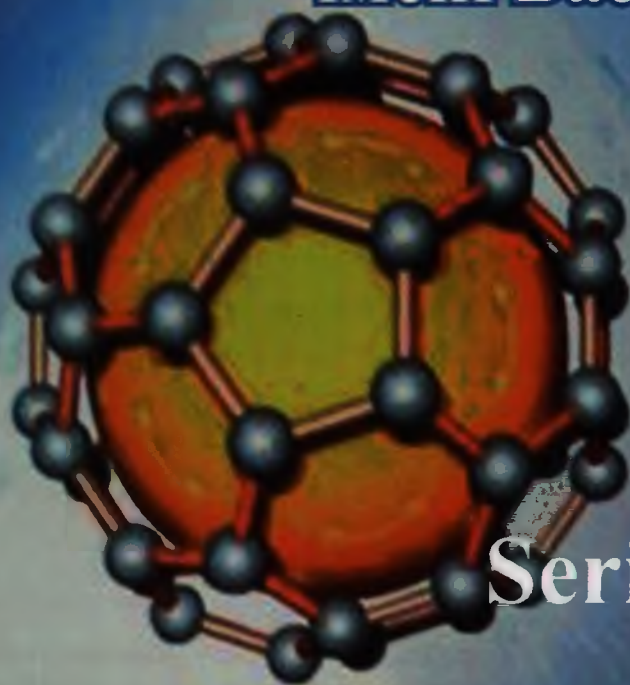


ISSN 2310-1288

ВІСНИК

Прикарпатського
національного університету
імені Василя Стефаника



Серія Хімія
Випуск XX
2016

Series Chemistry
Number XX
2016

HERALD

of Vasyl Stefanyk Precarpathian
National University



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

ISSN 2310-1288

**ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ
імені Василя Стефаника**

**СЕРІЯ ХІМІЯ
ВИПУСК XX
2016**

**HERALD
OF VASYL STEFANYK PRECARPATHIAN
NATIONAL UNIVERSITY**

**SERIES CHEMISTRY
NUMBER XX
2016**

Засновник: Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»
затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання

Друкується за ухвалою Вченої Ради Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 13140-2024 від 25.07.2007

Certificate of State Registration
KB N 13140-2024 from 25.07.2007

© ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», 2016

Адреса редакції:
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ,
76018, Україна
E-mail: gen.sirenko@gmail.com
<https://sites.google.com/site/visnikhimia>

Editorial address:
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk,
76018, Ukraine
E-mail: gen.sirenko@gmail.com
<https://sites.google.com/site/visnikhimia>

8 0 6 7 1 8 25

Івано-Франківськ

НБ ПНУС



806718

ББК 541
В53

ISSN 2310-1288

Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія
Хімія. – Івано-Франківськ: 2016. – Випуск XX. – 148 с.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Сіренко Г.О. (д.т.н., професор, академік АТН України, Івано-Франківськ)

ЗАСТУПНИК ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА

Миронюк І.Ф. (д.х.н., с.н.с., Івано-Франківськ)

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР

Солтис Л.М. (к.х.н., член-кор. АТН України, Івано-Франківськ)

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Аксіментьєва О.І. (д.х.н., с.н.с., Львів), Будзуляк І.М. (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), Волощук М.Д. (д.с.-г.н., професор, Івано-Франківськ), Гасюк І.М. (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), Галій П.В. (д.ф.-м.н., професор, Львів), Загороднюк А.В. (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), Ільчук Г.А. (д.ф.-м.н., професор, Львів), Кашицький В.П. (к.т.н, доцент, Луцьк), Кіндрачук М.В. (д.т.н., професор, Київ), Когут І.Т. (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), Коцюбинський В.О. (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), Курта С.А. (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), Лобанов В.В. (д.х.н., професор, Київ), Мандзюк І.А. (д.т.н., професор, Хмельницький), Новосядлий С.П. (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), Остафійчук Б.К. (д.ф.-м.н., професор, член-кор. НАНУ, Івано-Франківськ), Петришин Л.Б. (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), Піх З.Г. (д.х.н., професор, Львів), П'янило Я.Д. (д.т.н., с.н.с., Львів), Салій Я.П. (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), Свідерський В.П. (к.т.н., доцент, Хмельницький), Семчук О.Ю. (д.ф.-м.н., с.н.с., Київ), Складанюк М.Б. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Стасюк З.В. (д.ф.-м.н., професор, Львів), Татарчук Т.Р. (к.х.н., доцент, член-кор. АТН України, Івано-Франківськ), Томашик В.М. (д.х.н., професор, Київ), Філевич П.В. (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), Чернуха О.Ю. (д.т.н., с.н.с., Львів).

МІЖНАРОДНА РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВА МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

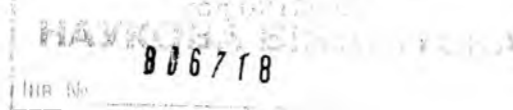
Сіренко Г.О. (д.т.н., професор, академік АТН України, Україна)

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Солтис Л.М. (к.х.н., член-кор. АТН України, Україна)

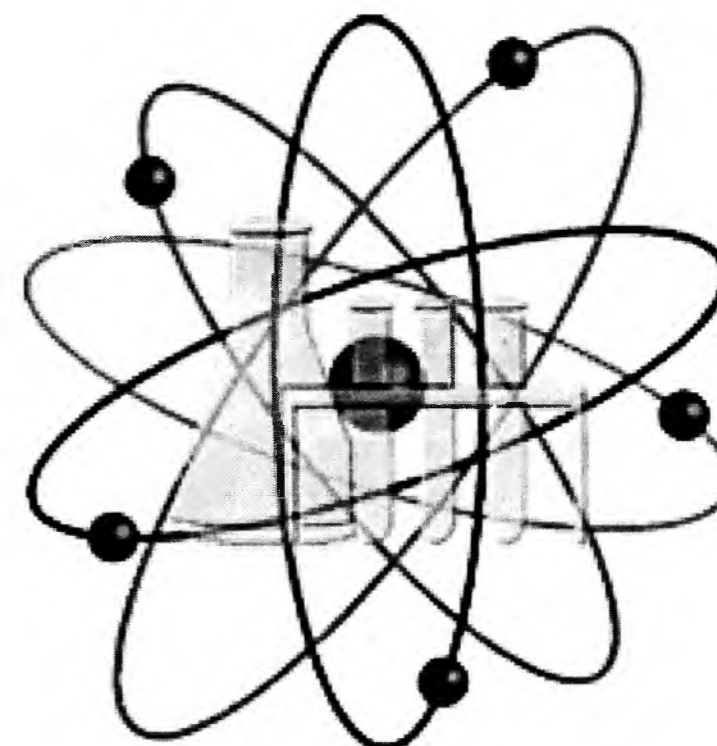
ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Захаренко В.П. (д.т.н., професор, Росія), Лушак В.І. (д.б.н., професор, Україна), Магнус Вілландер (д.ф.-м.н., професор, Швеція), Макаревич Едвін (д.т.н., професор, Польща), Мудрий С.І. (д.ф.-м.н., професор, Україна), Падляк Б. (д.ф.-м.н., професор, Польща), Рубіцький Я. (д.ф.-м.н., професор, Польща), Савчук П.П. (д.т.н., професор, Україна), Стефанюк Б.М. (д.ф.-м.н., професор, Росія), Судавацова В.С. (д.х.н., професор, Україна), Шийчук О.В. (д.х.н., професор, Україна).



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»

ВІСНИК
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
Серія ХІМІЯ
ВИПУСК XX



ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО
МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХІМІЇ ТА ХІМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ
АГРОХІМІЯ ТА ҐРУНТОЗНАВСТВО
НЕОРґАНІЧНА ХІМІЯ
ОРґАНІЧНА ХІМІЯ
КОЛОЇДНА ХІМІЯ
ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ПОВЕРХНІ
ФІЗИКА ТА ХІМІЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ
ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ
МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН
ТЕОРІЯ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ
ХІМІЧНІ НОВИНИ
ПЕРСОНАЛІЇ
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 621.891:681.6-633

І.В. Сулима, Г.О. Сіренко

Тверді мастильні матеріали (огляд)

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

Подано загальну характеристику твердих мастильних матеріалів, зокрема їх структуру, фізико-механічні властивості та застосування. Описано вплив різноманітних чинників: вологи та інших пар, температури, вакууму, опромінення, присадок, розмірів та форми частинок, товщини та експлуатаційні властивості плівки на антифрикційні властивості твердих мастильних матеріалів.

Ключові слова: шаруваті тверді мастильні матеріали, графіт, молібден дисульфід, бор нітрид, диселеніди металів, присадки.

I.V. Sulyma, H.O. Sirenko

Solid Lubricants (Review)

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

The general characteristic of solid oils, namely its structure, physico-mechanical properties and applications has been submitted. The influence of the different factors of: moisture and other vapours, temperature, vacuum, radiation, additives, particle size and shape, film thickness and life on the antifrictional properties of solid oils has been described.

Key words: lamellar solid lubricants, graphite, molybdenum disulphide, boron nitride, metal diselenide, additives.

Стаття поступила до редакції 15.04.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

У спеціальних вузлах тертя, таких як сухі та надсухі гази, вакуум тощо, застосовують тверді мастила у вигляді порошків, брикетів, паст, дисперсій, аерозолів, наповнювачів композиційних полімерних матеріалів, полімерних і керамічних покриттів, а також як добавки до рідких і пластичних мастильних матеріалів. До таких твердих мастил відносять [1, 5, 6, 10, 15, 47, 51, 61, 62, 64-68]:

- 1) природні (мінеральні) графіти [родовища: о. Мадагаскар, о. Цейлон, с.м.т. Завальє (Україна, кордон Кіровоградської та Черкаської обл.), Чехія, Корея, Баварія (ФРН) тощо];
- 2) кокси і штучні графіти;
- 3) BN;
- 4) сульфурвмісні сполуки: MoS₂, WS₂, Sb₂S₃, Sb₂S₅, FeS, FeS₂, CdS, CaS, SnS, SnS₂, BaS, Te₂S, Te₂S₃, Cr₂S₃, ZrS, ZrS₂, Bi₂S₃, ZnS, PbS, PtS, HgS,

Ag₂S, NbS₂, CuS, Cu₂S, Ta₂S₄, TiS₂, TiS₃, Ce₂S₃, Ce₂S₃, ZnSO₄;

5) селенвмісні сполуки: MoSe₂, WSe₂, Sb₂Se₃, NbSe₂, TiSe₂, ZrSe₂, ZrSe₃, Bi₂Se₃, CdSe, ZnSe;

6) телурвмісні сполуки: CaTe, TiTe₂, ZrTe₃, Ag₂Te, CdTe, ZnTe;

7) оксигенвмісні сполуки: PbO, Pb₃O₄, TiO₂, SnO, Sb₂O₃, ZrO, CuO, Cu₂O, CdO, Co₂O₃, WO₃, ZnO;

8) галогеніди: ZrCl₂, MnCl₂·4H₂O, CdCl₂, CrCl₃, MnCl₂, NiCl₂, CuCl₂, CaF₂, PbF₂, HgBr₂, AgI, CdI₂, PbI₂, BiI₃;

9) силіційвмісні мінерали, наприклад, тальк Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂ (родовища: США, Канада, Франція, РФ тощо), з якого заміщенням Mg на Fe, Ni, Al, Cr, отримують інші штучні мінеральні тверді мастила, або бентоніти групи монтморілоніт Al₂[Si₄O₁₀](OH)₂·nH₂O (родовища: Україна, Грузія, Туркменія, США, Італія, Мексика, Румунія тощо);

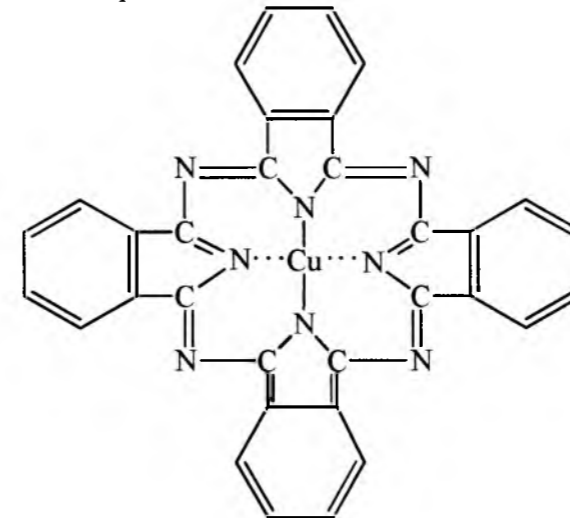
10) полімерні матеріали, наприклад, політетрафторетилен, поліхлортрифторетилен, полівініліденфторид, поліетилен, поліпропілен, аліфатичні поліаміди, полістирол тощо;

11) порошки металів: Sn, Pb, Ga, Ag, Au, In, Cd, Ni, Fe, Co тощо;

12) мила на основі Li, Na, K, Ba, Sr, Ca та інших металів і жирних кислот;

13) надтермостійкі сполуки: CaSO₄, TiC, TiZr, TiB₂, TiSi₂ тощо;

14) барвники та пігменти, наприклад, фталоціанін або фталоціанін міді:



Разом з тим ефективність твердих мастил визначається твердістю, шорсткістю та станом контактних поверхонь твердих тіл. Тому додавання до твердих мастил нанопорошків високої твердості, які спроможні під час тертя та зношування зменшувати нано- і мікروشорсткість поверхонь твердих тіл, дає очікування розвантаження механічного напруження фрикційного контакту, утворення ювенільних поверхонь, на яких формуються з твердих мастил міцні проміжні шари.

Крім того, уявляють зацікавленість різні технологічні операції з відомими твердими мастилами, які мають шарові структури, наприклад, графіти. До таких операцій відносять термічне розширення графітів, вкорінення між шарами солей, комплексів солей тощо з метою створення міжшарових сполук графіту [5].

Хімічна модифікація поверхонь твердих мастил (окиснення, металізація Cu, Ni, Ag, Au тощо) дає очікування від таких комплексних і модифікованих структур твердих мастил нових трибологічних властивостей. Відомі такі ефективні методи реалізації цих трибологічних властивостей:

1) поєднання твердих мастил із зв'язуючими, наприклад: MoS₂+графіт+[m₁Na₂O·m₂SiO₂·nH₂O]; PbS+B₂O₃; CaF₂+MeO; Ag+Pd; Ag+Ni+WB; Ag⁺Ni+CrN; PbO+SiO₂; MoS₂+PbS+B₂O₃ тощо;

2) покриття графіту піровуглецем або пірографітом тощо;

3) сумісний синтез кількох металів (Ti, Zr, III, Th тощо) з S, Se, Te.

I. Структура

Ефективність твердого мастила визначається не лише однією його шаруватою, гексагональною структурою, а й природою зв'язків: слабких між шарами і досить сильних у межах шару [3, 10, 42, 44]. Низьке тертя шаруватих сполук забезпечується низькою міжкристалічною адгезією [29].

1. Графіт. Відстань між атомами в шарі графіту складає 0,1417 нм, а між сусідніми шарами 0,335 нм. Велика енергія взаємодії між атомами у шарі і слабка між атомними шарами забезпечує легкість зсуву шарів і, відповідно, низьку величину коефіцієнта тертя [7].

2. MoS₂ має унікальну структуру, де атоми Мо розташовані вище або нижче «дірок» у найближчому шарі, але не під і над іншими атомами Мо, це пов'язує зі спіном спарених електронів, що забезпечує відсутність стійких міжшарових зв'язків [3].

Такий тип зв'язку можна отримати введенням атомів Купруму та Аргентуму в шаруваті структури з відносно сильними міжшаровими зв'язками типу NbS₂ і NbSe₂. В цих випадках коефіцієнт тертя (μ) зменшується від 0,3 до 0,1 [3].

II. Фізико-механічні властивості

Фізико-механічні властивості твердих мастильних матеріалів зведені у табл. 1.

III. Вплив чинників на антифрикційні властивості плівки

1. Волога та інші газові речовини.

1.1. Графіт. Антифрикційні властивості графіту пояснюються, окрім його анізотропної структури, високою адсорбційною здатністю, при цьому адсорбційні речовини (пари води, кисень, вуглеводні, пари органічних і неорганічних кислот тощо) можуть вводитись у міжплощинний простір графіту і збільшувати відстань між площинами, знижуючи поверхневу енергію між ними і міжшарове ковзання [5, 10, 17, 22, 47].

Водяні та інші пари, що адсорбовані на базових площинах графіту, знижують μ від 0,5 до 0,18 (рис. 1). Коефіцієнт тертя знижується під час висушування, підтверджуючи цим механізм внутрішнього ковзання [3].

У [7] вплив парціального тиску парів адсорбатів бензолу, чотирихлористого вуглецю на графіт АГ-1500 досліджували за 353К, швидкості руху v=1,8 м/с і навантаженнях від 0,5 до 4,0 МПа, а парів фосфорного ангідриду – за v=7 м/с та температурах 573-873К і навантаженнях 0,13-2,10 МПа. Для всіх адсорбатів при малих значеннях адсорбції μ має великі значення, а при досягненні певної величини адсорбції різко падає і длі при збільшенні адсорбції μ зростає, що

Таблиця 1
Фізико-механічні властивості шаруватих твердих мастильних матеріалів [10, 12, 17, 47, 52, 69]

Показники	Тверді мастила						
	графіт	BN	MoS ₂	MoSe ₂	WSe ₂	WS ₂	NbSe ₂
d, нм	0,246	0,252	0,316	0,3288	0,3290	0,3187	0,3439
c, нм	0,675	0,669	1,232	1,290	1,297	1,2525	2,5188
c/d	2,74	2,66	3,90	3,92	3,94	3,9	7,32
густина, кг/м ³	1400-1700	2250	4800	6900	9220	7400	6250
тердість за Моосом (спресовані зразки)	1-1,5	1-2	1-2	1-2	1	1	1
модуль пружності під час стискання, МПа	5050	2280	8500	—	—	—	—
температура окиснення на повітрі, К	728	1073-1173	673	673	623	783	623
температура розкладу у вакуумі, К	—	—	1373	1623	1623	1673	1623
температура топлення, К	3925	3273	1458	1473	1473	—	1073
електропровідність	висока	низька	напівпровідник				висока

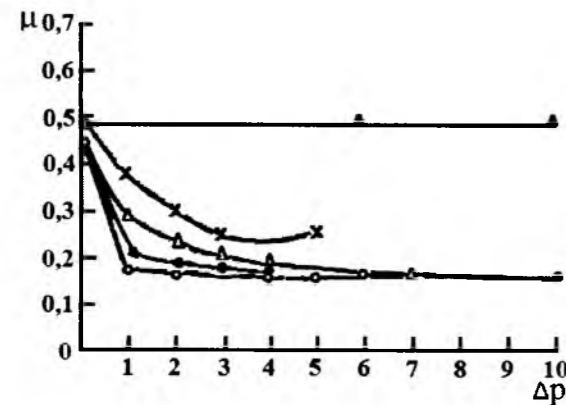


Рис. 1. Вплив адсорбції парів, визначеного за відносним приростом тиску (Δр) на коефіцієнт тертя спектрально чистого графіту: 1 – азот (▲); 2 – водень (x); 3 – пари води (Δ); 4 – кисень (●); 5 – гептан (○) [5, 10].

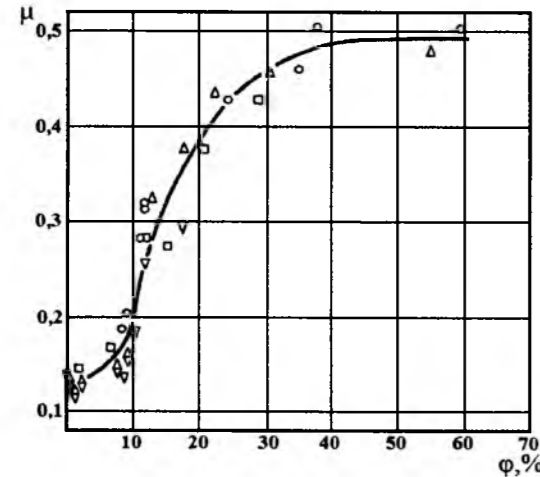


Рис. 2. Вплив вологості на коефіцієнт статичного тертя MoS₂-плівки за температури (К): ○ – 298; Δ – 303; □ – 313; ▽ – 323; ◇ – 333 [58].

пов'язано з адсорбційним зниженням модуля пружності в поверхневому шарі графіту і зі збільшенням відповідно площі фактичного контакту.

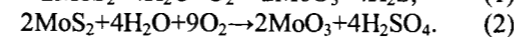
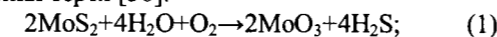
1.2. MoS₂. У [46] дослідження твердих мастил проведені у вологому і сухому середовищах: водню, азоту і метану. Встановлено, що найнижчий $\mu=0,03$ спостерігається для MoS₂, але він мав і короткий термін експлуатації.

У вологому повітрі встановлено зменшення тертя і зношування зі збільшенням швидкості ковзання і питомого навантаження, що пояснюється фрикційним нагрівом за високих швидкостей ковзання, яке спричиняє випаровування вологи з плівки MoS₂ [47].

Волога та інші гази збільшують тертя і зношування MoS₂. Збільшення відносної вологості (ϕ) (рис. 2) приводить до зростання статичного μ від 0,12 до 0,49 [58], а інтенсивність зношування (I) з $2 \cdot 10^{-6}$ до $90 \cdot 10^{-6}$ [53].

Впливи вологи на кінетичне тертя (рис. 3) складніші [57]:

- зростання тертя зі збільшенням вологості відбувається через миттєве окиснення MoS₂ на поверхні тертя з утворенням оксидів молібдену, а H₂S, що утворюється у результаті окиснення, реагує з субстратом або контрповерхнею металів, утворюючи сульфідну плівку, яка спричиняє зменшення тертя [56]:



- зтоншення плівки у вологому середовищі відбувається через легкість міжшарового ковзання тому, що адсорбція води пом'якшує плівку, викликаючи деформацію її поверхні, а через це плівка втрачає орієнтацію і виникає збільшення тертя. Тертя зростає внаслідок капілярного тиску вологи на нерівній поверхні [36].

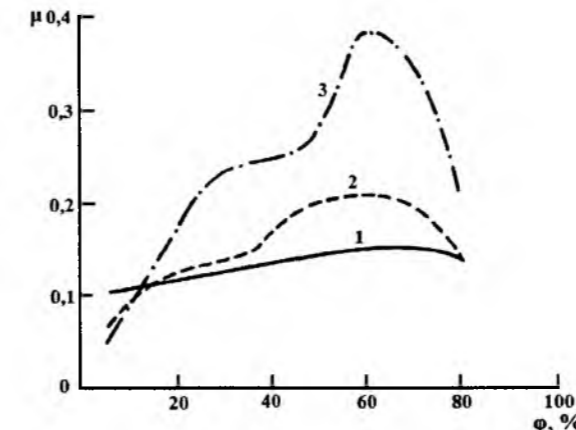


Рис. 3. Залежність коефіцієнта тертя MoS₂-плівки від вологості після певного часу припрацювання: 1 – початкові значення; 2 – після 20 хв.; 3 – після 6 год. [57].

За постійної вологості існує схильність кінетичного μ зменшуватися з часом ковзання [55], швидкістю та навантаженням [19].

Інші полярні сполуки значно збільшують тертя і зношування, а неполярні – мало впливають на ці показники.

2. Температура. У [29] досліджено фрикційні властивості графіту, MoS₂, BN та тальку. Створення поверхневих шарів цих твердих мастил у вигляді порошку та стабільної колоїдної суспензії у парафіні і промислового мастилі (домішки 0,5-0,6 %) здійснювали на півсферичному платиновому повзуну; тертя цих шарів досліджували із підвищенням температури на повітрі.

2.1. Графіт. Під час підвищення температури вище 573 К мастильна плівка з графіту втрачає мастильну здатність: $\mu=0,6$, а швидкість зношування збільшується в декілька разів [7].

Гранична температура робоздатності графіту на повітрі визначається температурою окиснення, яку можна знизити у ≈ 15 разів поглинанням графітом алюмінію фосфату [7, 17]. Процес окиснення графіту за наявності домішок носить дифузійний характер [5].

Максимальну інгібуючу здатність мають фосфати мангану, калію і змішаний фосфат калію і мангану, які при нагріванні розкладаються з виділенням в газову фазу фосфорного ангідриду, парціальний тиск (199,9-666,6 Па) якого поблизу поверхні тертя зберігає низькі значення μ за температури до 873 К [7].

2.2. MoS₂. Збільшення температури спричиняє зменшення тертя і часу експлуатації (τ) MoS₂-плівок. Найвища температурна межа використання MoS₂-плівок на повітрі складає 623 К за довготривалого використання і до 773 К – за короткотривалого. В інертному середовищі і вакуумі температурні межі вищі (в середовищі аргону 1653 К). MoS₂ термічно стабільний за температур до 1273 К, тому за цих температур теоретично можливе змащування, але на практиці вони не перевищують 973 К, а у вакуумі – 923 К [47].

Дія низьких температур не погіршує мастильних властивостей MoS₂-плівок.

2.3. WS₂. Плівки сполук Вольфраму, які отримані нагріванням сполуки металу в H₂S, під тиском $p=666,6$ Па добре змащують поверхні тертя до ≈ 1273 К. За температури 1223 К і $p=666,6$ Па μ зменшується до 0,03 [23].

2.4. BN, як тверде мастило з шаруватою структурою, ефективно за температур від 773 до 1173 К зі зменшенням μ від 0,30 до 0,15 за підвищення температури до 773 К – 873 К [4, 29, 61].

3. Вакуум. Один недолік впливу високого вакууму – зменшення кількості матеріалу внаслідок випаровування.

За рівноважних умов матеріал контактує зі своєю парою під тиском, а у вакуумі ця рівновага зміщується і тому атоми і молекули можуть легко вириватись із парової хмари. Фрикційні властивості мастильних матеріалів за високого вакууму приведені в [34].

У [23] також визначено температури і тиски необхідні для утворення плівок MoS₂ і WS₂ взаємодією сполук перехідних металів із H₂S безпосередньо на поверхнях тертя, а також впливи повторного ковзання на тертя за наявності газу і у вакуумі за широкого інтервалу температур. Фрикційні властивості пов'язані із хімічним складом та орієнтацією плівки на поверхні до і після нагрівання.

3.1. Графіт. Під час тертя графіту у вакуумі і за температури вище 1273 К μ невеликий, у межах 0,15...0,25, що пояснюється послабленням між основними площинами кристалічної ґратки [17, 22, 29]. В інертних газах, сухих повітрі і азоті графіт втрачає антифрикційні властивості [7, 10, 17].

При дегазації графіту у вакуумі тертя і зношування збільшуються. Невелика кількість кисню або водяної пари знижує тертя і зношування дегазованого графіту [22]. Суттєво знижує тертя графіту пари водню і гептану (рис. 4).

3.2. MoS₂. За відсутності вологи і кисню у вакуумі тертя і процес змащування загалом покращуються. На сухому повітрі та у вакуумі зміна швидкості ковзання здійснює незначний вплив на зміну коефіцієнту тертя [19, 38].

Після нагрівання у вакуумі MoS₂ до температур ≈ 1073 К коефіцієнт тертя не збільшується, а вище цієї температури – коефіцієнт тертя дорівнює коефіцієнту тертя металів.

У [38] описано вплив різних парів на мастильну здатність MoS₂ у вакуумі. Наявність парів не є обов'язковою умовою змащування: $\mu=0,08$ за $p=1,3 \cdot 10^{-7}$ Па. Адсорбовані пари збільшують адгезію, бо збільшення μ , що зафіксоване за $p=1,3 \cdot 10^{-4}$ Па, співпадає із початком адсорбційного забруднення поверхонь MoS₂.

Експериментальні дослідження антифрикційних і протизносних властивостей покриття на основі MoS₂ з неорганічними зв'язуючими проводили на повітрі за тиску до $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па; швидкості

ковзання 72 м/с та навантаження $15,1 \cdot 10^2$ МПа (для сталі) [13]. У вакуумі покриття має низький $\mu \approx 0,01$, який, починаючи з $p=6,7 \cdot 10^{-4}$ Па і нижче, залишається практично постійним. Більш високі антифрикційні і протизносні властивості має покриття, яке нанесене на поверхню сталі 45, ніж на поверхню сплаву Бр.АЖ-9-4 і мосяжа Л64 [11]. Масляні властивості MoS_2 зберігаються за кінцевого $p=1,33 \cdot 10^{-7}$ Па [5].

3.3. BN. На рис. 5. представлені результати залежності коефіцієнта тертя від тиску пари різних середовищ на дегазований зразок BN за 1273 К у вакуумі $6,7 \cdot 10^{-5}$ Па. В охолодженого до кімнатної температури такого зразка коефіцієнт тертя $\mu=0,5$ [4, 5]. Азот дуже слабо впливає на тертя BN, водяна пара знижує тертя, але не так сильно, як для графіту; органічні речовини спричиняють відносно низьке тертя при відносно низькому тиску пари.

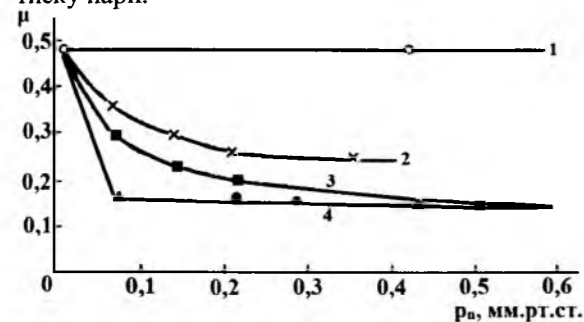


Рис. 4. Вплив тиску пари на коефіцієнт тертя дегазованого графіту [4]: 1 – азот; 2 – водень; 3 – водяна пара; 4 – кисень (●); гептан (▲).

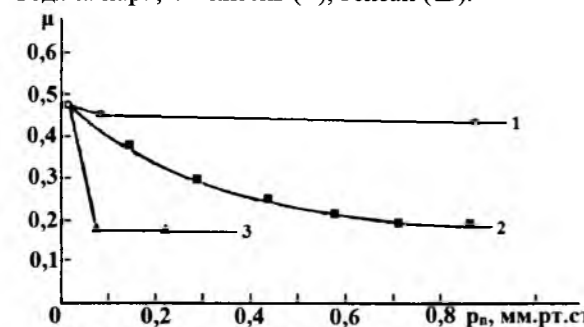


Рис. 5. Вплив тиску пари рідин на коефіцієнт тертя BN: 1 – азот; 2 – водяна пара; 3 – гептан [4].

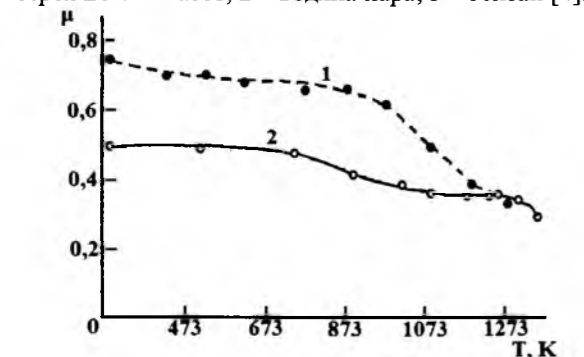


Рис. 6. Залежність коефіцієнта тертя очищеного BN від температури: 1 – основна маса BN (спечена); 2 – BN, утворений витримкою чистого бору в струмені азоту за підвищеної температури [4].

На рис. 6 приведена залежність коефіцієнта тертя BN від температури у вакуумі: μ зменшується зі збільшенням температури і досягає мінімуму $\mu=0,3$ за температури 1473 К. Як видно із рис. 6, для BN, утвореного безпосередньо на поверхні за допомогою витримки твердого бору у струмені азоту за 1473 К під час 5 год. тертя залишається більш високим, ніж для графіту.

3.4. WS₂. У [39] показано, що для WS_2 за високого вакууму ($p=8,5 \cdot 10^{-8}$ Па) $\mu \approx 0,17$ коефіцієнт тертя суттєво залежить від складу дегазованого середовища, але за низького вакууму ($p=1,3 \cdot 10^{-3}$ Па) пари вуглеводнів забезпечували низьке тертя ($\mu=0,09$) [3].

3.5. Диселеніди металів. Під час тертя у вакуумі гранична температура роботоздатності дихальогенідів металів близька до температури їх розкладу, а на повітрі обмежується температурою окиснення [17].

Результати досліджень плівок диселенідів металів (W, Nb, Mo), отриманих методом хіміко-термічної обробки металів парами селену, з товщиною шару до 60 мкм, на повітрі з різною вологістю і в вакуумі представлені на рис. 7.

Результати дослідження (рис. 7) отримані на машині тертя за схемою обертального валу по плоскому зразку з покриттям за $v=0,5$ м/с. Лінійний знос визначали за профілограмами виміру глибини дірки, утвореної на покритті шлівкового зразку. Інтенсивність зношування у всіх досліджених покриттях у вакуумі була удвічі менша, ніж під час роботи на повітрі. Неоднорідність покриття за глибиною зменшує інтенсивність зношування по мірі часу зношування [14].

Дійсні значення коефіцієнтів тертя змінюються зі зміною навантаження, температури і вологості [47] (деякі значення коефіцієнтів тертя наведені у табл. 2).

4. Опромінення. У [9] виявлено аномально низькі коефіцієнти тертя під час радіоактивного опромінювання поверхонь графіту і MoS_2 , що піддані тертю.

4.1. Графіт. Після декількох хвилин опромінення графіту (доза нейтронного опромінювання 10^{14} п/см²) величина коефіцієнта внутрішнього тертя графіту зменшується на порядок, але з підвищенням температури від 303 до 423 К ці властивості погіршуються у 10 разів [5].

4.2. MoS₂. Як показано у [59] пошкодження MoS_2 -плівки пов'язані з дозою опромінення, типом радіації або двома цими чинниками, а саме:

1. Під час опромінювання дозою 10^9 R або загальним нейтронним опроміненням $\bar{\epsilon} 2 \cdot 10^{18}$ п/см² спостерігається мале або зовсім не виявлено зменшення величини показника зносу MoS_2 -плівок, зв'язаних неорганічними матрицями [47].

2. Під час опромінювання потоком нейтронів $3 \cdot 10^{12}$ п/см² спостерігається значне зменшення величини показника зносу [41].

Таблиця 2

Коефіцієнти тертя дихальогенідів перехідних металів

Сполука	Коефіцієнт тертя							формування плівки
	на повітрі				у вакуумі			
	[35]	[42]	[52]	[21]	[24]	[52]		
MoS_2	0,05	0,04-0,045	0,18	0,23	0,17			добре
MoSe_2	0,07	0,057	0,17	0,22	0,17	0,45	0,07	
WS_2	0,10	0,051-0,053	0,17	0,17	0,15	0,45		добре
WSe_2	0,05	0,037-0,047	0,09	0,17	0,10	0,45		добре
NbS_2			0,08	0,16	0,07	0,04	0,15	бідне
NbSe_2	0,29	0,058-0,075	0,12	0,17	0,17			слабе
Умови дослідження	Повільне пресування	Кулька по площині: 2 м/с, навантаження 5-300 г	Площина по площині: 0,25 м/с, $6,9 \cdot 10^5$ Па	Брикет по площині: 0,04 м/с, $5,5 \cdot 10^5$ Па	Брикет по площині: 0,36 м/с, $11,7 \cdot 10^5$ Па	Сфера по площині: $1,33 \cdot 10^{-4} - 1,33 \cdot 10^{-6}$ Па.	Площина по міді: $< 0,75$ м/с	

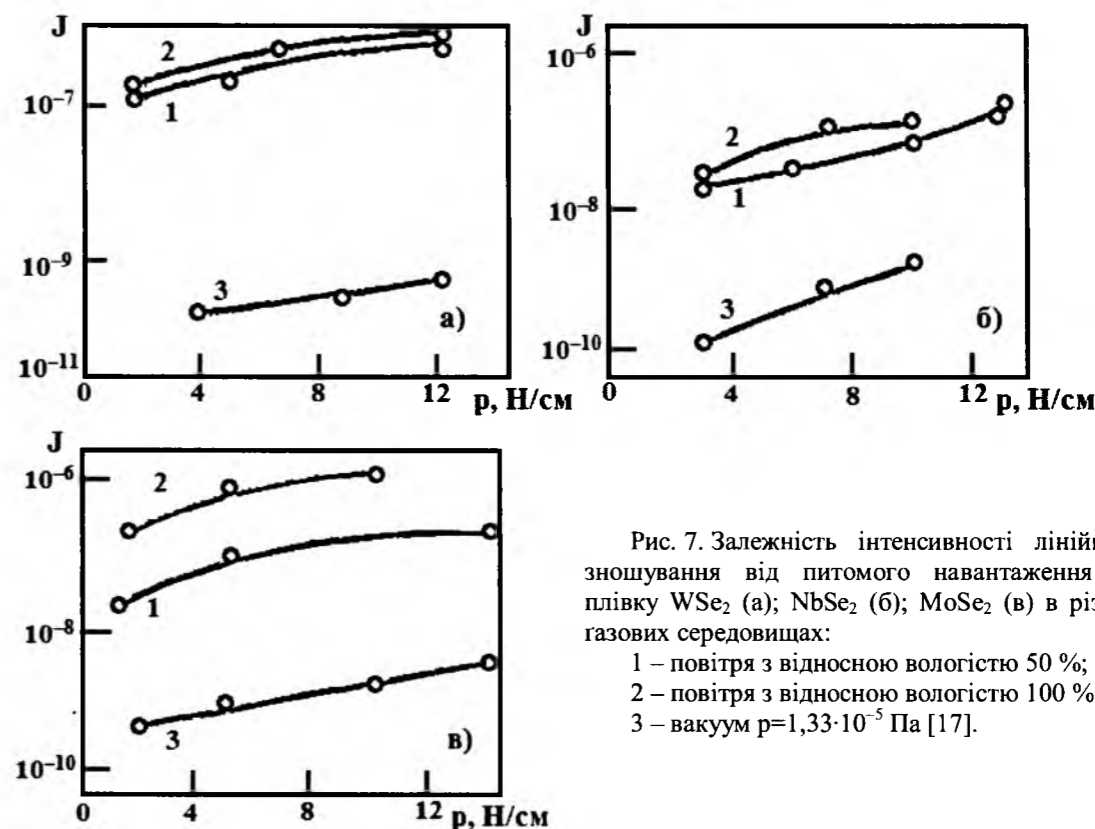


Рис. 7. Залежність інтенсивності лінійного зношування від питомого навантаження на плівку WSe_2 (а); NbSe_2 (б); MoSe_2 (в) в різних газових середовищах:
1 – повітря з відносною вологістю 50 %;
2 – повітря з відносною вологістю 100 %;
3 – вакуум $p=1,33 \cdot 10^{-5}$ Па [17].

На рис. 8 показано результати дослідження аномально низького тертя під час опромінювання поверхонь MoS_2 -плівок, утворених безпосередньо на поверхні матеріалу, швидкими атомами Гелію та електронами з енергіями $3,2 \cdot 10^{-19}$ Дж [8].

Як видно з рис. 8, під час опромінювання MoS_2 -плівки йонами або нейтральними атомами μ різко знижується до 0,01 [17].

5. Розмір і форма частинок. Як показано в [47], більш дрібні частинки легше диспергуються і

дають більш стабільні дисперсії, а частинки з високим ступенем дисперсності ефективніше витримують великі навантаження. У вологій атмосфері мікроскопічні порошки збільшують корозію, а великі частинки мають значний ступінь зносу [20, 37, 25]. Проміжний ряд розмірів частинок, за якого знос мінімальний складає 0,7-7,0 мкм [31], найбільш оптимальний розмір частинок – 1-2 мкм [32].

3 мкм). Під час тертя деталей, що працюють на графітному мастилі, їх поверхня покривається тонким шаром графіту. При цьому графіт заповнює всі нерівності поверхні деталей, які стають квазі-ідеально рівними. Ковзання металу по металу замінюється ковзанням графіту по графіту. Доки на поверхнях зберігається шар графіту деталі працюють майже без зносу і задиру [1].

Природний пластинчастий графіт, синтетичний колоїдний графіт в оливі або воді, конструкційний електрографіт, графіт, насичений смолами (наприклад, ПТФЕ), зміцнений Si, що містить вкорінені сполуки, такі як халькогеніди металів, вуглецеві волокна знаходять широке застосування у трибології [61]. Вкорінення у графіт хлоридів і металів також збільшує його зносостійкість і навантажувальну здатність [3, 28].

У [16] досліджено вплив методів газотермічного напилення на фазовий склад, структуру і властивості ($\mu=0,1...0,3$) покриттів із порошків композиційних матеріалів на основі ферохрому – карбиду титана й оксидів титана – хрому, що містять тверді мастила: графіт і CaF_2 , а також температури, навантаження і швидкості ковзання на їх триботехнічні властивості.

Ефективність мастильної дії графіту і MoS_2 [10]

Мастильний матеріал	Середня висота мікро-нерівностей поверхні, мкм	Період припрацювання, хв	Коефіцієнт тертя	Максимальне навантаження, Н	Тривалість періоду плавного тертя, год.	Сумарна тривалість процесу тертя, год.
Порошок MoS_2	0,4	8	0,06	613	13±2	14-18
Порошок MoS_2	0,4	120	0,06	613	11-12	12-13
Порошок графіту	0,4	120	0,2	613	0	2-3
Колоїдний графіт	0,4	8	0,24	613	0	0,13
Колоїдний графіт	0,4	180	0,46	142	0	3
Порошок MoS_2	0,07	8	0,06	613	6	6-7
Колоїдний графіт	0,07	120	0,2	139	0	2

Таблиця 4

Зміна антифрикційних властивостей порошку MoS_2 при змішуванні його з графітом [10]

Вміст графіту		Коефіцієнт тертя	Тривалість періоду плавного тертя, год.	Сумарна тривалість процесу тертя, год.
Об'ємний, %	Масовий, %			
0	0	0,06-0,03	11-12	12-13
11,5	5	0,06-0,07	7-16	16,6-18,8
21,5	10	0,06-0,07	10,5-25	17,5-29
30	15	0,07-0,07	11-12,5	18,5-22,5
34	17,5	0,07-0,09	6,8-9	7,8-12
38	20	0,1-0,024	1,5-3,3	2-4
45	25	0,017-0,22	1,8-2	2,3-2,5
51	30	0,14-0,15	1,8-2	2,5-2,5
71	50	0,15-0,17	0-0	2,5-2,8
91	80	0,13-0,19	0-0	2,3-2,5
100	100	0,2-0,21	0-0	2,3-3,0

Таблиця 5

4. MoS_2 з розміром частинок 1-50 мкм використовують у вигляді сухого порошку або у суміші зі зв'язуючими: смолами, лаками тощо. Такі суміші наносять на поверхні деталей за допомогою апаратів для напилення лаків і фарб. Зазвичай ними обробляють поверхні вузлів тертя, що працюють у дуже жорстких умовах: агресивному середовищі, вакуумі, радіації, надвисоких або наднизьких температурах. Іноді диспергований MoS_2 додають до мастильних матеріалів [1, 18].

Аналіз даних (табл. 4) отриманих тертям повзуна із м'якої сталі ($\text{HV}=2,55$ ГПа) по кільцю із твердої сталі ($\text{HV}=7,55$ ГПа) на повітрі із вмістом вологи 6-7 г/см² (відносна вологість 30% за 298К); швидкість ковзання 1 м/с; навантаження 24,5; 63,8; 142,2; 299,2; 613,1 Н показує, що колоїдний графіт є відносно інертним в окиснюваному середовищі, а молібден дисульфід відносно легко окиснюється.

Для змащування використовують брикети, що виготовляються із суміші MoS_2 і колоїдного графіту в однакових кількостях і можуть слугувати як добавки (табл. 5).

Таблиця 6

Мастильні властивості плівок, що містять $\text{PbS}+\text{B}_2\text{O}_3$ [5]

Склад плівки	Вміст свинцю, мас. %	Температура, К	Навантаження, Н	Тривалість роботи, об.	Коефіцієнт тертя
$\text{PbS}+\text{графіт}+\text{B}_2\text{O}_3$	7,1	813	441,45	200	0,15-0,27
$\text{PbS}+\text{графіт}+\text{B}_2\text{O}_3$	7,1	313	441,45	1.540	0,27
$\text{PbS}+\text{графіт}+\text{B}_2\text{O}_3$	7,1	673	441,45	340	–
$\text{PbS}+\text{MoS}_2+\text{B}_2\text{O}_3$ (75%) (25%)	8,1	323	441,45	100.000	0,03-0,06
$\text{PbS}+\text{MoS}_2+\text{B}_2\text{O}_3$ (82%) (18%)	11,1	813	441,45	2.000	0,04-0,18
$\text{PbS}+\text{MoS}_2+\text{B}_2\text{O}_3$ (33 %) (67%)	–	643 813	441,45 441,45	20.000 4.000	– –

У [2] підвищення довговічності твердого мастила на основі MoS_2 здійснено завдяки використанню, в якості зв'язуючих компонентів стопу індія з галієм з температурою топлення $T_f=581-596$ К, а також як компонентів мастила дрібнодисперсних порошків Cu і Ni.

Покращення мастильних властивостей, збільшення часу зносу MoS_2 -плівки зі зв'язуючим натрій силікатом на 72 % і μ до 0,06, відбувається завдяки додаванню присадок Zr (8%) і графіту (25 %) [60]. MoS_2 і графіт зі зв'язуючим натрій силікатом ефективний для температур від 458 до 673 К на повітрі [30].

У вальнях космічного застосування використовується композиційний матеріал із ПТФЕ і порошку MoS_2 , вміщених у матрицю скловолокна [51].

5. MoSe_2 і WSe_2 , які отримані обробкою металу в парі селену, мають стабільні трибохарактеристики в широкому інтервалі зовнішніх впливів і тому можуть використовуватись як у вигляді покриття, так і в якості порошкових добавок до стандартних мастильних матеріалів для вузлів тертя різного призначення [14].

6. PbS зі зв'язуючим B_2O_3 ефективний для температур до 813 К на повітрі. За 533 К і остаточного тиску $8 \cdot 10^{-4}$ Па експлуатаційні властивості композиції $\text{PbS}-\text{MoS}_2$ зі зв'язуючим B_2O_3 зберігаються [50].

Для PbS і MoS_2 зв'язуюче B_2O_3 є ефективне за температур до 813 К у вакуумі (табл. 6) [48].

Найбільш ефективне високотемпературне тверде мастило PbS із зв'язуючим B_2O_3 , яке забезпечує зниження швидкості зношування за 823К, проте за низьких температур неефективне [5].

Висновки

1. Хімічна модифікація поверхонь твердих мастил дає очікування від таких комплексних і модифікованих структур твердих мастил нових трибологічних властивостей.

2. Покращення антифрикційних властивостей графіту можна досягти завдяки вкоріненню між шарами солей, металів, халькогенідів металів, вуглецевих волокон.

3. Молібден дисульфід ефективно працює у дуже жорстких умовах: агресивному середовищі, вакуумі, радіації, надвисоких або наднизьких температурах.

4. Стабільність трибохарактеристик у широкому інтервалі зовнішніх впливів дозволяє рекомендувати MoSe_2 і WSe_2 , які отримані обробкою металів у парі Se, для вузлів тертя різного призначення.

5. Бор нітрид забезпечує адекватне змащування за температур вищих за температури окиснення на повітрі графіту і MoS_2 , тому його пропонується використовувати як високотемпературне мастило.

Література

- В.Г. Александров, Б.И. Базанов, Справочник по авиационным материалам и технологии их применения (Транспорт, Москва, 1979).
- А.А. Ашейчик, Фундаментальные исследования и инновации в национальных исследовательских университетах: Материалы Всеросс. научно-метод. Конференц (Изд-во Политехн. ун-та, СПб., 2012), с. 3.

3. В.А. Белый, К. Лудема, Н.К. Мышкин, Трибология: Исследование и приложение: опыт США и стран СНГ (Машиностроение, Москва; Аллертон пресс, Нью-Йорк, 1993).
4. Ф.П. Боуден, Д. Тейбор, Трение и смазка твердых тел (Машиностроение, Москва, 1968).
5. Е.Р. Брейтуэйт, Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия (Химия, Москва, 1967).
6. В.Э. Вайнштейн, Г.И. Трояновская, Сухие смазки и самосмазывающиеся материалы (Машиностроение, Москва, 1968).
7. Ю.Н. Васильев, Исследование влияния адсорбции на смазывающую способность графита и проблема создания высокотемпературных антифрикционных графитовых материалов: автореф. доктор. дис. (Физико-химич. ин-т им. Л.Я. Карпова, Москва, 1975).
8. Е.А. Духовской, А.Н. Пономарев, А.А. Силин, В.Л. Тальрозе, Письма в ЖЭТФ, 20 (4), 268 (1974).
9. Е.А. Духовской, А.Н. Пономарев, А.А. Силин, В.Л. Тальрозе, ДАН СССР, 200 (1), 75 (1971).
10. Б.И. Костецкий, Трение, смазка и износ в машинах («Техника», 1970).
11. Б.Ф. Коханов, Химия и технология топлив и масел, 6, 39 (1978)
12. И.В. Крагельский, В.В. Алисина, Трение, изнашивание и смазка (Машиностроение, Москва, 1978).
13. А.А. Кутьков, Б.Ф. Коханов, Сб. Физико-химическая механика контактного взаимодействия и фреттинг-коррозия (КНИГА, Київ, 1973).
14. Е.А. Марченко, Т.А. Лобова, Весн. Науч.-техн. Развития, 5 (21), 16 (2009).
15. В.Н. Пучков, А.П. Семенов, В.Г. Павлов [отв. за ред. К.В. Фролов], Современная трибология: Итоги и перспективы (Издательство ЛКИ, Москва, 2008).
16. А.І. Тунік, Розробка складу та дослідження газотермічних антифрикційних покриттів з добавками твердих масил: Автореф. канд. дис. (Нац. техн. ун-т України "Київ. політехн. ін-т", Київ, 2002).
17. М. Хебда, А.В. Чичинадзе, Справочник по триботехнике: В 3 т. (Машиностроение, Москва, 1990).
18. Anon, Power Eng., 62 (3), 60 (1958).
19. H.F. Barry, J.P. Binkelman, Lubric. Eng., 22, 139 (1966).
20. W.J. Bartz, ASLE Trans, 15, 207 (1972).
21. D.J. Boes, IEEE Trans, AS-2, 457, (1964).
22. F.P. Bowden, J.T. Young, Proceeding of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 208 (1095), 444 (1951).
23. F.P. Bowden, J.H. Greenwood, M. Imai, Proceeding of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 304 (1477), 157 (1968).
24. W.A. Brainard (Nasa TN D-5141, 1969).
25. E.R. Braithwaite, Ind. Lub. Trib., 21, 241 (1969).
26. S.F. Calhoun, F.S. Meade, G.P. Murphy, R.L. Young, Lubric. Eng., 21, 97 (1965).
27. P.W. Centers, Trib. Trans., 31, 149 (1988).
28. Jr.A.A. Conte, Trans. ASLE, 26, 200 (1984).
29. R.F. Deacon, J.F. Goodman, Proceeding of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 243 (1235), 464 (1958).
30. M.J. Devine, E.R. Lamson, J.H. Bowen jr., J. Chem. Eng. Data, 1 (79), 6 (1961).
31. M.J. Devine, E.R. Jamson, L. Stalling, NLGI Spokeman, 27, 320 (1964).
32. C.F.D. Durbridge, Sci. Lubric, 17, 3 (1965).
33. S. Fayeulle, R.D. Ehn, I.L. Singer, Mechanics of coating (Elsevier, Amsterdam, 1990).
34. D.G. Flom, A.J. Schltner, C.A. Gaulin, Trans ASLE, 9, 133 (1965).
35. J. Gänshelmer, Schmiertechnik, 12, 278 (1965).
36. C. Gao, L. Brendell, D. Kuhlmann, D.D. Makel, Wear, 480, 162 (1993).
37. P.A. Grattan, J.K. Lancaster, Wear, 10, 453 (1967).
38. A.J. Haltner, Wear, 7, 102 (1964).
39. A.J. Haltner (Proc. AFML-MRI Conf. on Solid Lubricants, AFML-TR-77-1927, 1970).
40. A.J. Haltner, C.S. Oliver, Chem. Eng. Data, 6, 128 (1961).
41. T.P. Jacobson (NASA Tn D-6940, September 1972).
42. W.E. Jamison, S.L. Consgrove, Trans. ASLE, 14 (1), 62 (1972).
43. W.E. Jamison, Proc. Third international Conference on solid lubrication (ASLE SP-14, 1984), p.73.
44. W.E. Jamison, Trans. ASLE, 15(4), 96 (1972).
45. C.J. Klenke, Tribology Intl, 23, 23 (1990).
46. Chang-Hung Kuo, Tribology – lubricants and lubrication (InTech, Croatia, 2011).
47. A.R. Lansdown, D. Dowson et al., Molybdenum disulphide lubrication (Elsevier Science B.V., Swansea, UK, 1999).
48. M.T. Lavik, Ceramic bonded solid-film lubricants (Wright Air Development Division Technical Report 60-530, Part II, 19610).
49. M.T. Lavik, R.D. Hubbell, B.D. McConnell, Lubric. Eng, 31, 20 (1975).

50. M.T. Lavik, B. Daniel, T.M. Medved, Physical and chemical properties of ceramic bonded solid lubricant films (Wright Air Development Division Technical Report 60-530, Part III, 1962).
51. J.R. Lince, P.D. Fleischauer, Solid lubrication for spacecraft mechanisms (Los Angeles, 1997).
52. P.M. Magie, Lubric. Eng., 22, 262 (1966).
53. M. Matsunaga, et al., Trans. ASLE, 26 (1), P. 64 (1982).
54. J.W. McCain, SAMPLE Journal, 17 (1970).
55. J.W. Midgley, J. Inst. Pet., 42 (395), 316 (1956).
56. R.P. Pardee, ASLE Trans, 15, 130 (1972).
57. M.B. Peterson, Lubric. Eng., 11, 325 (1955).
58. C. Pritchard, J.W. Midgley, Wear, 13, 39 (1969).
59. W.L.R. Rice, D.A. Kirk, W.B. Ir. Cheney, Nucleonics, 18, (2), 67 (1960).
60. A. Shankara, Pradeep L Menezes, Kry Simna, Satish V Kailas, Sadhana, 33, Part 3, 207 (2008).
61. V. Štěpina, V. Veselý Lubricants and special fluids (Tribology series, 23, 1992).
62. J.C. Tyler, P.M. Ku., Fundamental investigation of Molybdenum disulfide as a solid lubricant – AD 818439/2ST, 1967.
63. G.D. Whitehouse, D. Nandan, C.A. Whitehurst, ASLE Trans, 13, 159 (1970).
64. W.O. Winer, Wear, 10, 422 (1967).
65. А.Р. Уббеллоде, Ф.А. Льюис, Графит и его кристаллические соединения (Мир, Москва, 1965).
66. В.С. Веселовский, Угольные и графитные конструкционные материалы (Наука, Москва, 1966).
67. П.П. Смолин БСЭ (М.: Сов. Энциклопедия, Москва, 1976).
68. П.П. Смолин БСЭ (М.: Сов. Энциклопедия, Москва, 1970).
69. M. Amelia, C. Lincheneau, S. Silvi, A. Credi, Chem. Soc. Rev., 41, 5728 (2012).
70. T.E. Norman, Metal Progress., 50, 314 (1945).
71. C.R. Hoagland, Amer. Machinist. – T. 92, N 25. – 1948. – P. 78.
72. P.H. Pinchbeck, Wear, 5 (85), (1962).
73. G.W. Rove, London: Research, 14 (4), 137 (1961).
74. H.P. Jost, Mech. World, 135, 489 (1955).
75. H.P. Jost, Alloy Metals Rev., 9 (88), 2 (1958).
76. DiSapio, Prod. Engl., 31 (36), 48 (1960).
77. R.E. Crump, Plant. Engl., 12 (12), 90 (1958).
78. G.J.C. Vineall Iron Steel (Iron Steel, London, March, 1962), p. 100.
79. H.E. Sliney, Space Aeron, 35 (3), 91 (1961).
80. T.D. Witherly, Solid Lubrication Conference (Chicago, Illinois. – October, 1961).
81. H.P. Jost, Iron Coal Trades Rev., 173, 1063 (1956).
82. H.P. Jost, Iron Steel (London), 34 (1), 24 (1961).
83. H.P. Jost, Sheet Metal Ind., 33, 679 (1956).
84. E.J. Duwell, W.J. Mc.Donald, Wear, 4, 384 (1961).
85. H.P. Jost, H.J. Winch, Sci. Lubric., 11(11), 72,80 (1959).
86. A.M. Sabroff, P.D. Frost, ASLE/ASME Lubrication Conference (New York, October, 1959).
87. L.C. Crewe, E.J. Crum, Tool Manuf. Engl., 48 (2), 67(1962).
88. W.A. Smigel, R.H. Miller, Wire Prod., 37, 331,404 (1962).
89. P.M. Magie, Wire Ing., 29, 261 (1962).
90. C.C. Richards, Marine Engl. Naval Architect., 81, 94 (1958).
91. V.C. Fitz Simmons, W.A. Zisman (Naval Research Laboratory Report, 1956), p. 4753.
92. M.J. Devine, E.R. Lamson, J.H. Bowen, ASME Lubrications Symposium (Miami, Florida, May, 1961).
93. J.H. Hood, M.E. Campbell, Air Force-Navy-Industry Lubricants, Conference, (Dayton, Ohio, 1959).
94. F.J. Williams, Lubric. Eng., 18, 30-38 (1962).
95. G.F. Tanza, Advan. Cryog. Eng., 2, 145 (1960).
96. M.H. Weisman, Air Force-Navy-Industry Conference on Lubricants (San Antonio, Texas, 1956).
97. A. Hegarty, Sci. Lubric., 10 (2), 12, 13, 34 (1958).
98. F. Macks, WADC Technical Report 58-638, vol. 1, Part 1 (1959).
99. H.E. Sliney, Space Aeron., 35 (3), 91, 92, 94, 96, 98, 100 (1961).
100. T.D. Witherly, ASME/ASLE Lubrication Conference (Chicago, Illinois, October, 1961).
101. R.N. Fracalossi, Southern Power Ind., 72 (11), 70, 100, 102 (1954).
102. Anon, Railway Age, 145 (19), 20 (1958).
103. S.L. Cosgrove, R.L. Jentgen, Batelle Tech. Rev., 10 (4), 9 (1961).
104. R.I. Potter, E.J. Schanilec, C.L. Knighton, SAE National West Coast Meeting (Los Angeles, California, 13-16.08, 1962).
105. H. Simon, Steel, 41 (27), 68 (1957).
106. A.J. Marles, Sci. Lubrication Suppl. Issue, 33 (1958).

107. Annon, Engineer, 209, 32 (1960).
108. D.W. Sawyer, D.A. Paull, Lubric. Eng., 16, 406 (1960).
109. M.G. Bawendi, M.L. Steigerwald and L.E. Brus, Annu. Rev. Phys. Chem., 41, 477 (1990).
110. A.P. Alivisatos, Science, 271, 933 (1996).
111. A.L. Efros and M. Rosen, Annu. Rev. Mater. Sci., 30, 475 (2000).
112. A.D. Yoffe, Adv. Phys., 50, 1 (2001).
113. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M.A. El-Sayed, Chem Rev., 105, 1025 (2005).
114. A.M. Smith and S. Nie, Acc. Chem. Res., 43, 190 (2010).
115. A.L. Rogach, Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots, (Springer, Wien, Austria, 2008).
116. X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Doose, J.J.Li.G. Sundaresan, A.M. Wu, S.S. Gambhir and S. Weiss, Science, 307, 538 (2005).
117. U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke and T. Nann, Nat. Methods, 5, 763 (2008).
118. C.B. Murray, D.J. Norris and M.G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc., 115, 8706 (1993).
119. X.G. Peng, L. Manna, W.D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich and A.P. Alivisatos, Nature, 404, 59 (2000).
120. J.J. Li, Y.A. Wang, W.Z. Guo, J.C. Keay, T.D. Mishima, M.B. Johnson and X.G. Peng, J. Am. Chem. Soc., 125, 12567 (2003).
121. C.B. Murray, C.R. Kagan and M.G. Bawendi, Annu. Rev. Mater. Sci., 30, 545 (2000).
122. P.D. Cozzoli, T. Pellegrino and L. Manna, Chem. Soc. Rev., 35, 1195 (2006).
123. J. Park, J. Joo, S.G. Kwon, Y. Jang and T. Hyeon, Angew. Chem., Int. Ed., 46, 4630 (2007).
124. C. de Mello Donega, Chem. Soc. Rev., 40, 1512 (2011).
125. M. Green, J. Mater. Chem., 20, 5747 (2010).
126. J.F. Callan, A.P. de Silva, R.C. Mulrooney and B. McCaughan, J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem., 58, 257 (2007).
127. F.M. Raymo and I. Yildiz, Rhys. Chem. Chem. Phys., 9, 2036 (2007).
128. I.L. Medintz and H. Mattoussi, Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 17 (2009).
129. A.P. de Silva, H.Q.N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher and T.E. Rice, Chem. Rev., 97, 1515 (1997).
130. V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, Molecular Devices and Machines - Concepts and Perspectives for the Nanoworld, (Wiley-VCH, Weinheim, 2008).
131. I. Yildiz, M. Tomasulo and F.M. Raymo, J. Mater. Chem., 18, 5577 (2008).
132. M. Amelia, T. Avellini, M. Semeraro, S. Silvi and A. Credi, Curr. Phys. Chem., 1, 181 (2011).
133. V. Balzani, Electron transfer in Chemistry (Wiley-VCH, Weinheim, 2001).
134. A.E. Kaifer and M. Gomez-Kaifer, Supramolecular Electrochemistry (Wiley-VCH, Weinheim, 1999).
135. P. Ceroni, A. Credi and M. Venturi, Electrochemistry of Functional Supramolecular Systems (John Wiley, New York, 2010).
136. R.C. Somers, M.G. Bawendi and D.G. Nocera, Chem. Soc. Rev., 36, 579 (2007).
137. P.V. Kamat, J. Phys. Chem. C, 112, 18737 (2008).
138. R. Gill, M. Zayats and I. Willner, Angew. Chem., Int. Ed., 47, 7602 (2008).
139. I. Yildiz, E. Deniz and F.M. Raymo, Chem. Soc. Rev., 38, 1859 (2009).
140. D.V. Talapin, J.S. Lee, M.V. Kovalenko and E.V. Shevchenko, Chem. Rev., 110, 389 (2010).
141. N. Erathodiyil and J.Y. Yine, Acc. Chem. Res., 44, 925 (2011).
142. N. Hildebrandt, ACS Nano., 5, 5286 (2011).
143. A.J. Bard, Z. Ding and N. Myung, Struct. Bonding, 118, 1 (2005).
144. E. Kucur, W. Bücking and T. Nann, Microchim. Acta, 160, 299 (2008).
145. H.T. Grahn, Introduction to Semiconductor Physics (World Scientific Publishing, Singapore, 1999).
146. D.J. Norris, A.L. Efros, M. Rosen and M.G. Bawendi, Phys. Rev. B, 53, 16347 (1996).
147. A. Franceschetti and A. Zunger, Phys. Rev. B, 62, 2614 (2000).
148. A.J. Bard and L.R. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications (Wiley, New York, 2nd edn, 2000).
149. P. Liljeroth, L. Jdira, K. Overgaard, B. Grandier, S. Speller and D. Vabmaekelbergh, Phvs. Chem. Chem. Phys., 8, 3845 (2006).
150. G.A. Grinbom, M. Saraf, C. Saguy, A.C. Bartnik, F. Wise and E. Lifshitz, Phys. Rev. B., 81, 245301 (2010).
151. A.S. Karakoti, S. Sanghavi, P. Nachimuthu, P. Yang and S. Thevuthasan, J. Phys. Chem. Lett., 2, 2925 (2011).
152. E. Kucur, W. Bücking, R. Gienoth and T. Nann, J. Phys. Chem. B, 109, 20355 (2005).
153. M.R. Hummon, A.J. Stollenwerk, V. Narayanamurti, P.O. Anikeeva, M.J. Panzer, V. Wood and V. Bulovic, Phvs. Rev. B, 81, 115439 (2010).

154. P. Guyot-Sionnest and C. Wang, J. Phys. Chem. B, 107, 7355 (2003).
155. S.N. Inamdar, P.P. Ingole and S.K. Haram, ChemPhysChem, 9, 2574 (2008).
156. A.J. Bard, Electrogenerated Chemiluminescence (Marcel Dekker, New York, 2004).
157. W. Kaim and A. Klein, Spectroelectrochemistry (RSC Publishing, Cambridge, 2008).
158. W. Kaim and J. Fiedler, Chem. Soc. Rev., 38, 3373 (2009).
159. Z.A. Peng and X. Peng, J. Am. Chem. Soc., 123, 1389 (2001).
160. L.H. Qu and X.G. Peng, J. Am. Chem. Soc., 124, 2049 (2002).
161. W.V. Yu and X.G. Peng, Angew. Chem., Int. Ed., 41, 2368 (2002).
162. X.Y. Wang, L.H. Qu, J.Y. Zhang, X.G. Peng and M. Xiao, Nano Lett., 3, 1103 (2003).
163. W.Z. Guo and X.G. Peng, Chem Mater., 15, 2854 (2003).
164. E. Kugur, J. Riegler, G.A. Urban and T. Nann, J. Chem. Phys., 119, 2333 (2003).
165. C. Querner, P. Reiss, S. Sadki, M. Zagorskab and A. Pron, Phys. Chem. Chem. Phys., 7, 3204 (2005).
166. L.W. Wang and A. Zunger, Phys. Rev. B, 53, 9579 (1996).
167. S. Impellizzeri, S. Monaco, J. Yildiz, M. Amelia, A. Credi and F.M. Raymo, J. Phvs. Chem. C, 114, 7007 (2010).
168. M. Amelia, T. Avellini, S. Monaco, S. Impellizzeri, I. Yildiz, F.M. Raymo and A. Credi, Pure Appl. Chem., 83, 1 (2011).
169. M. Amelia, S. Impellizzeri, S. Monaco, I. Yildiz, S. Silvi, F.M. Raymo and A. Credi, ChemPhysChem, 12, 2280 (2011).
170. C.D. Donega, P. Liljeroth and D. Vanmaekelbergh, Small, 1, 1153 (2005).
171. A.L. Rogach, D.V. Talapin, E.V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase and H. Weller, Adv. Fund. Mater., 12, 653 (2002).
172. C. Wang, S. Shim and P. Guyot-Sionnest, Appl. Phys. Lett., 80, 4 (2002).
173. B.L. Wehrenberg and P. Guyot-Sionnest, J. Am. Chem. Soc., 125, 7806 (2003).
174. A.J. Houtepen and D. Vanmaekelbergh, J. Phvs. Chem. B, 109, 19634 (2005).
175. V. Matylytsky, L. Tworak, V. Breus, T. Basche and J. Wachtveitl, J. Am. Chem. Soc., 131, 2424 (2009).
176. A.K. Gooding, D.E. Gomez and P. Mulvaney, ACS Nano, 2, 669 (2008).
177. M.A. Hines and P. Guyot-Sionnest, J. Phvs. Chem., 100, 468 (1996).
178. B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen and M.G. Bawendi, J. Phys. Chem. B, 101, 9463 (1997).
179. P. Reiss, M. Protiere and L. Li, Small, 5, 154 (2009).
180. N. Myung, Z. Ding and A.J. Bard, Nano Lett., 2, 1315 (2002).
181. J. Zhou, J. Zhu, J. Brzezinski and Z. Ding, Can. J. Chem., 87, 386 (2009).
182. N. Myung, Y. Bae and A.J. Bard, Nano Lett., 3, 1053 (2003).
183. S.K. Poznyak, D.V. Talapin, E.V. Shevchenko and H. Weller, Nano Lett., 4, 693 (2004).
184. M.M. Richter, Chem. Rev., 104, 3003 (2004).
185. V. Wang, M. Shim and P. Guyot-Sionnest, Science, 291, 2390 (2001).
186. S.R. Cordero, P.J. Carson, R.A. Estabrook, G.F. Strouse and S.K. Buratto, J. Phys. Chem. B, 104, 12137 (2000).
187. W.E. Moerner and M. Orrit, Science, 283, 1670 (1999).
188. M. Nirmal, B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, K.K. Mackin, J.K. Trautman, T.D. Harris and L.E. Brus, Nature, 383, 802 (1996).
189. C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, M. Sykora, J.A. Hollingsworth, V.I. Klimov and H. Htoon, Nature, 479, 203 (2011).
190. P.P. Jha and P. Guyot-Sionnest, J. Phys. Chem. C, 114, 21138-21141 (2010).
191. V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, D.W. McBranch, C.A. Leatherdale and M.G. Bawendi, Science, 287, 1011 (2000).
192. P.P. Jha and P. Guyot-Sionnest, ACS Nano, 3, 1011 (2009).
193. W. Qin, R.A. Shah and P. Guyot-Sionnest, ACS Nano, 6, 912-918 (2012).
194. Y. Bae, N. Myung and A.J. Bard, Nano Lett., 4, 1153 (2004).
195. S.K. Poznyak, N.P. Osipovich, A. Shavel, D.V. Talapin, M. Gao, A. Eychmüller and N. Gaponik, J. Phys. Chem. B, 109, 1094 (2005).
196. H. Borchert, D.V. Talapin, N. Gaponik, C. McGinley, S. Adam, A. Lobo, T. Möller and H. Weller, J. Phys. Chem. B, 107, 9662 (2003).
197. S.K. Haram, B.M. Quinn and A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 123, 8860 (2001).
198. S.K. Haram, A. Kshirsagar, Y.D. Gujarathi, P.P. Ingole, O.A. Nene, G.B. Markad and S.P. Nanavati, J. Phys. Chem. C, 115, 6243 (2011).
199. Y. Li, H. Zhong, R. Li, Y. Zhou, C. Yang and Y. Li, Adv. Funct. Mater., 16, 1705 (2006).
200. J. Völker, X. Zhou, X. Ma, S. Flessau, H. Lin, M. Schmittel and A. Mews, Angew. Chem., Int. Ed., 49, 6865 (2010).

201. D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase and H. Weller, *Nano Lett.*, 1, 207 (2001).
202. S.F. Wuister, C.D. Donega and A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B*, 108, 17393 (2004).
203. J.-H. Wang, H.-Q. Wang, H.-L. Zhang, X.-Q. Li, X.-F. Hua, Z.-L. Huang and Y.-D. Zhao, *Colloids Surf. A*, 305, 48 (2007).
204. L. Li, H. Qian, N. Fang and J. Ren, *J. Lumin.*, 116, 59 (2006).
205. I.-S. Shin, H. Kim and J.H. Bang, *J. Electroanal. Chem.*, 663, 24-29 (2011).
206. H. Han, Z. Sheng and J. Liang, *Anal. Chim. Acta*, 596, 73 (2007).
207. L. Hua, H. Han and X. Zhang, *Talanta*, 77, 1654 (2009).
208. G. Zou, G. Liang and X. Zhang, *Chem. Commun.*, 47, 10115 (2011).
209. G. Liang, L. Shen, G. Zou and X. Zhang, *Chem.-Eur. J.*, 17, 10213 (2011).
210. S.-N. Ding, B.-H. Gao, D. Shan, Y.-M. Sun and S. Cosnier, *Chem.-Eur. J.*, 18, 1595-1598 (2012).
211. X. Liu and H. Jiang, J. Lei and H. Ju, *Anal. Chem.*, 79, 8055 (2007).
212. X. Liu and H. Ju, *Anal. Chem.*, 80, 5377 (2008).
213. L. Zhang, X. Zou, E. Ying and S. Dong, *J. Phys. Chem. C*, 112, 4451 (2008).
214. L. Jin, L. Shang, J. Zhai, J. Li and S. Dong, *J. Phys. Chem. C*, 114, 803 (2010).
215. X.J. Wang, M.J. Ruedas-Rama and E.A.H. Hall, *Anal. Lett.*, 40, 1497 (2007).
216. A.P. Alivisatos, W. Gu and C. Larabell, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 7, 55 (2005).
217. P.V. Kamat, K. Tvrđy, D.R. Baker and J.G. Radich, *Chem. Rev.*, 110, 6664 (2010).
218. D. Dan, J. Ding, Y. Tao, H. Li and X. Chen, *Biosens. Bioelectron.*, 24, 863 (2008).
219. K. Pinwattana, J. Wang, C.-T. Lin, H. Wu, D. Du, Y. Lin and O. Chailapakul, *Biosens. Bioelectron.*, 26, 1109 (2010).
220. Z. Yue, W. Khalid, M. Zanella, A.Z. Abbassi, A. Pfreundt, P. River Gil, K. Schubert, F. Lisdal and W.J. Parak, *Anal. Biochem. Chem.*, 396, 1095 (2010).
221. M. George, W.J. Parak and H.E. Gaub, *Sens. Actuators, B*, 69, 266 (2000).
222. J.C. Owicki, L. Bousse, D. Hafeman, G.L. Kirk, J. D. Olson, H.G. Wada and J.W. Parce, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, 23, 87 (1994).
223. D. Dan, W. Chen, W. Zhang, D. Liu, H. Li and Y. Lin, *Biosens. Bioelectron.*, 25, 1370 (2010).
224. G. Zou and H. Ju, *Anal. Chem.*, 76, 6871 (2004).
225. H. Jiang and H. Ju, *Chem. Commun.*, 404 (2007,).
226. B.P. Corgier, C.A. Marquette and L.J. Blum, *Anal. Chim. Acta*, 538, 1 (2005).
227. C.A. Marquette, A. Degiuli and L.J. Blum, *Biosens. Bioelectron.*, 19, 433 (2003).
228. C.A. Marquette and L.J. Blum, *Biosens. Bioelectron.*, 20, 197 (2004).
229. F. Jameison, R.I. Sanchez, L. Dong, J.K. Leland, D. Yost and M.T. Martin, *Anal. Chem.*, 68, 1298 (1996).
230. A.F. Martin and T.A. Nieman, *Biosens. Bioelectron.*, 12, 479 (1997).
231. H. Jiang and H. Ju, *Anal. Chem.*, 79, 6690 (2007).
232. S.-N. Ding, J.-J. Xu and H.-Y. Chen, *Chem. Commun.*, 3631 (2006).
233. C. Shi, Y. Shan, J. Xu and H. Chen, *Electrochim. Acta*, 8268 (2010).
234. Y. Li, M. Sun, F. Yang and X. Yang, *Anal. Lett.*, 43, 2837 (2010).
235. G. Jie, P. Liu, L. Wang and S. Zhang, *Electrochem. Commun.*, 12, 22 (2010).
236. G. Jie, J. Zhang, D. Wang, C. Chen, H.Y. Chen and J.J. Zhu, *Anal. Chem.*, 80, 4033 (2008).
237. G. Lie, L. Li, C. Chen, J. Xuan and J.J. Zhu, *Biosens. Bioelectron.*, 24, 3352 (2009).
238. X.F. Wang, Y. Zhou, J.J. Xu and H.Y. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, 19, 1444 (2009).
239. G. Jie, H. Huang, X. Sun and J.J. Zhu, *Biosens. Bioelectron.*, 23, 1896 (2008).
240. S. Wang, E. Harris, J. Shi, A. Shen, S. Parajuli, X. Jing and W. Miao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 10073 (2010).
241. G. Jie, B. Liu, H. Pan, J.J. Zhu and H.Y. Chen, *Anal. Chem.*, 79, 5574 (2007).
242. M. Zhang, M. Yan, J.H. Yu, S.G. Ge, F.W. Wan and L. Ge, *Anal. Methods*, 4, 460-466 (2012).
243. L. Hua, J. Zhou and H. Han, *Electrochim. Acta*, 55, 1265 (2010)/
244. R.M. Metzger, *Chem. Rev.*, 103, 3803 (2003)
245. G.P. Kissling, C. Bünzli and D.J. Fermin, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 16855 (2010).
246. I.L. Medintz, M.H. Stewart, S.A. Trammell, K. Susumu, J.B. Delehanty, B.C. Mei, J.S. Melinger, J.B. Blanco-Canosa, P.E. Dawson and H. Mattoussi, *Nat. Mater.*, 9, 676 (2010).
247. K. Yum, N. Wang and M.-F. Yu, *Small*, 6, 2109 (2010).
248. F. Chen and D. Gerion, *Nano Lett.*, 4, 1827 (2004).

Сулима Ірина Володимирівна – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Сіренко Геннадій Олександрович – заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії.

МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХІМІЇ ТА ХІМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 519.24

Г.О. Сіренко, Д.А. Фундюр, Г.Я. Стефанюк

Теорія та аналіз випадкових процесів: 1. Коливання та коливальні системи (огляд)

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

Дано визначення та класифікація коливання та коливальних систем за механічною, хімічною, термодинамічною тепловою природою. Аналізуються власні та вимушені коливання та їх характеристики. За енергетичною ознакою дана класифікація консервативних, дисипативних, автоколивальних систем. Визначені характеристики коливальних систем за добротністю, логарифмічним декрементом згасання коливань, принципом суперпозиції, числом ступеней вільностей. Детально аналізуються кінетика коливань та коливальних процесів, модульованих коливань та коливальних процесів, модуляція за амплітудою, фазою та частотою.

Ключові слова: коливання, коливальні системи, модуляція, амплітуда, фаза, частота.

H.O. Sirenko, D.A. Fundyur, H.Ya. Stefanyuk

The Theory and Analysis of Random Processes: 1. Oscillations and Oscillating System (Review)

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

The determination and classification of oscillations and vibration systems for the mechanical, the chemical, thermodynamic heat nature are given. Natural and forced oscillations and their characteristics are analyzed. For energy feature a classification conservative, dissipative, self-oscillating systems. There are defined characteristics of oscillatory systems for the Q-factor, logarithmic decrement damping of oscillations, superposition principle, the number of degrees of freedom. Detailed analysis of the kinetics of vibration and oscillation, modulation amplitude, phase and frequency.

Key words: oscillation, oscillating system, modulation, amplitude, phase, frequency.

Стаття поступила до редакції 20.05.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

1. У багатьох галузях науки та техніки, в Природі науковці та виробники зустрічаються з фундаментальними проблемами теорії випадкових процесів та її застосувань до дослідження: 1) системи автоматичного керування та контролю; 2) акустичних та інших шумів; 3) динаміки споруд, різних конструкцій та приладів; 4) сигналів у каналах зв'язку; 5) різної природи хвиль (повітряних, електромагнітних, електричних тощо); 6) сейсмічних явищ; 7) біологічних систем; 8) трибологічних систем; 9) біометричної інформації; 10) астрофізичних об'єктів та явищ; 11) фізико-хімії

процесів та явищ на поверхнях розділу фаз; 12) хімічних реакцій під час лабораторних або технологічних експериментів; 13) кристалів та кристалічних систем тощо [1].

Під час проведення таких досліджень очевидні суттєві розбіжності між теорією та методами і результатами експериментів – вимірних і підданих аналізу випадкових процесів [1].

2. Статистичним методам планування та аналізу експериментів та порівнянням і оцінкам результатів експериментів вибіркового та генерального сукупностей, теоретичному опису та практичної реалізації випадкових процесів присвячено обмежена кількість публікацій [1-45]. Суттєві роз-

ній системі нелінійного елемента, властивості якого залежать від стану системи, наприклад, електричного опору, який залежить від прикладеної до елемента напруги [29].

14. У загальному випадку параметри коливної системи (маса, сміність, пружність тощо) залежать від процесів, які у системі відбуваються. Такі коливальні системи можуть бути описані нелінійними рівняннями, тому ці системи відносять до нелінійних [2].

15. Коливальні системи, параметри яких з достатньою точністю та надійністю можна вважати незалежними від процесів, що відбуваються в коливальних системах, можуть бути описані лінійними рівняннями, а самі системи називають лінійними [2]. Основною характеристикою лінійних коливальних систем є виконання нею **принципу суперпозиції** [2].

Загалом принцип суперпозиції – це принцип накладання, який полягає у припущенні, що, якщо складові складної коливної системи (чи складного процесу впливу) взаємно не впливають один на одного, то результуючий ефект буде дорівнювати сумі ефектів, які викликані кожною складовою впливу окремо [31-34].

Для прикладу: якщо середовище (система), в якому розповсюджується хвиля (S) лінійна, тобто її властивості не змінюються під дією збурень, які обумовлені хвилею, то всі ефекти, що викликані негармонійною хвилею, можна визначити як суму ефектів, які викликані кожною з її гармонійних складових [31-34]:

$$S = S_1 + S_2 + S_3 \dots \quad (5)$$

16. Коливальні системи класифікують також за числом ступенів вільностей, тобто за числом незалежних параметрів – узагальнених координат, визначаючих стан коливної системи [26].

Якщо число таких параметрів (f) кінцеве, то коливальні системи означають як дискретні системи з f – ступенями вільностей [26].

Граничний випадок, коли $f \rightarrow \infty$ відноситься до розподілених коливальних систем (струна, мембрана, електричний кабель, суцільні об'ємні системи тощо).

17. Загальні властивості коливальних систем та загальні закономірності коливальних процесів, які відбуваються в них, і складають науковий предмет теорії коливань [26].

III. Кінетика коливань та коливальних процесів

1. Загалом розрізняють такі види коливань та коливальних процесів (рис. 4): загальні періодичні (а); прямокутні (б); пилообразні (в); синусоїдальні (г); спадаючі (згасаючі) (д); зростаючі (е); амплітудно-модульовані (ж); частотно-модульовані (з); модульовані за амплітудою та за фазою (и);

з випадковими функціями за амплітудою та за фазою (к); неупорядковані (л) [21]. У цих видах коливань коливальна величина (S) може бути будь-якої фізичної, хімічної або біологічної тощо природи, наприклад, механічне зміщення тіла, густина газу або рідини, сила електричного струму, електрична напруга, швидкість хімічної реакції, концентрація проміжних продуктів хімічної реакції тощо.

2. Так, для загального виду періодичних коливань (рис. 4а) будь-яке значення коливної величини (S) повторюється необмежене число раз через однакові проміжки часу (t): $t = T$ [2, 21]:

$$S(t + T) = S(t), \quad -\infty < t < +\infty, \quad (6)$$

де T – період коливань;

t – частота коливань.

3. Окремими випадками періодичних коливань є:

- 1) прямокутні коливання (рис. 4б);
- 2) пилообразні коливання (рис. 4в);
- 3) синусоїдальні коливання (рис. 4г).

4. Для синусоїдальних коливань (рис. 4г) коливальна величина (S) змінюється за законом [2, 21]:

$$S = A \cos(\omega t - \varphi), \quad (7)$$

де A, ω , φ – сталі величини;

A (максимальне значення величини S) – амплітуда коливань;

$(\omega t - \varphi)$ – фаза коливань (функція часу);

φ – початкова фаза.

Так як значення $\cos(\omega t - \varphi)$ повторюється під час зростання аргументу на 2π , то $\omega t = 2\pi$, звідки циклічна (кругова) частота означена так [2]:

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu. \quad (8)$$

Циклічна частота дорівнює числу коливань за 2π одиниць часу.

5. Для спадаючих (згасаючих, затухаючих) коливань (рис. 4д) коливальна величина (S) визначається за [2, 21] так:

$$S = A \exp(-\delta t) \cos(\omega t - \varphi), \quad (9)$$

де A, δ , ω , φ – сталі величини;

A – початкова амплітуда;

$A \exp(-\delta t)$ – миттєве значення амплітуди;

δ – коефіцієнт згасання коливань (декремент згасання коливань);

$1/\delta = \tau$ – часова стала, де δ (у даному випадку) – позитивна величина [а при негативному значенні δ спостерігається явище зростання коливань (рис. 4е)];

$(\omega t - \varphi)$, ω , φ мають означення, як і під час розгляду синусоїдальних коливань (рис. 4г);

$T = 2\pi/\omega$ – період коливань, незважаючи на те, що згасаючі коливання не є періодичними.

6. У фізиці, хімії, фізико-хімії, матеріалознавстві, техніці та технології, радіотехніці тощо мають велике значення модульовані коливання виду [2, 21, 47-51]:

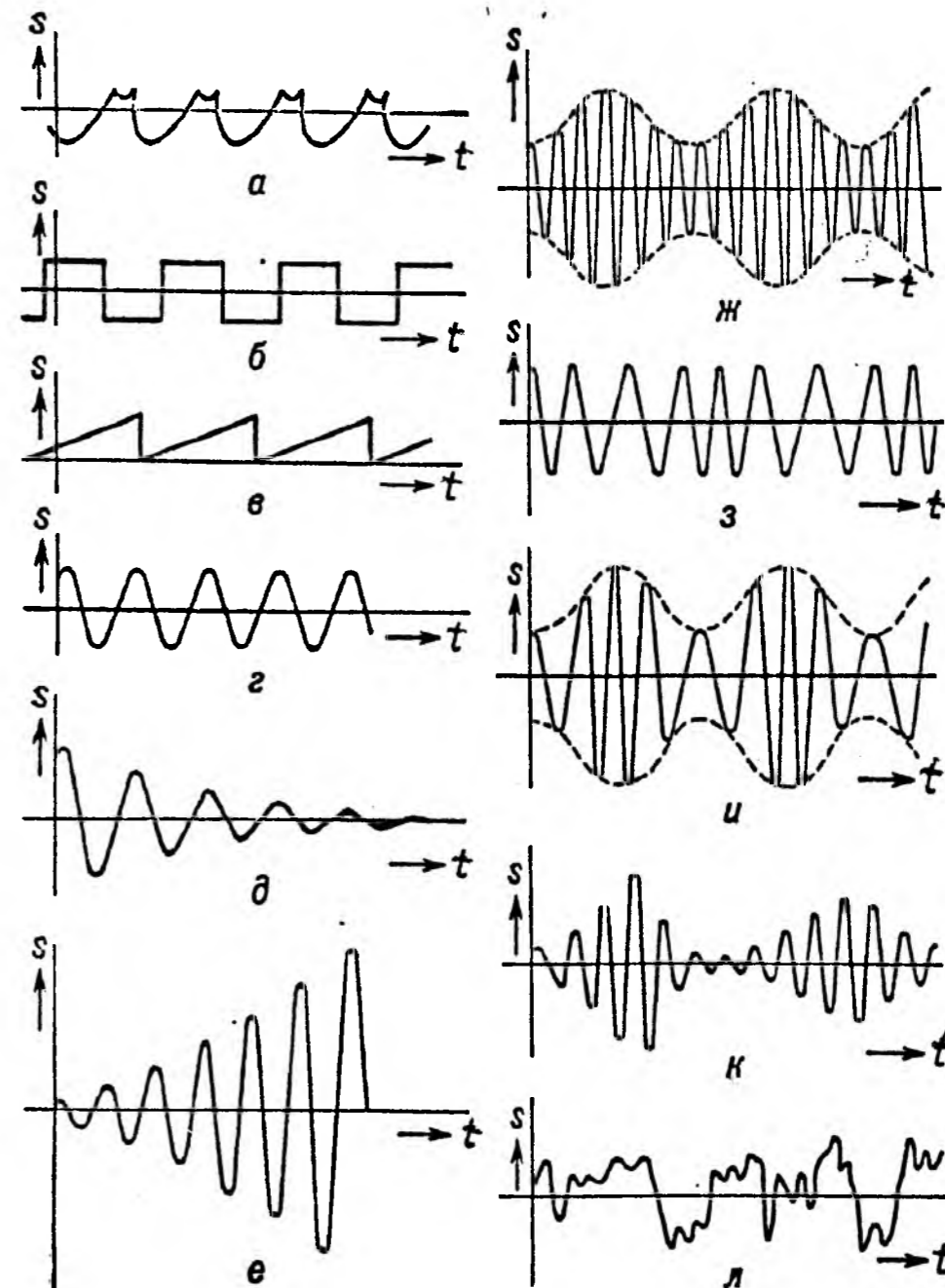


Рис. 4. Види коливань: а – загальний випадок періодичного коливання; б – прямокутні; в – пилообразні; г – синусоїдні; д – спадаючі; е – зростаючі; ж – амплітудно-модульовані; з – частотно-модульовані; и – модульовані за амплітудою та за фазою; к – з випадковими функціями за амплітудою та за фазою; л – неупорядковані (s – коливальна величина; t – час).

$$S = A(t) \cos[\omega t - \varphi(t)]. \quad (10)$$

У (9) функція A(t) та $\varphi(t)$ змінюється повільно, порівняно з величиною $\cos(\omega t - \varphi)$, де ω є сталою величиною.

Модуляція [від лат. modulatio – мірність, розмірність] у фізиці, фізико-хімії, техніці – це зміна (за певним законом) у часі коливної величини, яка характеризує будь-який регулярний процес, що викликається зовнішніми впливами [48].

Модуляція коливань – це повільна (порівняно з періодом коливань) зміна амплітуди, частоти

або фази за певним законом, тому розрізняють (рис. 5): немодульовані коливання (а); амплітудно-модульовані коливання (в); частотно-модульовані коливання (г); та фазово-модульовані коливання (д). На (рис. 5б) [50] показаний модулюючий сигнал.

За будь-яким способом модуляції коливань швидкість зміни амплітуди, частоти або фази повинна мати малі величини, щоби за період коливань модульований параметр майже не змінився [50].

31. О.И. Заявлялов, БСЭ: Суперпозиции принцип, 25, 82 (1976).
32. П.А.М. Дирак, Принципы квантовой механики (Москва, 1960).
33. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Квантовая механика (Москва, 1974).
34. С. Швебер, Введение в релятивистскую квантовую теорию (Москва, 1963).
35. В.В. Мигулин, БСЭ: Генерирование электрических колебаний, 6, 226 (1971).
36. А.А. Харкевич, Автоколебания (Москва, 1954).
37. В.Н. Парыгин, БСЭ: Добротность колебательной системы, 8, 377 (1972).
38. Б.И. Ходоров, БСЭ: Декремент, 8, 52 (1972).
39. В.Н. Парыгин, БСЭ: Декремент затухания, 8, 52 (1972).
40. БСЭ: Собственные колебания, 24, 13 (1976).
41. БСЭ: Релаксационные колебания, 21, 621 (1975).
42. А.А. Андронов, А.А. Витт, С.Э. Хайкин, Теория колебаний (Москва, 1959).
43. Л.А. Мерсович, Л.Г. Зеличенко, Импульсная техника (Москва, 1954).
44. И.М. Копчинский, Методы теории колебаний в радиотехнике (Москва, 1954).
45. БСЭ: Вынужденные колебания, 5, 529 (1971).
46. С.Э. Хайкин, Физические основы механики (1971).
47. М.Д. Карасёв, БСЭ: Модулятор, 16, 407 (1974).
48. БСЭ: Модуляция в физике и технике, 16, 408 (1974).
49. Ю.Н. Тюлин, БСЭ: в музыке, 16, 408 (1974).
50. В.Н. Парыгин, БСЭ: Модуляция колебаний, 16, 409 (1974).
51. И.И. Андрианова, БСЭ: Модуляция света, 16, 410 (1974).
52. БСЭ: Девиация, 8, 9 (1972).
53. БСЭ: Девиация частоты, 8, 9 (1972).
54. БСЭ: Комбинационные колебания, 12, 494 (1973).
55. М.М. Сушинский, БСЭ: Комбинационное рассеяние света, 12, 493 (1973).
56. Н.Н. Кристофель, БСЭ: Спектры кристаллов, 24, 304 (1976).
57. М.А. Ельяшевич, БСЭ: Спектры оптические, 24, 305 (1976).
58. М.А. Ельяшевич, БСЭ: Молекулярные спектры, 16, 459 (1974).
59. В.Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул (Москва, 1959).
60. М.А. Ельяшевич, Атомная и молекулярная спектроскопия (Москва, 1962).
61. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул (Москва, 1969).
62. Д.С. Шрайбер, БСЭ: Дефекты металлов, 8, 172 (1972).
63. Х.Г. ван Бюрен, Дефекты в кристаллах (Москва, 1962).
64. Д. Халл, Введение в дислокации (Москва, 1968).
65. Вакансии и другие точечные дефекты в металлах и сплавах (Москва, 1961).
66. Некоторые вопросы физики пластичности кристаллов (Москва, 1960).
67. Я.Е. Гегузин, Макроскопические дефекты в металлах (Москва, 1962).
68. А.Н. Орлов, БСЭ: Дислокации в кристаллах, 8, 301 (1972).
69. Ж. Фридель, Дислокации (Москва, 1967).
70. Дж. Хирт, И. Лоте, Теория дислокаций (Москва, 1974).
71. П.М. Зоркий, БСЭ: Ионные кристаллы, 10, 375 (1972).
72. В.А. Киреев, БСЭ: Ионная связь, 10, 374 (1972).
73. Н.Н. Делягин, БСЭ: Мессбауэра эффект, 16, 103 (1974).
74. Н.Ф. Степанов, БСЭ: Симметрия в химии, 23, 394 (1976).
75. С.С. Герштейн, БСЭ: Симметрия в физике, 23, 392 (1976).
76. Б.К. Вайнштейн, БСЭ: Симметрия кристаллов, 23, 396 (1976).
77. К.С. Александров, БСЭ: Кристаллофизика, 13, 442 (1973).
78. П.М. Зоркий, БСЭ: Кристаллохимия, 13, 443 (1973).
79. А.И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия (Москва, 1955).
80. Б.Ф. Ормонт, Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников (Москва, 1968).
81. Г. Кребс, Основы кристаллохимии неорганических соединений (Москва, 1971).
82. М.П. Шаскольская, Б.К. Вайнштейн, БСЭ: Кристаллы, 13, 444 (1973).
83. БСЭ: Кристаллы в клетках растений, 13, 447 (1973).
84. М. Шаскольская, Кристаллы (Москва, 1959).
85. Ч. Банн, Кристаллы (Москва, 1970).
86. А.А. Чернов, Кристаллизация, 13, 434 (1973).
87. М.П. Петров, БСЭ: Кристаллическое поле, 13, 439 (1973).
88. Б.К. Вайнштейн, А.А. Гусев, БСЭ: Кристаллическая решетка, 13, 438 (1973).
89. М.П. Шаскольская, БСЭ: Кристаллография, 13, 440 (1973).
90. Х.С. Богдасаров, БСЭ: Монокристалл, 16, 527 (1974).

91. Г. Бакли, Рост кристаллов (Москва, 1954).
92. Р.А. Лодиз, Р.Л. Паркер, Рост монокристаллов (Москва, 1973).
93. Дж. Маллин, Кристаллизация (Москва, 1966).
94. А.В. Шубников, Образование кристаллов (Москва-Ленинград, 1974).
95. А.Л. Ройтбурд, БСЭ: Поликристалл, 20, 201 (1975).
96. Г.В. Бокний, Кристаллохимия (Москва, 1971).

Сіренко Геннадій Олександрович – заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Фундюр Дарія Андріївна – студентка IV курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Стефанюк Ганна Яківна – студентка IV курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

АГРОХІМІЯ ТА ҐРУНТОЗНАВСТВО

УДК 631.81.095.337:631.453

В.М. Світовий, І.Д. Жилияк

Вплив арсену і плумбуму на вирощену озиму пшеницю у чорноземі опідзоленому

Уманський національний університет садівництва,
вул. Інститутська, 1, м. Умань, Черкаська обл., 20305, Україна

Встановлено валовий вміст арсену і плумбуму та вміст їх рухомих форм у чорноземі опідзоленому. Досліджено пшеницю озиму на вміст арсену і плумбуму та виявлено перевищення ГДК за вмістом цих першнів у зерні пшениці озимої. Виявлено невідповідність градації ГДК рухомих форм плумбуму в ґрунтах реальному рівню забруднення зерна пшениці озимої цим металом.

Ключові слова: важкі метали, ґрунт, пшениця озима.

V.M. Svitovy, I.D. Zhylyak

The Influence of Arsenic and Plumbum for Winter Wheat Grown in the Podzolized Chernozem

Uman National University of Horticulture,
1, Instytutska Str., Uman, Cherkasy reg., 20305, Ukraine

The content of arsenic and plumbum in the podzolized chernozem and winter wheat grown on it was specified. The danger of winter wheat grain on the content of arsine and plumbum was revealed. Inconsistency found MCL gradation of mobile forms of lead in the soil of the real pollution of winter wheat this metal.

Key words: heavy metals, soil, winter wheat.

Стаття поступила до редакції 10.05.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

Сучасні промислові процеси пов'язані з викидом у атмосферу, ґрунт і воду значних кількостей токсичних речовин антропогенного походження. Серед безлічі чужорідних хімічних речовин, що забруднюють навколишнє середовище, важкі метали займають особливе місце, бо вони є високотоксичні (першого класу небезпеки), включаються в харчові ланцюги та біоакумулюються в живих організмах [1, 2].

Серед важких металів виділяють біологічно важливі мікроелементи, що входять до складу ферментативних систем та біорегуляторів найважливіших фізіологічних процесів у живих організмах. Разом з тим надлишкова кількість мікроелементів спричиняє токсичний вплив на біоту. Значна кількість важких металів не є біомікроелементами, їх-

ня токсична дія виявляється за певних концентрацій, які регламентуються законодавством як гранично допустимі концентрації (далі – ГДК) [3]. До таких токсичних першнів належать арсен та плумбум. Основним джерелом забруднення ґрунту арсеном є речовини, за допомогою яких борються зі шкідниками сільськогосподарських рослин, зокрема, гербіциди та інсектициди. Арсен – це акумулююча отрута, що викликає хронічні отруєння. Його сполуки провокують захворювання нервової системи, мозку, шкіри.

Дуже небезпечним для людини і всіх живих організмів є плумбум. Він надзвичайно токсичний. Велика кількість плумбуму надходить у ґрунт з виділенням вихлопних газів. Зона забруднення ґрунту уздовж автотрас становить понад двісті метрів навколо. Потрапляючи у ґрунт, плумбум поглинається рослинами, якими харчуються люди і тварини, в тому числі худоба, м'ясо якої також

присутнє в нашому меню. Від надлишку плумбуму страждає центральна нервова система, головний мозок, печінка і нирки. Він небезпечний своєю канцерогенною та мутагенною дією.

Проблемі надходження важких металів у ґрунт і рослини присвячена значна кількість наукових досліджень [4-6]. Однак, це питання залишається недостатньо вивченим, зокрема, в аспекті безпечності зерна пшениці, що вирощується на чорноземах опідзолених.

Метою роботи було визначити безпечність ґрунту та зерна пшениці озимої за вмістом арсену та плумбуму за умови тривалої відсутності внесення добрив.

I. Експериментальна частина

Об'єкт дослідження. Досліджували ґрунт та зразки рослин озимої пшениці, яка вирощувалась на дослідних ділянках, розташованих в Маньківському природно-сільськогосподарському районі Середньо-Дніпровсько-Бузького округу Лісостепової правобережної провінції України. Ґрунт дослідного поля – чорнозем опідзолений важкосуглинковий на лесі. Фізико-хімічні властивості ґрунту: гідролітична кислотність – 3,32 смоль/кг, сума обмінних основ – 31,4 смоль/кг, ємність вбирання – 34,7 смоль/кг, ступінь насиченості ґрунту основами – 90,5 %.

Методика досліджень. Валовий вміст важких металів у ґрунті визначали X-проміневофлуоресцентним методом на приладі «ElvaX» компанії «Елватех».

Екстракцію рухомих форм важких металів з ґрунту проводили розчином 0,2 н хлоридної кислоти, аналогічно методу Кірсанова для визначення рухомих форм фосфору та калію в одній витяжці. Цю витяжку було обрано з огляду на те, що хлоридна кислота широко використовується як екстрагент рухомих форм першнів з ґрунтів для методу на основі індуктивно зв'язаної плазми [7-9].

Рухомі форми важких металів у ґрунті, валовий вміст важких металів у зеленій масі рослин пшениці озимої у фазі викидання колоса та зерна озимої пшениці досліджували на приладі Shimadzu Multitype ICP Emission Spectrometer.

II. Результати та обговорення

Арсен широко розповсюджений у земній корі, в якій його міститься близько 3,4 мг/кг [10]. Валовий вміст арсену в ґрунтах різних країн може варіюватися від 0,1 до 50 мг/кг. Арсен потрапляє в навколишнє середовище з природних джерел внаслідок вивітрювання порід ґрунту [11]. Однак викиди з антропогенних джерел бувають більш значними порівняно з природними джерелами. Антропогенні джерела надходження арсену включають: викиди кольорової металургії; наслідки застосування пестицидів; спалювання вугілля, деревини і

відходів тощо. Арсен у ґрунтах, як правило, пов'язаний з глинистою фракцією і гідроксидами феруму та мангану в формі нерозчинних комплексів і є малорухомим. Проте в умовах відновлення утворюються розчинні рухомі форми арсену, які можуть потрапляти в ґрунтові води та засвоюватися рослинами. Арсен належить до речовин першого класу небезпеки [12]. Допустима норма надходження арсену в організм людини з їжею становить 0,3 мг/кг маси тіла в день [13]. Гранично допустима концентрація для валового вмісту арсену в ґрунті складає 2,0 мг/кг ґрунту [14], хоча орієнтовно допустима концентрація для суглинчастих ґрунтів дорівнює 10,0 мг/кг [15]. Існує твердження, що гранично допустимою концентрацією валового вмісту арсену треба вважати перевищення фонового рівня на 2,0 мг/кг [16].

За умов дослідження валовий вміст арсену склав 16,9 мг/кг ґрунту. Це відповідає даним наукової літератури, коли в чорноземах важкосуглинкових знаходили валового арсену 15-22 мг/кг ґрунту [17]. Вважається, що ґрунти, які сформовані на лесовидних суглинках, мають валовий вміст арсену 10-40 мг/кг [18]. Однак слід відмітити, що валовий вміст арсену в ґрунті дослідження значно перевищує орієнтовно допустиму концентрацію арсену для суглинчастих ґрунтів, яка складає 10,0 мг/кг [15]. Можливо це пояснюється збільшенням вмісту арсену в сільськогосподарських землях із-за активного застосування хімікатів, що містять арсен. В.П. Кирилук відмічає збільшення вмісту валового арсену в землях сільськогосподарських угідь у порівнянні з відповідним показником цілини [19]. У деяких випадках різла мала вміст арсену на 30-60% вище в порівнянні з цілиною [20].

У ґрунті дослідження виявлено рухомого арсену 0,22 мг/кг (табл. 1), що є відповідним рівнем рухомого арсену для чорноземних ґрунтів (0,19-0,62 мг/кг) [21]. ГДК для рухомих форм арсену в ґрунті не регламентується нормативними документами [14].

Відповідно до санітарних норм та правил ГДК вміст арсену в зерні пшениці озимої становить 0,2 мг/кг [22]. У зерні пшениці дослідження виявлено арсену 1,8 мг/кг, що перевищує ГДК у дев'ять разів. А.В. Ільїнський із співавторами наводить дані, що на чорноземах опідзолених значний вміст арсену в зерні злакових, зокрема вівса (3,1 мг/кг), спостерігався при вмісті рухомих форм арсену в ґрунті на рівні 0,30 мг/кг. При рівні в ґрунті рухомого арсену 0,10 мг/кг зерно вівса накопичувало лише 0,18 мг/кг. При цьому прослідковувалась закономірність, що солома вівса накопичувала від двох до семи разів більше арсену, ніж зерно [23]. Подібні тенденції характерні і для зерна пшениці озимої дослідження. Так, зелена маса пшениці озимої містила в 1,5 рази більше арсену, ніж зерно.

Харчовий раціон дорослих жителів України містить у середньому 165 мкг плумбуму на добу [24]. Всесвітня організація охорони здоров'я вста-

новила, що 300 мкг плумбуму є гранично допустимою межею його вживання за добу для дорослих людей. Кларк плумбуму в земній корі оцінюється в 12-20 мг/кг. Валового плумбуму в ґрунтах України спостерігається до 20-100 мг/кг [25].

За умов дослідження валовий вміст плумбуму становить 20,6 мг/кг ґрунту. Ці результати кореспондуються з даними, приведеними у науковій літературі, де в лесовидному суглинку, що є ґрунтоутворюючою породою для чорноземів опідзолених, знаходили 10-25 мг/кг валового плумбуму [25]. Т.А. Роджественська та А.В. Пузанов у чорноземах важкосуглинкових виявили валового плумбуму на рівні 16-19 мг/кг ґрунту [17]. Вважається, що вміст у ґрунтах валового плумбуму більше 32,0 мг/кг є токсичним [14].

Рухомий плумбум у ґрунтах України знаходиться в межах 0,2-3,0 мг/кг ґрунту. Встановлено, що рухомого плумбуму в ґрунті досліджених ділянок – 0,25 мг/кг, що відносять до низького вмісту рухомих форм цього елемента в ґрунті (табл. 1). Такий вміст є значно меншим за ГДК рухомих форм плумбуму, що становить 6,0 мг/кг ґрунту [14].

За даними Е.А. Кузнецова в зерні пшениці озимої, вирощеної на чорноземних ґрунтах, плумбуму виявляли до 0,83 мг/кг [26]. В умовах нашого дослідження зерно пшениці озимої містить 0,5 мг/кг плумбуму, що на рівні ГДК (0,5 мг/кг) встановленої державним стандартом [27]. Однак наказом Головного державного санітарного лікаря України [28] введено норму максимально допустимого рівня для плумбуму в зерні продовольчої пшениці на рівні 0,2 мг/кг, що відповідає нормам, прийнятим у Європейському Союзі [29]. Таким чином, зерно пшениці, вирощене за умов дослідження, має вміст плумбуму, що перевищує максимально допустимий рівень.

Таблиця 1
Вміст арсену та плумбуму в ґрунті та рослинних зразках пшениці озимої, мг/кг сухої речовини

Хімічний первень	Валовий вміст	Рухома форма в ґрунті	Валовий вміст у пшениці	
			в зеленій масі	в зерні
As	16,9	0,22	2,6	1,8
Pb	20,6	0,25	0,3	0,5

Разом з тим, рівень рухомих форм плумбуму в ґрунті ділянок дослідження значно нижчий за встановленого ГДК. Тому вбачається явна невідповідність градації ГДК рухомих форм плумбуму до рівня забруднення зерна пшениці озимої цим елементам.

Висновки

1. Встановлено, що в чорноземі опідзоленому валовий вміст арсену перевищує орієнтовно допустиму концентрацію валового арсену для суглинчастих ґрунтів.

2. Виявлено невідповідність градації ГДК рухомих форм плумбуму в ґрунті до реального рівня забруднення зерна пшениці озимої цим елементам.

3. Зерно пшениці озимої, яке вирощене за умов дослідження, має перевищення за вмістом арсену та плумбуму.

Література

1. В. Francesco, Int. J. Env. Res. Public. Health., 8 (2), 358 (2011).
2. Н. Thomas, Linus Pauling and the Chemistry of Life (Oxford U. P., New York, 1998).
3. Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова, Н.А. Кошеленко, З.Н. Ткаченко, Тяжелые металлы в почвах и растениях и их аналитический контроль (КГАУ, Краснодар, 2001).
4. Р.А. Валерко, Вісник ДАЕУ, (1), 356 (2008).
5. С.В. Куркіна, Міграція важких металів у біотехнологічній системі з виробництва м'яса курчат-бройлерів (Автореф. дис. канд. с.-г. наук, Біла Церква, 2002).
6. М.О. Троїцький, Науково-методичний журнал: МДГУ ім. Петра Могили, серія – Екологія, 167 (179), 37 (2012).
7. William D. Middleton, J. Of Arch. S., (23), 673 (1996).
8. M.R. Carter, E.G. Gregorich, Soil Sampling and Methods of Analysis (CRC Press Taylor & Francis Group, Abingdon, 2006).
9. Н.К. Okoro, Scient. Reports, 1 (3), 1 (2012).
10. К.Н. Wedepohl, Geol. Run., 80 (2), 207 (1991).
11. Toxicological profile for arsenic (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2007).
12. ГОСТ 17.4.1.02.-83 (ГСНТИ, Москва, 1983).
13. I. Martin, Soil Guideline Values for inorganic arsenic in soil: Science Report SC050021 (Envir. Agency, Bristol, 2009).
14. ГН 2.1.7.2041-06, Бюл. норм. актов федер. орг. исполн. власти, 10, 12 (2006).

15. ГН 2.1.7.020-94: (Дополнение № 1 к перечню ПДК и ОДК № 6229-91) (Госкомсанэпиднадзора РФ, Москва, 1994).
16. О.С. Безуглова, А.А. Околелова, Живые и биокостные системы, 1, 12 (2012). [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.jbks.ru/archive/issue-1/article-7>.
17. Т.А. Роджественская, А.В. Пузанов, Мир науки, культуры, образования, 1 (8), 19 (2008).
18. Р.С. Аптикаев, Соединения мышьяка в почвах природных и антропогенных ландшафтов (Дис. канд. биол. наук, Москва, 2005).
19. В.П. Кирилук, Микроэлементы в компонентах биосферы Молдовы (Pontos, Ch., 2006).
20. М.Е. Родионова, Фундаментальные исследования (3), 333 (2012).
21. С.В. Бабошкина, Мышьяк в компонентах окружающей среды Алтая (Автореф. дис. канд. биол. наук, Новосибирск, 2005).
22. СанПиН 42-123-4089-86 (МЗ СССР, Москва, 1970).
23. А.В. Ильинский, Л.В. Кирейчева, Д.В. Виноградов, Л.И. Московкина, Вестник РГАТУ, 3 (27), 9 (2015).
24. В.І. Смоляр, Г.І. Петрашенко, Проблеми харчування (4), 13 (2007).
25. Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева, Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины (Наукова думка, Київ, 2002).
26. Е.А. Кузнецова, Фунд. и прикладные аспекты создания биосф.: матер. Междун. научно-техн. Интернет-конф. (УНПК, Орел, 2010).
27. ДСТУ 3768-04 (Держспоживстандарт України, Київ, 2004).
28. Про затвердження значення гігієнічного нормативу вмісту свинцю (Pb) в зерні продовольчої пшениці: Постанова № 3024.09.2010 (МОЗ, Держ. сан.-епід. служба, Голов. держ. сан. лікар Укр., Київ, 2010).
29. Com. Reg. (EC) No 1881/2006 (Offic. J. Of the Europ. Un., Luxembourg, 2006).

Світлий Валерій Михайлович – кандидат сільськогосподарських наук, доцент кафедри хімії.
Жуляк Іван Дмитрович – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії.

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 544.228

Т.Р. Татарчук, У.Л. Куш

Теорія кристалічного поля шпінельних структур

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

Описано застосування теорії кристалічного поля до шпінельних структур. Розглянуто особливості шпінелей з точки зору кристалохімії. Наведено чинники, які впливають на розподіл катіонів у шпінелях, серед яких виділено та детально досліджено вплив енергії стабілізації кристалічним полем (ЕСКП) в октаедричному чи тетраедричному оточеннях лігандами. Проведено порівняння експериментального і теоретичного розподілів катіонів металів у шпінелях.

Ключові слова: шпінельні структури, кристалічне поле, енергія стабілізації кристалічним полем, нормальна шпінель, обернена шпінель, катіонний розподіл.

T.R. Tatarchuk, U.L. Kush

Crystal Field Theory for Spinel

Yasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The crystal field theory for spinels structures was described. Crystallochemical characteristic of spinel crystal were considered. The article shows the factors that affect the distribution of cations in spinel, including the impact of crystal field stabilization energy (CFSE) in octahedral and tetrahedral surroundings of ligands. Comparison of experimental and theoretical distribution of cations in spinel was given.

Key words: spinel structure, crystal field, crystal field stabilization energy, normal spinel, inverse spinel, cationic distribution.

Стаття поступила до редакції 23.05.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

1. Теорія кристалічного поля (ТКП) є однією з теорій хімічного зв'язку, яка застосовується для опису фізико-хімії перехідних металів і лантанодів [1-3]. За ТКП використовують різні експериментальні дані для інтерпретації фізичних і хімічних властивостей речовин, зокрема, дані, що отримані зі смуг поглинання у видимій та ближній до інфрачервоної ділянки електромагнітного спектру. Найкраще ТКП застосовується для опису сполук першних перехідних рядів – Скандію, Титану, Ванадію, Хрому, Мангану, Феруму, Кобальту, Ніколу і Купруму. Перехідні первні складають майже 40 % (мас.) Землі, вони присутні в більшості мінералів у земній корі, мантії і ядрі. Однією з поширених кристалічних структур, в якій кристалізується велика кількість мінералів і синтетичних сполук, є структура шпінелі.

2. Хімічні властивості перехідних металів та їх сполук мають певні особливості, які зумовлені електронною будовою, що теж пояснює ТКП. Однією із особливостей є висока схильність цих сполук до утворення комплексів за рахунок d-орбіталей. Взаємодія зі світлом спричиняє збудження електронів, що призводить до появи смуг поглинання у видимій ділянці спектра і в результаті чого хімічні сполуки та мінерали перехідних першних металів мають колір. Енергетичні зміни та розщеплення d-орбіталей добре пояснює теорія кристалічного поля. У ТКП вважається, що електрони лігандів не беруть участі в утворенні ковалентного зв'язку з d-орбіталами, а взаємодія між центральним йоном і лігандами вважається чисто йонною. Розмір і електронна будова лігандів не беруться до уваги. Ліганди розглядаються як точкові негативні заряди або диполі, які розміщуються у просторі так, щоби мінімально відштовхуватися від центрального ато-

му. У ТКП прийнято, що електронні орбіталі центрального атома відштовхуються від негативних зарядів ліганду і розміщуються у просторі так, щоби їх взаємодія була мінімальною [1-5].

3. Усі основні положення ТКП можна застосувати для шпінелі, яка описує структуру багатьох оксидів перехідних металів із загальною формулою AB_2O_4 . Типовим представником цього класу сполук є магнійалюмінатна шпінель $MgAl_2O_4$, в якій йони Оксигену утворюють кубічну щільну упаковку, йони $Mg(II)$ розташовані в тетраедричних (A) порожнинах, а йони $Al(III)$ – в октаедричних (B), тобто усю структуру можна описати загальною формулою $Me^{2+}_A[Me^{2+}Me^{3+}]_BO_4$ (рис. 1) [6]. Така структура носить назву «нормальної». Обернена шпінель характеризується альтернативним розташуванням, де половина з тривалентних йонів помінялася з йонами двовалентних таким чином, щоби двовалентний йон займав октаедричну позицію – $Me^{3+}_A[Me^{2+}Me^{3+}]_BO_4$.

Елементарна чарунка шпінелі складається із восьми формульних одиниць. У склад чарунки входять 32 йони Оксигену, 64 тетра-порожнини і 32 окта-порожнини.

Варто вказати, що октаедри, на відміну від тетраедрів, контактують між собою. У нормальній шпінелі, наприклад $MgAl_2O_4$, йони Mg^{2+} займають 1/8 частину тетраедричних порожнин, а йони Al^{3+} – половину октаедричних порожнин. Таке розташування є найбільш стійким і при ньому для Me^{2+} реалізується координаційне число 4, а для Me^{3+} – координаційне число 6 [7].

4. Прикладами шпінелей є $FeCr_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, Co_3O_4 , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , $NiFe_2O_4$ тощо. Проте, для того, щоби визначити, якою буде структура – нормальною чи оберненою, потрібне значення енергії стабілізації кристалічним полем (ЕСКП). Якщо йон Me^{3+} має вищу ЕСКП в октаедричному полі у порівнянні з йоном Me^{2+} , то утворюється нормальна шпінель. Якщо йон Me^{2+} має вищу ЕСКП в октаедричному полі у порівнянні з йоном Me^{3+} , то утворюється обернена шпінель [7].

У даній статті описано приклади визначення виду шпінельної структури тієї чи іншої сполуки, виходячи із положень ТКП.

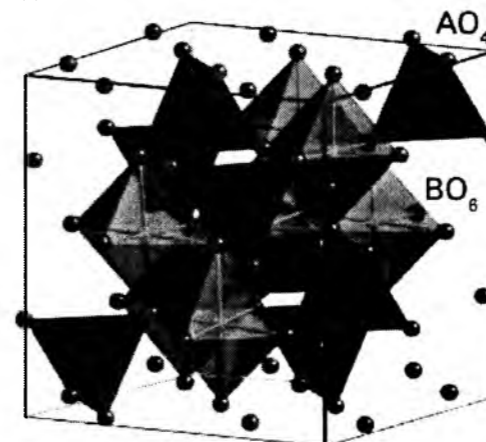


Рис. 1. Елементарна чарунка шпінелі.

I. Розщеплення у кристалічному електростатичному полі

1. Йони перехідних металів мають загальну тенденцію вступати у таку координацію, яка вигідна з точки зору стабілізації її кристалічним полем. Якщо не існує чинників, які можуть подолати вплив кристалічного поля, то можна передбачати розподіл катіонів (зокрема перехідних першних), знаючи різницю енергій стабілізації для октаедричної і тетраедричної координації. Мак-Клюр [8] провів порівняння, яке показало, що в більшості випадків теоретичні дані з високою точністю співпадають з експериментальними. Такий результат не є передбачуваним, оскільки енергії стабілізації, а, відповідно, і їх різниця, мають малі значення порівняно з повною енергією кристалу, значення якої дорівнює 4184 кДж/моль. Тим не менше, у деяких випадках, зокрема у більшості феритів, стабілізація йонів кристалічним полем є головним чинником під час визначення катіонного розподілу. Це свідчить про те, що решта вкладів в енергію кристалу, і, перш за все, кулонівська електростатична енергія, у таких сполуках мало залежать від розподілу катіонів. Аналіз повної енергії ґратки шпінелі, який провів Міллер [8], дозволяє отримати поправки до енергії стабілізації і уточнити теоретичні передбачення катіонного розподілу. Одночасно можна отримати приблизні критерії для розподілу йонів перехідних першних, у яких стабілізація кристалічним полем відсутня [7].

2. На здатність йонів займати окта- (B-) чи тетра-позиції (A-позиції) впливають діаметр та заряд катіону, але ці чинники не є визначальними. Наприклад, Co^{2+} і Zn^{2+} мають однакові йонні радіуси, але різну здатність займати окта- чи тетра-позиції. Основним чинником у цьому випадку є електронна конфігурація катіонів і електростатичне поле ґратки.

Всі катіони за електронними конфігураціями і здатністю займати окта- чи тетра-позиції поділяють на такі групи:

а) йони з повністю заповненими d-орбіталами, які мають тенденцію до утворення ковалентних зв'язків і займання A-позицій (до таких йонів належать Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Sn^{4+});

б) йони з електронною конфігурацією благородних газів, які не мають визначеної схильності до займання кристалографічних позицій (Li^+ , Al^{3+} , Mg^{2+}), титан прагне займати B-позиції, бо йон Ti^{4+} має великий заряд та йонний радіус;

в) йони з напівзаповненими 3d-оболонками (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+}), які мають сферичний розподіл заряду, вони, як і катіони другої групи, можуть займати і B-, і A-позиції з рівними ймовірностями;

г) йони з конфігураціями $3d^3$ і $3d^8$, які найчастіше займають B-позиції (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{4+});

ґ) решта йонів перехідних металів, які можуть займати як окта-, так і тетра-позиції [9].

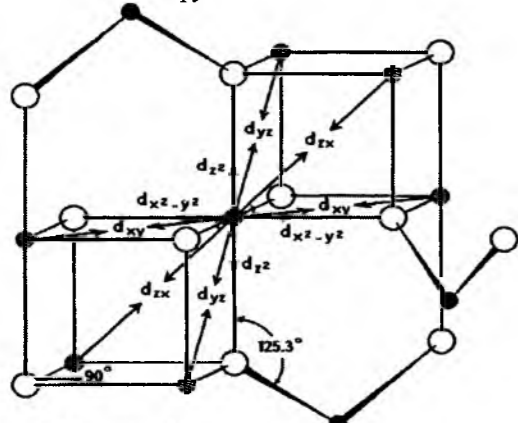
3. При потрапленні йонів в оточення ліган-

дами, яке у шпінелях може бути октаедричним або тетраедричним, відбувається енергетичне розщеплення орбіталей. В октаедричному оточенні більш стійкими є орбіталі d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , а в тетраедрі – будуть стійкими d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$.

Варто зазначити, що октаедричне поле йонів Оксигену сильніше за тетраедричне [2, 3]. Для розгляду різних видів взаємодії в структурі шпінелі важливе значення має симетрія хвильових функцій зовнішніх електронів катіонів металів [10].

З рис. 2 видно, що тетраедричні катіони мають трикратно вироджені e_g орбіталі, що спрямовані від всіх сусідніх йонів. Октаедричні катіони мають e_g орбіталі, що спрямовані до ближніх сусідніх аніонів, у той час як t_2g орбіталі спрямовані до сусідніх В-катіонів.

Як видно з рис. 2, t_2g -орбіталі В-катіонів напрямлені таким чином, що можуть взаємодіяти з іншими В-катіонами шляхом прямого перекривання їх хвильових функцій.



- А-позиція
- В-позиція
- Оксиген

Рис. 2. Орієнтація d-орбіталей октаедричних катіонів металів у шпінельній структурі [10].

II. Вплив ЕСКП на розподіл катіонів металів у шпінелях

1. Важливі електричні, магнітні і каталітичні властивості шпінелей залежать не тільки від виду катіонів, але й від їх розподілу у кристалічній ґратці. Велике значення мають чинники, які вносять вклад у повну енергію ґратки шпінелей: пружна енергія, електростатична енергія, ЕСКП, енергія d-орбітального розщеплення і поляризаційні ефекти. Пружна енергія залежить від ступеня спотворення кристалічної структури внаслідок різниці в йонних радіусах (припускаємо, що йони мають сферичну форму). Менші катіони повинні займати тетраедричні позиції, а більші – октаедричні. Цей розподіл призводить до мінімуму в деформації ґратки. Так як тривалентні катіони, як правило, менші, ніж двовалентні, то можна стверджувати про тенденцію до їх оберненого розташування.

2. Стала Маделунга структури шпінелі була розрахована Вервесом як функція аніонного параметра U і розподілу зарядів між А- і В-позиціями. Результати розрахунку показали, що ця енергія залежить від U-параметра: для $U > 0,379$ нормальний розподіл є більш стабільним, у той час як при менших значеннях U структура обернена. Наявність двох видів катіонів у октаедричному оточенні в обернених шпінелях призводить до додаткового вкладу в енергію Маделунга. Критичне значення цієї енергії складає 0,38142. Енергія Маделунга для нормальної шпінелі вища, якщо $U > 0,381$, а обернена шпінель є більш стабільною за $U < 0,381$.

3. У табл. 1 показано приклади розрахунків, які проводять для визначення виду шпінелі, зокрема визначення енергії переваги йону до октаедричного оточення (різниця ЕСКП в октаедрі і тетраедрі для даного йону). З табл. 1 видно, що йон Zn^{2+} у $ZnCr_2O_4$ не має переваги до певних вузлів ґратки, тоді як йон Cr^{3+} має енергетичний вигреш в октаедричному оточенні, порівняно з тетраедричним. Таким чином, йон Cr^{3+} займає октаедричні позиції і цинк хроміт кристалізується у структурі нормальної шпінелі. У цинк алюмініаті $ZnAl_2O_4$ жоден з йонів не має переваги до певного виду вузлів, тому структура буде змішана.

У нікелевому фериті $NiFe_2O_4$ в йону Fe^{3+} немає переваги до певної позиції ґратки, а для йону Ni^{2+} в октаедричному оточенні відповідає більший енергетичний вигреш, ніж у тетраедричному. Тому, $NiFe_2O_4$ матиме структуру оберненої шпінелі. Оксиген-йони створюють відносно слабе кристалічне поле і тому Ni^{2+} (d^8) і Fe^{3+} (d^5) залишаються у високоспіновому стані. Для йону Fe^{3+} (d^5) ЕСКП=0, як і при тетраедричному стані, так і при октаедричному оточенні. Йони Ni^{2+} (d^8) мають ЕСОО (енергію стабілізації октаедричним оточенням) рівну 8,44Dq або 96 кДж/моль (на основі припущення, що ліганди O^{2-} і H_2O створюють подібні поля), що і зумовлює обернену структуру шпінелі $NiFe_2O_4$.

4. Прикладом шпінелі також може слугувати $FeCr_2O_4$. Йон Fe^{2+} (d^6) в октаедричному оточенні лігандами має конфігурацію $t_2g^4 e_g^2$ і ЕСКП=0,4 Δ_o , а в тетраедричному оточенні – конфігурацію $t_2g^3 e_g^3$ і ЕСКП=3/5 Δ_t ~0,24 Δ_o . Таким чином, для йону Fe^{2+} перевага до октаедричного оточення становить 0,16 Δ_o . Провівши такі ж розрахунки для Cr^{3+} (d^3), побачимо, що в октаедричному полі ($t_2g^3 e_g^0$) ЕСКП=1,2 Δ_o , а в тетраедричному полі ($t_2g^1 e_g^2$) ЕСКП=0,32 Δ_o , перевага ж в октаедричному оточенні становить 0,88 Δ_o . Таким чином, в октаедричному оточенні вигідніше бути йону Cr^{3+} , тому $FeCr_2O_4$ має структуру нормальної шпінелі (рис. 3) [5].

Прикладом оберненої шпінелі є магнетит Fe_3O_4 . Йони Fe^{3+} ($d^5 = t_2g^3 e_g^2$) не мають ЕСКП ні в тетраедричному, ні в октаедричному слабких полях. Йони ж Fe^{2+} ($d^6 = t_2g^4 e_g^2$, ЕСКП= -0,4 Δ_o) октаедрично стабілізовані у слабкому полі, значення ЕСОО рівне 1,33 Dq. Хоча це і невелика енергія, але її достатньо для формування оберненої структури.

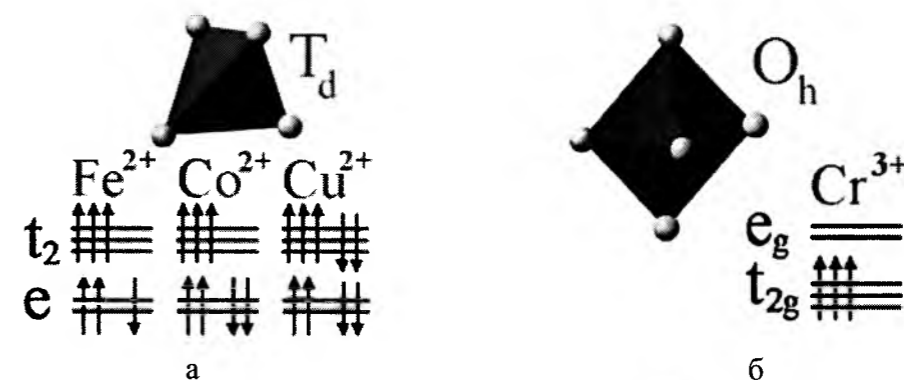


Рис. 3. Розподіл електронів на орбіталях Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} (а) і Cr^{3+} (б) під впливом кристалічного поля у сполуці $FeCr_2O_4$, $CoCr_2O_4$, $CuCr_2O_4$, $CrCr_2O_4$ [11].

Таблиця 1
Електронна конфігурація шпінельформуєючих йонів у тетраедричному і октаедричному оточенні [1]

Число 3d-електронів	Катіони	В-позиція	А-позиція	Перевага до В-позиції (в Δ_o)	ЕСКП (окт.), кДж/моль	ЕСКП (тетр.), кДж/моль	ЕСОО ¹ , кДж/моль
0	Ca^{2+} Sc^{3+} Ti^{4+} V^{5+}	$(t_2g)^0(e_g)^0$	$(e)^0(t_2)^0$	0,0	0,0	0,0	0,0
1	Ti^{3+}	$(t_2g)^1(e_g)^0$	$(e)^1(t_2)^0$	0,1	-87,4	-58,6	-28,8
2	V^{3+}	$(t_2g)^2(e_g)^0$	$(e)^2(t_2)^0$	0,2	-160,2	-106,7	-53,5
3	Cr^{3+} Mn^{4+}	$(t_2g)^3(e_g)^0$	$(e)^2(t_2)^1$	0,8	-224,7	-66,9	-157,8
4	Cr^{2+}	$(t_2g)^3(e_g)^1$	$(e)^2(t_2)^2$	0,4	-100,4	-29,3	-71,1
4	Mn^{3+}	$(t_2g)^3(e_g)^1$	$(e)^2(t_2)^2$	0,4	-135,6	-40,2	-95,4
5	Mn^{2+} Fe^{3+}	$(t_2g)^3(e_g)^2$	$(e)^2(t_2)^3$	0,0	0,0	0,0	0,0
6	Fe^{2+}	$(t_2g)^4(e_g)^2$	$(e)^3(t_2)^3$	0,1	-49,8	-33,1	-16,7
6	Co^{3+}	$(t_2g)^4(e_g)^2$	$(e)^3(t_2)^3$	0,1	-188,3	-108,8	-79,5
7	Co^{2+}	$(t_2g)^5(e_g)^2$	$(e)^4(t_2)^3$	0,2	-92,9	-61,9	-31,0
8	Ni^{2+}	$(t_2g)^6(e_g)^2$	$(e)^4(t_2)^4$	0,8	-122,2	-36,0	-86,2
9	Cu^{2+}	$(t_2g)^6(e_g)^3$	$(e)^4(t_2)^5$	0,4	-90,4	-26,8	-63,7
10	Zn^{2+} Ga^{3+} Ce^{4+}	$(t_2g)^6(e_g)^4$	$(e)^4(t_2)^6$	0,0	0,0	0,0	0,0

¹ ЕСОО – енергія спорідненості до октаедричного оточення.

Таблиця 2
Експериментальний (експ.) і теоретичний (теор.) розподіли катйонів у шпінелях $A^{2+}B^{3+}_2O_4$ [1]

B \ A	Al ³⁺		Fe ³⁺		Cr ³⁺		Mn ³⁺		V ³⁺		Co ³⁺		Ga ³⁺	
	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.
Mg ²⁺	$\frac{7}{8}O$	×	O	×	H	H	—	H*	H	H	H	H	O	×
Zn ²⁺	H	×	H	×	H	H	H*	H*	H	H	H	H	H	×
Cd ²⁺	H	×	H	×	H	H	H	H*	H	H	H	H	H	×
Mn ²⁺	H	×	O	×	H	H	H*	H*	H	H	H	H	H	×
Fe ²⁺	H	O	O	O	H	H	—	H*	H	O+H	H	H	H	O
Co ²⁺	H	O	O	O	H	H	O+H	H*	H	O+H	H	H	H	O
Ni ²⁺	$\frac{3}{4}O$	O	O	O	H	H	$\frac{7}{8}O$	O+H	—	O	$\frac{7}{8}O$	H	O	O
Cu ²⁺	O	O*	$\frac{7}{8}O^*$	O*	H	H	$\frac{3}{4}O$	H*	—	O*	H	H	H	O*

5. Оксиди $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ і $Co^{2+}Co^{3+}_2O_4$ також мають нормальну структуру. Для Mn_3O_4 можна стверджувати: кисень створює слабе поле, внаслідок чого катйони матимуть конфігурації $Mn^{2+} - d^5 = t_{2g}^3 e_g^2$ (немає ЕСКП), $Mn^{3+} - d^4 = t_{2g}^3 e_g^1$ (ЕСКП = $-0,6\Delta_o$). Структура даної шпінельної сполуки нормальна [7, 9].

6. У $Co^{2+}Co^{3+}_2O_4$ електронна конфігурація Co^{3+} спин-спарена, що забезпечує її стабілізацію у сильному полі, тому йони Co^{3+} розташовуються в октаедричних порожнинах. Енергетичні відмінності для Co^{2+} , розташованого в тетраедричних і октаедричних порожнинах, незначні, тому шпінель має нормальну структуру.

7. Дані, що наведені в табл. 2, показують на відповідність між експериментальними даними про розташування катйонів у шпінелях і спрогнозованими даними з використанням теорії кристалічного поля. Ступінь кореляції досить високий, якщо врахувати те, що ЕСКП складає тільки приблизно 5-10% загальної енергії зв'язків системи. Проте, крім d-орбітальних розщеплень, існує багато інших чинників, які можуть впливати на загальну енергію і структуру сполук перехідних металів.

У табл. 2 позначено: Н – нормальна структура;

О – обернена структура; знак «—» означає відсутність експериментальних даних; * – тетрагональне спотворення (ефект Яна-Теллера); знак «×» означає неможливість теоретичного прогнозування.

Висновки

1. У дослідженні на основі теорії кристалічного поля приведено значення та приклади розрахунку енергії стабілізації кристалічним полем та енергії спорідненості до октаедричного оточення катйонів металів у шпінельних структурах.

2. Показано, що енергія спорідненості до октаедричного оточення є різницею між енергією стабілізації кристалічним полем (ЕСКП) для тетра- та октаедричних координацій.

3. Доведено, що катйони з високою ЕСКП переважно займають октаедричні позиції, тоді як катйони з низькою ЕСКП переважно займають тетраедричні позиції.

4. Доведено, що теорія кристалічного поля визначає спорідненість двовалентних катйонів ($Ni^{2+} > Cr^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}, Zn^{2+}$) і тривалентних катйонів ($Cr^{3+} > Mn^{3+} > Co^{3+} > V^{3+} > Ti^{3+} > Fe^{3+}$) до октаедричних позицій.

Література

1. R.G. Burns, Mineralogical applications of crystal field theory (Cambridge university press, 2005).
2. T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, U.L. Kush, Physics and Chemistry of Solid State, 16 (1), 145 (2015).
3. Т.Р. Татарчук, У.Л. Куш, Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Серія Хімія, Випуск XIX, 55 (2015).
4. Ю.Д. Третьяков, Неорганическая химия, т. 1 (Академия, Москва, 2004).
5. Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев, Введение в химию твердотельных материалов (Наука, Москва, 2006).
6. В.С. Урусов, Н.Н. Яремич, Кристаллохимия, ч. 1 (Издательство Московского университета, 2004).
7. Хьюи, Неорганическая химия. Строение вещества реакционная способность (Химия, Москва, 1987).
8. Л.М. Летюк, Г.И. Журавлев, Химия и технология ферритов (Химия, Ленинград, 1983).
9. Ю.А. Брусенцов, А.М. Минаев, Основы физики и технологии оксидных полупроводников (ТГТУ, Тамбов, 2002).
10. A. Wold, K. Dwight, Solid state chemistry: synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides (Springer Science+Business Media Dordrecht, 1993).
11. S. Bordacs, Varjas I, Magnetic Order Induced Crystal Symmetry Lowering in ACr_2O_4 Ferrimagnetic Spinel (Physical review letters, 2009).

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, в. о. завідувача кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Куш Уляна Любомирівна – студентка IV курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

УДК 548.736.4

А.О. Стецьків¹, В.В. Павлюк²

Дослідження тетравної сполуки $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$ методом монокристалу

¹Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

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

За допомогою методу монокристалу досліджено кристалічну структуру тетравної фази $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$ з структурним типом $CaBe_2Ge_2$, просторовою групою $P4/nmm$, символом Пірсона $tP10$ за допомогою дифрактометру XCALIBUR (MoK_{α} -випромінювання). Структуру визначено прямими методами з використанням комплексу програм SHELX-97. Уточнення кристалічної структури сполуки $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$ засвідчило, що вона є ізоструктурною до структурного типу $CaBe_2Ge_2$, де атоми Tm1 займають положення 2(c), а атоми Sn2 та Sn3 – положення 2(c) та 2(b) відповідно. У такій моделі структури кристалографічне положення 2(a) зайнято атомами Co4, а в положенні 2(c) знаходиться статистична суміш атомів Co5 і Li5. Виявлено, що у структурі даної сполуки атоми меншого розміру утворюють гофровану сітку із шести- та чотирьохчленних кілець, де атоми тулію центрують тільки шестичленні кільця, а міжатомні віддалі приймають допустимі для інтерметалідів значення.

Ключові слова: рідкісноземельні метали, інтерметалічні сполуки, синтез, X-проміньовий аналіз, кристалічна структура.

A.O. Stetskiy¹, V.V. Pavlyuk²

Single Crystal Study of the Quaternary Compound $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$

¹Ivano-Frankivsk National Medical University,
2, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

²Ivan Franko Lviv National University,
6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine

The crystal structure of the quaternary phase $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$ (space group $P4/nmm$, Pearson symbol $tP10$, $a=0,43086(6)$, $c=0,91228(18)$ nm) was investigated by means of a single crystal method using XCALIBUR (MoK_{α} -radiation) diffractometer. The structure determined by direct methods using complex programs SHELX-97. The results of calculation and refinement of the crystal structure of this compound shown, that it is isostructural to the structural type $CaBe_2Ge_2$, where Tm1 atoms occupying positions 2(c), and the atoms Sn2 and Sn3 – positions 2(c) and 2(b) respectively. In this model the crystallographic structure of rule 2(a) employed Co4 atoms, and in position 2 (c) is a statistical mixture of atoms Co5 and Li5. The coordination polyhedra thulium atoms in this structure – 22-pseudo-Frank-Kasper polyhedron. One of the Sn atom is enclosed in cuboctahedron, the second of the Sn atom is surrounded by nine neighboring atoms in the form tricapped trigonal prism. For the first characteristic of the Co atoms polyhedra are also cuboctahedron, while other statistically distributed atoms of Co and Li atoms are tricapped trigonal prism. An interatomic distance are taking permissible importance for intermetallic compounds.

Key words: rare-earth metals, intermetallic compounds, synthesis, X-ray analysis, the crystal structure.

Стаття постуила до редакції 19.05.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

Інтерметалічні сполуки, які мають у своєму складі рідкісноземельні первні, перехідні метали та р-первні IVA групи, викликають великий інтерес у дослідників через цілу низку їх корисних

властивостей: накопичувачі водню, металогідридні джерела струму, різноманітні магнітні матеріали тощо. Фазові рівноваги потрійної системи Tm-Co-Sn у повному концентраційному інтервалі досі не досліджені, вивчалися лише окремі сполуки. Згідно з літературними даними, у вищезгаданій систе-

мі знайдено 7 тернарних фаз із постійним складом [1-7].

У ході систематичного дослідження фазових рівноваг в системі Tm-Co-Li-Sn було виявлено існування тетравної фази із структурою типу $CaBe_2Ge_2$, яка характеризується тетрагональною сингонією [8]. Дана структура з просторовою групою $P4/nmm$ є досить поширеною серед структур потрійних силіцидів, германідів та станідів рідкісноземельних металів і літію.

Метою даної роботи було дослідження взаємодії компонентів у системі Tm-Co-Li-Sn та встановлення кристалографічних параметрів отриманої тетравної сполуки $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$.

I. Експериментальна частина

1.1. Матеріали. Стопи виготовляли методом тигельного синтезу, використовуючи метали наступної чистоти: тулій – 0,9999, літій – 0,999, кобальт – 0,999, олово – 0,9999 масових часток основного компоненту. Шматки чистих металів у стехіометричному співвідношенні $Tm_{20}Li_{14}Co_{26}Sn_{40}$ були спресовані в гранули, укладені в танталовий тигель і поміщені в піч з термпарою. Швидкість нагріву від кімнатної температури до 673 K складала 5 K за хвилину. За температури 673 K стоп був витриманий протягом 2 діб, а потім температура була збільшена з 673 до 1073 K протягом 10 годин. Потім стоп, що був відпалений за температури 673 K протягом 120 годин, повільно охолодили до кімнатної температури. Після топлення і процедури відпалу, загальна втрата ваги склала менше 2%.

1.2. Прилади та методи дослідження. Фазовий аналіз проводили, використовуючи дифрактометри URD-6 (CuK_{α} -випромінювання).

Монокристал пластинчастої форми відібрали із подрібненого зразку шляхом механічної фрагментації. Дослідження методами Лауе та Вейссенберга підтвердили належність його структури до тетрагональної сингонії. Масив X-проміньових дифракційних даних отримали за кімнатної температури на автоматичному монокристалічному дифрактометрі XCALIBUR (MoK_{α} -випромінювання, графітовий монохроматор, ω – метод сканування). Структуру визначили прямими методами в просторовій групі $P4/nmm$, з використанням комплексу програм SHELX-97 [9].

II. Результати та обговорення

Результати обчислення та уточнення кристалічної структури сполуки $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$ засвідчили, що вона є ізоструктурною до структурного типу $CaBe_2Ge_2$, де атоми Tm1 займають положення 2(c), а атоми Sn2 та Sn3 – положення 2(c) та 2(b) відповідно. В такій моделі структури криста-

лографічне положення 2(a) зайнято атомами Co4, а в положенні 2(c) знаходиться статистична суміш атомів Co5 і Li5.

Умови експерименту та результати уточнення структури дослідженої сполуки приведено у табл. 1.

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі досліджуваного інтерметаліду наведені в табл. 2.

Анізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі знайденого станіду приведені в табл. 3.

Таблиця 1

Характеристики експерименту і результати уточнення методом монокристалу

Емпірична формула	$TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$
Структурний тип	$CaBe_2Ge_2$
Молярна маса (г/моль)	531,15
Симетрія	Тетрагональна
Просторова група	$P4/nmm$
Символ Пірсона	tP10
Розміри кристалу (mm ³)	0,13×0,05×0,02
Температура, К	293(2)
Параметри чарунки:	
a, нм	0,43086(6)
b, нм	0,43086(6)
c, нм	0,91228(18)
V, нм ³	0,1755(6)
Z	2
Тип сканування	ω
Випромінювання (довжина хвилі, нм)	MoK_{α} ($\lambda = 0,071073$)
Межі θ при зйомці кристалу (...°)	4,47 – 27,48
Межі h k l	$-4 \leq h \leq 5, -5 \leq k \leq 6, -11 \leq l \leq 11$
Загальна кількість рефлексів	1110
Незалежні рефлекси	315 ($R_{int} = 0,033$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	263 ($R_{sigma} = 0,024$)
Чинник добротності, S	1,21
$R(F)$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0,0553
$wR_2(F^2)$	0,0662
Найбільша залишкова електронна густина	$6,73 \cdot 10^{-3}$ е/нм ³
Найменша залишкова електронна густина	$-4,31 \cdot 10^{-3}$ е/нм ³

Таблиця 2

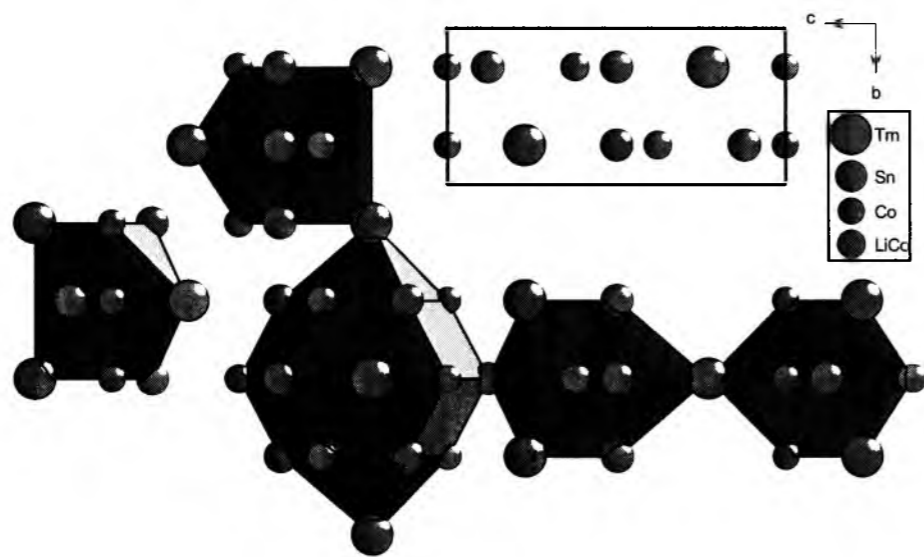
Атомні координати та параметри теплового коливання атомів для $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$

Атоми	ПСТ	x	y	z	$U_{iso}, 10^{-4} \text{ nm}^2$
Tm1	2c	1/4	1/4	0,22808(15)	0,0276(5)
Sn2	2c	3/4	3/4	0,1207(2)	0,0286(6)
Sn3	2b	1/4	3/4	1/2	0,0783(19)
Co4	2a	1/4	3/4	0	0,0296(10)
Co5	2c	1/4	1/4	0,6226(12)	0,028(4)
Li5	2c	1/4	1/4	0,6226(12)	0,028(4)

Таблиця 3

Анізотропні параметри теплового коливання атомів для $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$

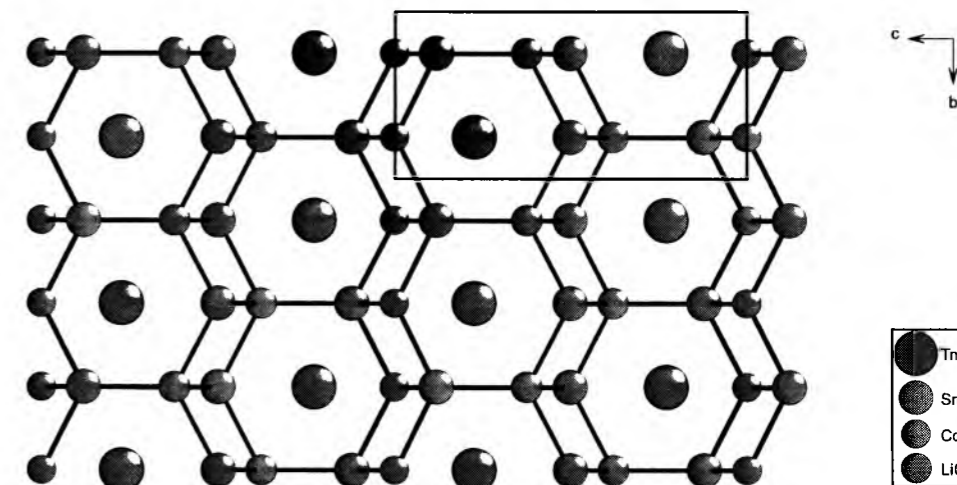
Атоми	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tm1	0,0323(6)	0,0323(6)	0,0181(7)	0	0	0
Sn2	0,0243(7)	0,0243(7)	0,0372(13)	0	0	0
Sn3	0,092(2)	0,092(2)	0,051(3)	0	0	0
Co4	0,0243(11)	0,0243(11)	0,040(3)	0	0	0
Co5	0,038(5)	0,038(5)	0,010(6)	0	0	0
Li5	0,038(5)	0,038(5)	0,010(6)	0	0	0

Рис. 1. Елементарна чарунка структури та координаційні многогранники атомів у структурі $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$.

Елементарна чарунка структури та координаційні многогранники атомів наведені на рис. 1. Число сусідніх атомів добре корелюється з розмірами центральних атомів. Оточення найбільшого з атомів Tm існує у формі 22-вершинника, який є псевдо-Франк-Касперівським многогранником. Один з атомів Sn укладений у деформований кубооктаєдр з КЧ = 12, другий атом Sn знаходиться в оточенні 9 атомів сусідів у формі тришпикової тригональної призми. Для першого з атомів Co характерним многогранником також є кубоокта-

єдр, в той же час статистична суміш з інших атомів Co та Li є тришпиковою тригональною призмою з КЧ = 9. Атоми меншого розміру утворюють гофровану сітку із шести- та чотирихочленних кілець, де атоми тулю центрують тільки шестичленні кільця (рис. 2).

Міжатомні віддалі (табл. 4) приймають допустимі для інтерметалідів значення і несуттєво відрізняються від сум атомних радіусів, що свідчить про наявність ковалентної складової у зв'язку.

Рис. 2. Сітка атомів меншого розміру у структурі $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$.

Таблиця 4

Основні міжатомні віддалі в структурі $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$

Атоми	$\delta, \text{ nm}$
Tm1 Co4	0,29936(4)
Tm1 Sn2	0,31798(6)
Tm1 Sn3	0,32872(4)
Tm1 Co5	0,33382(3)
Sn2 Li5	0,23417(5)
Sn2 Co5	0,23417(5)
Sn2 Co4	0,24194(3)
Sn2 Tm1	0,31798(6)
Sn3 Li5	0,24273(3)
Sn3 Co5	0,24273(3)
Sn3 Sn3	0,30466(3)
Co4 Sn2	0,24194(3)
Co4 Tm1	0,29936(4)
Co5 Sn2	0,23417(5)
Co5 Sn3	0,24273(3)

Висновки

1. Методом монокристалу визначено кристалічну структуру тетравної сполуки $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$, яка належить до структурного типу $CaBe_2Ge_2$ (параметри чарунки $a=0,43086(6)$, $c=0,91228(18)$, nm).

2. Виявлено, що атоми меншого розміру утворюють гофровану сітку із шести- та чотирихочленних кілець, де атоми тулю центрують тільки шестичленні кільця.

3. Виявлено, що атоми Tm існують у вигляді 22-вершинника, який є псевдо-Франк-Касперівським многогранником. Один з атомів Sn знаходиться у вигляді деформованого кубооктаєдру, другий атом Sn існує у формі тришпикової тригональної призми. Для першого атома Co характерним многогранником є кубооктаєдр, для статистичної суміші з інших атомів Co та Li – тришпикова тригональна призма.

4. Встановлено, що для сполуки $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$ характерним є металічний тип зв'язку з незначною наявністю ковалентної складової.

Література

1. M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques, J. Less-Common Met., 160, 197 (1990).
2. Y. Mudryk, P. Manfrinetti, V. Smetana, J. Liu, M. Fornasini, J. Alloys Compd., 557, 252 (2013).
3. F. Canepa, S. Cirafici, M.L. Fornasini, F. Merlo, A. Palenzona, M. Pani, J. Alloys Compd., 297, 109 (2000).
4. R. Pottgen, J. Alloys Compd., 224, 14 (1995).
5. О.Э. Корецкая, Л.А. Мыхайлив, В.А. Садов, Р.В. Сколоздр, Вестник Львов. ун-та. Серія хім., 29, 34 (1988).
6. Р.В. Сколоздр, О.Э. Корецкая, Укр. физ. журнал, 29, 877 (1982).
7. A.E. Dwight, P.P. Vaishnava, C.W. Kimball, J.L. Matykievicz, J. Less-Common Met., 119, 319 (1986).
8. B. Eisenmann, N. May, W. Müller, H. Schäfer, Z. Naturforsch., 27, 1155 (1972).
9. G.M. Sheldrick, SHELXL-97. Program for crystal structure refinement (University of Göttingen, Germany, 1997).

Стецьків Андрій Остапович – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії фармацевтичного факультету.

Павлюк Володимир Васильович – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 54.056

Х.В. Буждиган, С.А. Курта

Виділення ароматних речовин з кави методом відгонки з водяною парою

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

Описано методику та результати дослідження методів виділення та аналізу ароматних речовин з кави різних сортів шляхом перегонки з водяною парою та з етиловим спиртом різної концентрації. Приведені параметри та устаткування технологічного процесу виділення кавових ароматів із спеціально підготовлених обсмажених, подрібнених та екстрагованих і перегнаних з водяною парою сортів кави Арабіка та Робуста.

Ключові слова: кави, зерна, обсмажування, подрібнення, екстракція, водяна пара, ароматичні речовини, аналіз, рН, показник заломлення, оптична густина, сухий залишок.

Kh.V. Buzhdyhan, S.A. Kurta

Selection of Odorous Substances from Coffee Using the Method of Distillation with Water Vapor

Yasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

Research on the selection and analysis of odorous substances from natural products, such as different varieties of coffee was described. There was described also the method of selection and analysis of odorous substances by distillation with water vapor. Parameters and equipment of process distillation with water vapor are given here for selection of coffee fragrances from specially prepared roasted, ground and extracted varieties of coffee, such as Arabica and Robusta.

Key words: coffee, corn, roasting, grinding, extraction, water vapor, odorous substances, analysis, pH, refractive index, absorbance (optical density), dry residue.

Стаття поступила до редакції 15.02.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

1. Кава – це унікальна суміш органічних речовин, які надають їй специфічний смак та аромат. Ці компоненти напою починають проявлятися саме в момент екстракції ароматичних і смакових компонентів, розчинених у суміші кавового порошку і води. Найцікавішим є те, що для їх повної екстракції необхідний різний час. Смакові компоненти суміші кави і води вимагають більшого часу екстракції, ніж ароматичні.

2. Дослідники, зазвичай, аналізують аромати, що виділяються під час обсмажування кавових зерен та їх приготування методом газової хроматографії в поєднанні з ольфактометриєю (це вимірю-

вання гостроти запаху за допомогою спеціального приладу – ольфактометра). Мас-спектрометрія часто застосовується для визначення хімічного складу кожного аромату. Молекули таких хімічних речовин, як етилбутаноат і етилгліколят, відповідають за неприсмний запах незрілих зерен, а молекули метилізоборнеолу і трихлороанізола надають характерний землистий, хімічний запах робусті.

3. Ароматні речовини – це органічні сполуки з характерним запахом, які використовуються як ароматні компоненти у виготовленні парфумерних та косметичних виробів, мила, синтетичних миючих засобів, харчових та інших продуктів. Відомо близько 50 чистих основних запахів, з яких, шляхом різних їх комбінацій, утворюються всі інші

запахи. Першу спробу класифікації всіх запахів зробив ще Аристотель у IV столітті до н.д., який розділив їх на 6 основних: солодкі, кислі, гострі, терпкі, сочні та смердючі.

4. Сьогодні часто використовується класифікація запахів, запропонована голландським отоларингологом Х. Цваардемакером у 1895 році, за якою всі запахи складені у групи у 9 класів:

I. *Ефірні запахи* – запахи фруктових есенцій, які використовуються у парфумерії: яблучна, грушева і т. ін., а також бджолиний віск і ефіри.

II. *Ароматичні запахи* – запах камфори, гірко-го мигдалю, лимону.

III. *Бальзамічні запахи* – запах квітів (жасмин, конвалія та ін.), ванілін та ін.

IV. *Амбро-мускусні запахи* – запах мускусу, амбри. Сюди ж відносяться запахи багатьох тварин і деяких грибів.

V. *Часникові запахи* – запах іхтіолу, вулканізованої гуми, смердючої смоли, хлору, бромиду йоду та ін.

VI. *Запахи пригорілого* – запах підсмаженої кави, тютюновий дим, піридин, бензол, фенол, нафталін.

VII. *Каприлові запахи* – запах сиру, поту, згріклого жиру, котячої сечі.

VIII. *Огидні запахи* – запахи деяких наркотичних речовин, одержаних з пасльонових рослин (запах блекоти); до цієї ж групи запахів відносяться запахи клопів.

IX. *Нудотний запах* – трупний запах, запах калу тощо.

З наведеного вище переліку запахів видно, що запахи можуть бути рослинного, тваринного і мінерального походження. Джерелом запахів є тіла тверді, рідкі та газові. Ефірні масла (головним джерелом яких є рослини) мають, зазвичай, присмний запах і характеризуються великою леткістю.

5. У 1916 р. була створена класифікаційна система запахів у вигляді призми, яка отримала назву «Призма запахів» Хеннінга (рис. 1). Вона визначає 6 основних видів запахів: ароматні, ефірні, пряні, смолисті, палені і гнилі – по одному в кожній вершині трикутної призми (1-6), а в точках, які лежать на ребрах, гранях і в середині призми – запахи, які складаються, відповідно, із двох (наприклад, 1-2 – квітково-фруктовий), трьох, чотирьох або шістьох основних запахів.

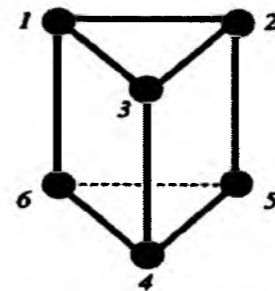


Рис. 1. «Призма запахів»: 1-6 – базові запахи: 1 – квітковий; 2 – фруктовий; 3 – гнилий; 4 – горілий; 5 – смолистый; 6 – пряний.

Правда, поки жодна з існуючих класифікацій запахів так і не отримала загального визнання [1-2].

6. На початку минулого століття німецький хімік Ердманн, дистиллюючи смажену каву з перегрітою парою, виділив сильноароматну олію. Цій олії він дав назву «кафеоль». Ердманн знайшов у смаженій каві всього 0,0557% кафеолу. Цю цифру Ердманна ввів у московську наукову літературу Ф.В. Церевітінов, і протягом тривалого часу вона переходила з однієї книги в іншу. Насправді, як тепер встановлено, кафеолу у смаженій каві може бути до 1,5%.

Проте кафеоль – не одна індивідуальна речовина, а складна суміш. Ердманн розпізнав трохи більше десяти сполук, у числі яких опинилися: оцтова кислота, метиловий спирт, ацетальдегід, метилмеркаптан, фурфурілмеркаптан тощо.

Мета роботи полягає в науковому пошуку методів екстракції, відгонки та вивченні властивостей ароматних сполук з кави різних сортів та різного способу їх підготовки: обсмажування, подрібнення та відгонки.

I. Експериментальна частина

1. Методи виділення ароматних речовин з природних субстратів.

Існує кілька різних способів виділення ароматних речовин. Деякі з них застосовуються ще з незапам'ятних часів, інші більш сучасні і набагато продуктивніші. Перевага має віддаватися певним особливим способам, так як ефірні олії вельми «чутливі» і легко випаровуються. При необережному і неправильному поводженні їх якість помітно погіршується, тому ретельне дотримання технології є необхідною умовою отримання ефірних олій. Найбільш часто сьогодні застосовується перегонка, однак і інші способи не втратили свого значення, так як для певних видів рослин вони підходять більшою мірою, ніж перегонка. Отже, найголовнішими методами виділення ароматних речовин або отримання ефірних олій є: перегонка; пресування; отримання живиці і смоли; анфлераж (мацерація); екстракція розчинниками (або скрапленними газами).

Перегонка – найбільш поширений спосіб отримання ефірної олії. Як правило, застосовують перегонку з водяною парою. Перегонка з водяною парою – найстародавніший і досі один з найбільш розповсюджених способів одержання ефірних олій. Використовують у всіх випадках, коли сировина містить порівняно багато ефірної олії і коли температура перегонки (близько 373 К) не впливає на якість ефірної олії. За законом Дальтона, загальний тиск суміші парів дорівнює сумі парціальних тисків компонентів. У результаті тиск пари суміші досягає атмосферного тиску ще до кипіння води.

У більшості випадків для відгонки ефірних олій використовується гостра пара, яка подається

Таблиця 1

Результати відгонки водяною парою ароматних речовин з кави

Аналітичні показники		Дистильована вода	Арабіка	Арабіка + Робуста (США)	Зелена кави (Колумбія)	Кава сорту LAVAZZA
Сухий залишок, С	г	0,0004	0,0021	0,003	0,0012	0,006
	%	0,00404	0,02135	0,03386	0,012122	0,0607
Показник заломлення, n		1,333	1,3328	1,3329	1,333	1,3327
Оптична густина, світлопропускання T, %		100	100	94	>100	90
Водневий показник, рН		6,97	3,40	3,83	3,43	3,65

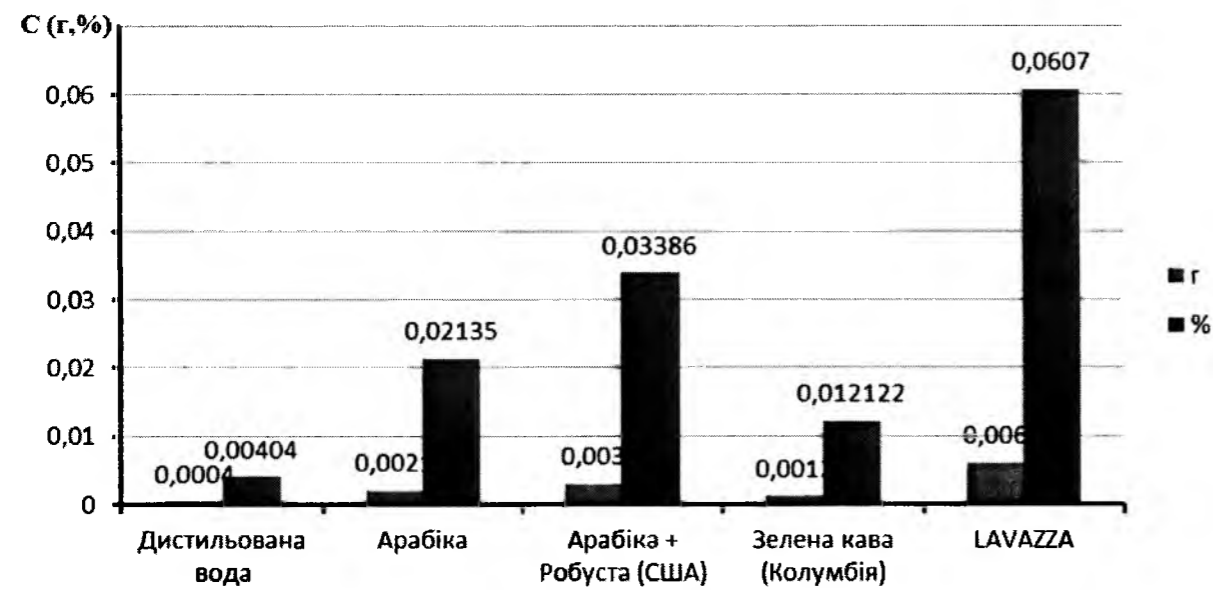


Рис. 4. Сухий залишок речовин (С г, %) який отримано під час висушування шляхом відгону з водяною парою для різних сортів кави.

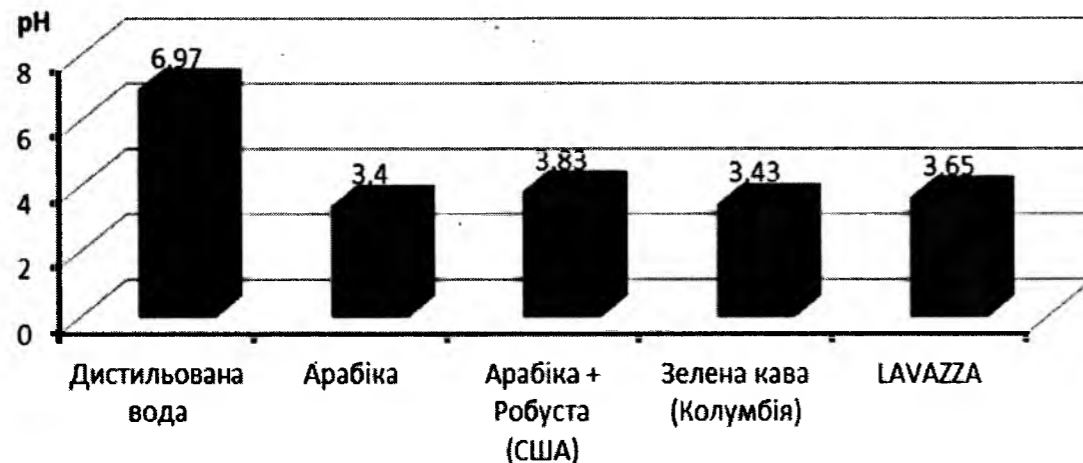


Рис. 5. Водневий показник (рН) отриманих дистилатів кави у воді.

Таблиця 2

Результати відгонки пахучих речовин з кави парами етилового спирту

Показник	Дистильована вода		Водний дистилат		Спиртовий дистилат (66% спирту)	Спиртовий дистилат (92% спирту)		Спирт етиловий (94%)
	Г	%	Г	%		Г	%	
рН	5,15	5,175	3,24	3,335	5,03	5,03	5,025	6,96
	5,2		3,43			5,02		
N	1,333		1,332	1,1125	1,3645	1,361	1,361	1,364
			1,333			1,361		
T, %	100		99,5	99,75	100	99	99,5	99,5
			100			100		
Сухий залишок	Г	0,001	0,007	0,0012	0,0046	0,0032	0,0055	0,001
		0,0004		0,008		0,008		
	%	0,01	0,07	0,012	0,0464	0,0368	0,07	0,013
		0,004		0,0808		0,102		

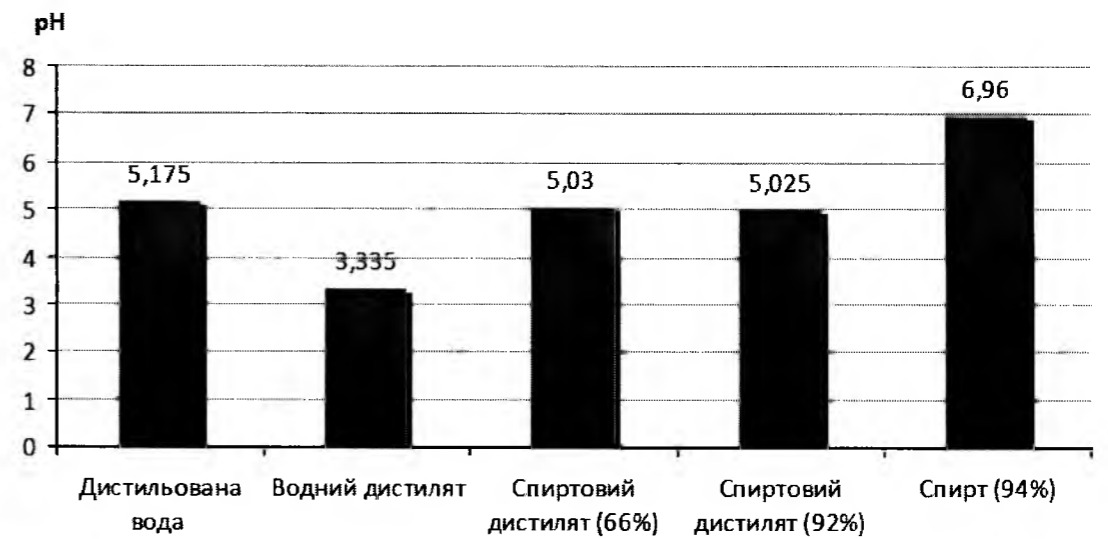


Рис. 6. Водневий показник (рН) екстрактів кави з різним вмістом етилового спирту.



Рис. 7. Показник заломлення світла (n) досліджуваних рідин, екстрактів кави з етиловим спиртом.

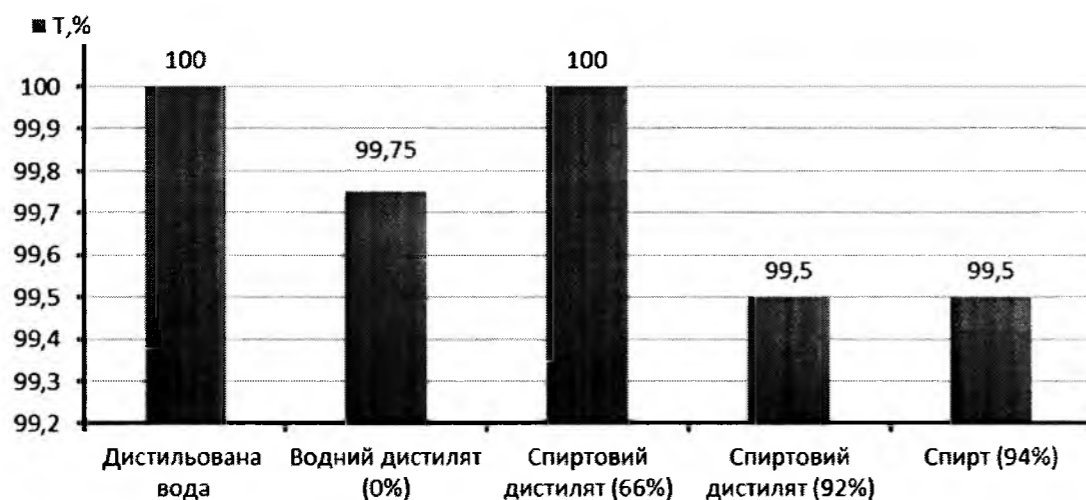


Рис. 8. Світлопропускання T, % дистилатів кави з різною концентрацією етилового спирту.

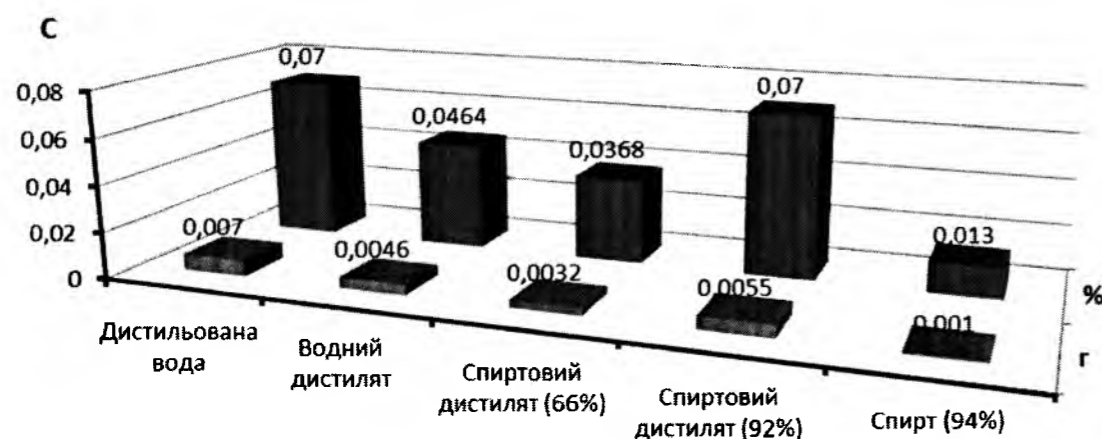


Рис. 9. Сухий залишок (C г, %) висушених дистилатів кави з різною концентрацією етилового спирту.

У ході аналізу було виявлено, що присутність у відгоні ароматних речовин майже незмінно величину показника заломлення світла (табл. 1). У зразках дистилатів був вимірний один з фотоколориметричних показників, а саме світлопропускання T (%). Вимірювання проводилися за довжини хвилі 540 нм. Результати вимірювань зведені у табл. 1. За цими результатами можна зробити висновки про збільшення присутності ароматних речовин у зразках дистилатів з кав у ряду Арабіка, Робуста (США) та LAVAZZA.

4. Додатково було проведено дослідження відгонки кавових ароматів з використанням (замість води) етилового спирту різної концентрації, результати яких представлені в табл. 2 та на рис. 6-9.

Як видно з експериментальних даних, представлених у табл. 2 і на рис. 6, використання добавок етилового спирту (спиртових розчинів) до води збільшує значення водневого показника екстрактів до нейтральних значень, що відрізняє їх від кислих водних екстрактів кави (табл. 1, рис. 5).

У той же час показник заломлення водно-спиртових екстрактів кави наближаються до значення показника заломлення для етилового спирту (рис. 7).

Оптична густина, або світлопропускання T, досліджуваних рідин – екстрактів кави – з етиловим спиртом (рис. 8) зменшується, що доводить більш ефективну екстракцію ароматичних речовин з кави за участю етилового спирту, що додатково підтверджується збільшенням залишку сухих речовин в екстрактах кави етиловим спиртом (рис. 9).

Висновки

1. Проведено літературно-патентний огляд за властивостями та способами приготування кави різних сортів.

2. Розроблено методику відгонки ароматних речовин кавових зерен розмеленої кави з водяною парою та етиловим спиртом.

3. Показано, що різні сорти кави мають різні властивості екстрактів за величиною водневого показника, оптичної густини, показника заломлення світла та сухого залишку після висушування екстрактів.

4. Використання етилового спирту в суміші з водою привело до збільшення ефективності екстрагування та збільшення кількості екстрагованих ароматних речовин з кави у 2-3 рази в порівнянні з чистою водою.

Література

1. С.А. Войткевич, Зв'язок між структурою запаших речовин і їх запахом, Журнал Всесоюзного хімічного товариства ім. Д.І. Менделєєва, 14 (2), 196 (1969).
2. С.М. Самсонов, Как воспринимаются запахи, Наука і життя, 4, 12 (1988).
3. М. Ворд, 100 рецептов приготовления кофе (пер. с англ.) (Крон-пресс, Москва, 1995).
4. А.Т. Солдатенков, Основы органической химии душистых веществ для прикладной эстетики и ароматерапии (Академкнига, Москва, 2006).
5. Сайт <http://barista.by/stati/vse-o-kofe/107-slozhnost-kofe-chast-2-laboratoriya-kofe>.
6. Сайт <http://barista.by/stati/vse-o-kofe/107-slozhnost-kofe-chast-1-laboratoriya-kofe>.

Буєдиган Христина Василівна – студентка IV курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Курта Сергій Андрійович – доктор технічних наук, доцент, академік Академії технологічних наук України, професор кафедри органічної та аналітичної хімії.

КОЛОЇДНА ХІМІЯ

УДК 621.762.222+677.4:66.08.4+678.046.76+678.6+678.7

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис

Математичний опис процесів диспергування вуглецевих волокнистих матеріалів та полімерних композицій за хемо-механо-активаційною технологією

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

Приведений математичний опис процесу диспергування і змішування вуглецевих волокон та порошків термостійких полімерів (політетрафторетилену та ароматичного поліаміду) при надвисоких швидкостях до утворення їх суміші з об'ємним розподіленням розмірів частинок за законом Вейбулла або гамма-законом. Показано, що міцність під час розтягу, відносно подовження при розриві та питома ударна в'язкість зразків композиту на основі політетрафторетилену залежать від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла та гамма-розподілу вуглецевих волокон за довжинами та технології отримання композиції. Приведені результати кореляційного аналізу зв'язку міцності під час розтягу, відносно подовження під час розриву, питомої ударної в'язкості та параметрами об'ємного (масового) розподілу Вейбулла і гамма-розподілу. Приведена статистична оцінка фізико-механічних властивостей 15 партій (по 20 зразків кожної партії) полімерних композитів на основі політетрафторетилену та одно-, дво- та трикомпонентного наповнювача.

Ключові слова: композити, політетрафторетилен, вуглецеві волокна, параметри розподілу, розподіл Вейбулла, гамма-розподіл, міцність під час розтягу, відносно подовження під час розриву, питома ударна в'язкість.

H.O. Sirenko, L.M. Soltys

The Mathematical Description of the Processes of Dispersion of Carbon Fiber Materials and Polymer Compositions by Chemo-Mechano-Activation Technology

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

The basis of chemical and mechanical and activation technology are shredding and mixing carbon fibers and thermo stable polymers at top speeds up to formation of compound of powders with according to Weibull's law and gamma law. Tensile strength, breaking elongation and specific impact viscosity for composite on the base of the polytetrafluoroethylene are shown to be depended on parameters distribution for long of the carbon fibers and technology receiving of the composite. The results of correlation analysis connection strength during stretching, elongation at break, impact strength and specific parameters of volume (mass) of the Weibull distribution and gamma distribution have been shown. Statistical evaluation of physical and mechanical properties of 15 parties (20 samples of each batch) of polymer composites based on polytetrafluoroethylene and one-, two- and three-component filler.

Key words: composite, polytetrafluoroethylene, carbon fiber, parameters distribution, Weibull's distribution, gamma distribution, tensile strength, breaking elongation, specific impact viscosity.

Стаття поступила до редакції 23.06.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

Вуглецеві волокна (ВВ), і загалом вуглецеві волокнисті матеріали (ВВМ), які застосовують для наповнення антифрикційних полімерів за хемо-механо-активаційною технологією [1, 2], мають велику радіальну і осьову гетерогенність і дуже чутливі до різного роду поверхневих і об'ємних дефектів. Відносна подовженість вуглецевих волокон при розриві знаходиться в межах 0,3-3,5 %, при цьому меншим температурам термообробки відповідає більша подовженість.

Крихкість таких матеріалів приводить до варіації або розкиданості властивостей за елементами об'єму та за зразками внаслідок випадкових локальних збурювальних напруг і випадкового розподілу неоднорідностей по поверхні та в об'ємі волокон [3]. Це позначається на високих значеннях коефіцієнта варіації механічних показників у жмуті, площі поперечного перерізу і по довжині волокон [4, 6-8]. Так, міцність ВВ типу НМ і НТ різних марок коливається в межах від 2,25±0,12 до 3,05±0,35 ГПа [4]. Коливання механічних властивостей різних марок ВВ, які визначаються за однією методикою, знаходяться в межах від 1,56±0,64 до 3,24±0,94 ГПа для міцності, від 204±53 до 585±140 ГПа для модуля пружності, від 0,36±0,12 до 1,4±0,2% для відносного подовження при розриві і від 21,9±4,19 до 62,1±23,9 мкм² для площі поперечного перерізу [5]. Коефіцієнти варіації міцності однієї партії ВВ знаходяться в межах 12-53 %, модуля пружності – 8-30 %, відносного подовження при розриві – 41-39 %, площі поперечного перерізу – 9-40 % [4, 6-8].

Міцність і модуль пружності ВВ залежать від довжини і площі поперечного перерізу [7]. При збільшенні довжини ВВ від 5 до 50 мм міцність зменшується на 33 %, від 5 до 100 мкм – на 50 % [9]. При зміні площі поперечного перерізу ВВ від 15-20 до 150-200 мкм² міцність зменшується від 4,5-4,9 до 0,6 ГПа, а модуль пружності – від 480 до 100 ГПа [7].

Ця гетерогенність ВВ пов'язана з неоднорідністю і технологією отримання вихідних органічних волокон і додатково збільшується під час їх термообробки. Властивості ВВ багато в чому залежать від коливання параметрів технологічного процесу і відрізняються для різних партій однієї марки як за середнім показником, так і за дисперсією [4]. Розподіл міцності ВВ за елементами об'єму, в жмуті і між партіями підпорядковується ймовірному закону Вейбулла [4], а для окремих волокон – нормальному закону [6, 9, 10]. Розподіл модуля пружності ВВ підпорядковується нормальному або Вейбулла законам [6].

Оцінка щільності ймовірностей розподілу вуглецевих волокон за довжинами карбоволокниту на основі епоксидної смоли +55 % стрічки ВВМ ЛУ-2 після випробувань мікропластика на розтягування та карботекстоліту на основі епоксидної смоли

+60 % вуглецевої тканини УУТ-2 після тертя показала, що розподіли волокон за довжинами при руйнації розривом та зношуванням близькі і підпорядковуються ймовірному числовому розподілу Вейбулла або гамма-закону [11].

Мета даного дослідження: провести математичний опис процесу диспергування вуглецевих волокнистих матеріалів у вільній дисперсії та композиції з порошками полімерів у дробарках з високими та надвисокими числами обертів робочих органів та пошуків зв'язків фізико-механічних властивостей полімерних композитів з параметрами теоретичних ймовірнісних розподілів Вейбулла та гамма-розподілу за довжинами диспергованих вуглецевих волокон.

I. Теоретична частина

1.1. Математичний опис процесів дроблення вуглецевих волокнистих матеріалів.

Згідно з [12], можна прийняти процеси зміни довжин вуглецевих волокон l_i у часі t під час диспергування у дробарці ланцюжковими марковськими [13]. Рішення зводиться до знаходження ймовірного закону розподілу волокон-частинок за розмірами під час дроблення.

Для вивчення марковських процесів [13] дроблення вуглецевих волокон використано рівняння типу Фоккера-Планка [12] для випадку, коли макросистема може бути описана тільки однією спостерегаючою величиною.

Під час дроблення вуглецевих волокнистих матеріалів різних текстильних форм (ВВМ), в яких вуглецеві волокна (ВВ) є крихкими, при досягненні критичної довжини $l=l_{кр}$ функція розподілу під час диспергування ВВ набуває вигляду [12]:

$$\frac{\partial f(l,t)}{\partial t} = \frac{\Delta E}{c\Delta t} \cdot \frac{\partial \left[\left(\frac{l^2 - l_{кр}^2}{l} \right) f(l,t) \right]}{\partial l} + \frac{b\partial^2 f(l,t)}{\partial l^2}, \quad (1)$$

де b – параметр, який характеризує інтенсивність випадкової сили під час дроблення;
 c – стала, що залежить від міцності волокна;
 ΔE – питома енергія диспергування ВВ для зміни середнього розміру волокна на величину Δl .

Прийнявши граничні умови $f(l,0)=f_0(t)$; $f(l,t) \rightarrow 0$ при $l \rightarrow \infty$, після перетворень [12], будемо мати загальне рішення функції розподілу в ході марковського процесу (1) у вигляді (що співпадає з [12]):

$$f(l,t) = l^m \exp \left(- \frac{\Delta E l^2}{2c\Delta t b} \right) \sum_{i=0}^{\infty} c_i L_i^{\frac{m-1}{2}} \times \exp \left(- \frac{2\Delta E_i t}{c\Delta t} \right), \quad (2)$$

цільні лінії): $\sigma_{\text{вк}}$ збільшується від 14 до 24 МПа із зростанням α від 60 до 180 мкм за $\delta = 1,3-2,5$. Із збільшенням значень $\sigma_{\text{вк}}$ від 24 до 30 МПа залежність $\sigma_{\text{вк}}=f(\delta, \alpha)$ стає двопараметричною (від розмірного α та безрозмірного δ) розподілу Вейбулла також зростає.

13. Залежність міцності під час розтягу зразків від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами ВВ (рис. 6 б) має інший характер. Під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, в процесі змішування (за другою технологією) залежність $\sigma_{\text{вк}}=f(\delta, \alpha)$ є двопараметричною (розмірного α та безрозмірного δ) об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (крисковані лінії) при $\alpha=159-460$ мкм і $\delta = 1,3-2,5$; із зростанням α і δ міцність зразків під час розтягу незначно зростає від 20 до 26 МПа. Під час зростання α від 100 до 159 мкм $\sigma_{\text{вк}}$ теж зростає від 14 до 20 МПа за $\delta = 1,3-2,5$, тобто залежність є майже однопараметричною.

14. Під час введення довгих вуглецевих волокон дисперсної фази на змішування (за першою технологією), міцність під час розтягу зразків залежить від двох параметрів (розмірного α та безрозмірного δ) об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (суцільні лінії): із зростанням α від 100 до 460 мкм і δ від 1,3 до 2,5 $\sigma_{\text{вк}}$ теж зростає від 15 до 30 МПа.

15. Як видно з рис. 6 в, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких вуглецевих волокон дисперсної фази, які мають гамма-розподіл за довжинами, в процесі змішування (за другою технологією) міцність під час розтягу зразків залежить від двох параметрів об'ємного (масового) гамма-розподілу волокон за довжинами (крисковані лінії): $\sigma_{\text{вк}}$ зменшується від 28 до 16 МПа із зростанням розмірного параметру λ від $0,5 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ та із зменшенням безрозмірного θ від 6,5 до 0,5.

16. Під час введення довгих вуглецевих волокон дисперсної фази в дисперсійне середовище ПТФЕ, в процесі змішування (за першою технологією) значення міцності під час розтягу зразків залежать також від двох параметрів об'ємного (масового) гамма-розподілу (суцільні лінії): $\sigma_{\text{вк}}$ зменшується від 30 до 15 МПа із зростанням λ від $0,5 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ та із зменшенням θ від 6,5 до 0,5.

17. На рис. 7 зображено залежність відносно подовження під час розриву (ϵ_k) зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ+20% вуглецевих волокон УТМ-8 від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 впродовж 3-30 хв. (суцільні лінії) та після 5 хв. змішування в МРП-1 полімерної композиції з попередньо подрібненими в МРП-1 вуглецевими волокнами впродовж 3-30 хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини відносного подовження під час розриву зразків у %.

на протязі 3-30 хв. (друга технологія, крисковані лінії). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини відносного подовження під час розриву зразків у %.

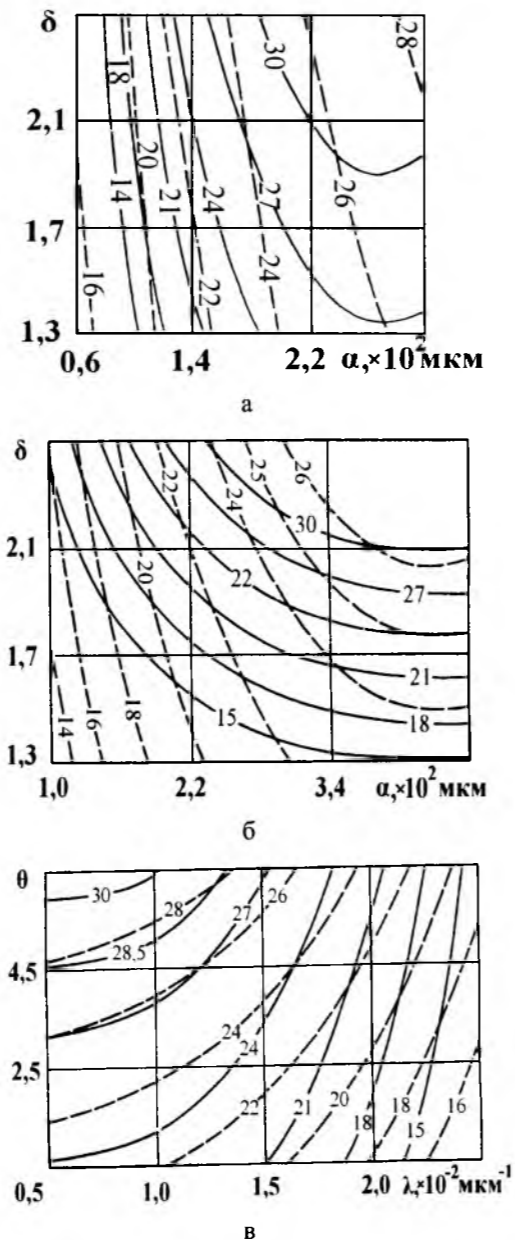


Рис. 6. Залежність міцності під час розтягу зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ+20% вуглецевих волокон УТМ-8 від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 впродовж 3-30 хв. (суцільні лінії) та після 5 хв. змішування в МРП-1 полімерної композиції з попередньо подрібненими в МРП-1 вуглецевими волокнами впродовж 3-30 хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини відносного подовження під час розтягу в МПа.

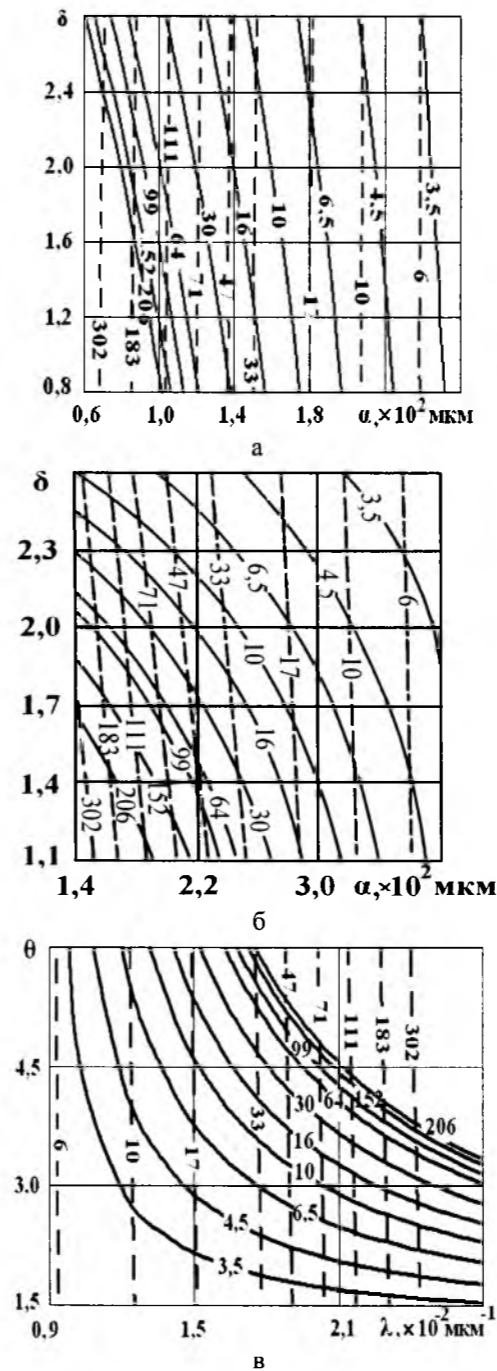


Рис. 7. Залежність відносного подовження під час розриву зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ + 20% ВВ УТМ-8 від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 на протязі 3-30 хв. (суцільні лінії) та після 5 хв. змішування в МРП-1 полімерної композиції, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 вуглецеві волокна на протязі 3-30 хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини відносного подовження під час розриву зразків у %.

18. Аналіз результатів рис. 7 показує, що, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, в процесі змішування (за другою технологією) відносно подовження під час розриву зразків (рис. 7 а) залежить лише від одного (розмірного) параметру α числового розподілу Вейбулла за довжинами (крисковані лінії), і різко зменшується від 302 до 6% із зростанням α від 60 до 260 мкм за $\delta = 0,8-2,8$.

19. Під час введення довгих волокон дисперсної фази на змішування (за першою технологією), відносно подовження під час розриву більшою мірою теж залежить лише від одного розмірного параметру α числового розподілу Вейбулла (суцільні лінії) і також різко зменшується від 206 до 3,5% із зростанням α від 60 до 248 мкм за $\delta = 0,8-2,8$. Можна зробити висновок, що наповнений 20% ВВ ПТФЕ за показником ϵ_k наближається до ненаповненого ПТФЕ.

20. Як видно з рис. 7 б, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, в процесі змішування (за другою технологією) відносно подовження під час розриву залежить тільки від одного (розмірного) параметру α об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (крисковані лінії), і різко зменшується від 302 до 6% із зростанням α від 140 до 360 мкм за $\delta = 1,1-2,6$.

21. Під час введення довгих волокон дисперсної фази на змішування (за першою технологією), відносно подовження під час розриву залежить від двох параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (суцільні лінії): із зростанням α від 140 до 380 мкм і δ – від 1,1 до 2,6 ϵ_k зменшується від 206 до 3,5%.

22. Як видно з рис. 7 в, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, які мають гамма-розподіл за довжинами, в процесі змішування (за другою технологією), відносно подовження під час розриву залежить лише від одного розмірного параметру λ об'ємного (масового) гамма-розподілу (крисковані лінії), і різко зростає від 6 до 302% із зростанням λ від $0,9 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ за $\theta = 1,5-5,0$.

23. Під час введення довгих волокон дисперсної фази в дисперсійне середовище ПТФЕ, в процесі змішування (за першою технологією) значення ϵ_k залежать від обох параметрів об'ємного (масового) гамма-розподілу (суцільні лінії): при зростанні λ від $1,0 \cdot 10^{-2}$ до $2,7 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ і θ від 1,5 до 5,0 ϵ_k значно зростає від 3,5 до 206%.

24. У табл. 3 приведені результати статистичної оцінки властивостей (міцності під час розтягу σ_v , та густини ρ) зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ та дисперсних фаз на основі вуглецевих волокон та порошків неорганічних речовин такого складу (табл. 2):

а) композит з однокомпонентною дисперсною фазою:

1) флубон-15(15): 85 % ПТФЕ + 15 % КВ за 1123 К (УТМ-8);

16. Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук, Композиційні полімерні матеріали, 25 (1), 49 (2003).
17. Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Шийчук, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (3), 601 (2007).
18. Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Фізика і хімія твердого тіла, 9 (4), 909 (2008).
19. Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Шийчук, Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія, VI, 36 (2008).
20. Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Математичні методи в хімії і біології, 1 (1), 165 (2013).
21. Г. Корн, Т. Корн, Справочник по математике для научных работников и инженеров (Наука, Москва, 1978).
22. В.М. Сигорский, Математический аппарат инженера (Техніка, Київ, 1977).
23. Математическая энциклопедия (Сов. энциклопедия, Москва, 1977).
24. Дж. Бендат, А. Пирсол, Измерение и анализ случайных процессов (Мир, Москва, 1977).
25. П. Мюллер, П. Нойман, Р. Шторм, Таблицы по математической статистике (Финансы и статистика, Москва, 1982).
26. М.Н. Степнов, Статистическая обработка результатов механических испытаний (Машиностроение, Москва, 1972).
27. А.А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы (Химия, Москва, 1984).
28. С. Симамура, Углеродные волокна (Мир, Москва, 1987).
29. В.Э. Вайнштейн, Г.И. Трояновская, Сухие смазки и самосмазывающиеся материалы (Машиностроение, Москва, 1968).
30. Е.Р. Брейтуэйт, Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия (Химия, Москва, 1967).
31. В.С. Гилязетдинова, Н.Д. Семенова, В.А. Филимонов и др., Сб. трудов «Конструкционные материалы на основе графита», 4, 21 (1969).
32. В.И. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко, А.с. 1604862, МКИ C23C18/38; C23C18/54, Заявка № 4465219, Заяв. 16.05.88., Опубл. 7.11.90., Бюл. № 41, с. 132.
33. Г.О. Сіренко, М.Б. Квич, В.І. Кириченко, Фізика і хімія твердого тіла, 7 (3), 544 (2006).
34. Д.Д. Чегодаев, З.К. Наумова, Ц.С. Дунаевская, Фторопласты (Госнаучтехиздат хим. л-ры, Ленинград, 1960).
35. Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская, Фторопласты (Химия, Ленинград, 1978).
36. В.В. Коршак, Термостойкие полимеры (Наука, Москва, 1969).
37. Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов, В.К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамиды (Химия, Москва, 1975).
38. С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров, Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии (Высшая школа, Москва, 1978).
39. D.V. Brandon, I.S.A. Journal, 7 (6), (1959).

Сіренко Геннадій Олександрович – заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Солтис Любов Михайлівна – кандидат хімічних наук, член-кореспондент Академії технологічних наук України, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ПОВЕРХНІ

УДК 544.723.21

С.І. Трофименко, Н.В. Сич, М.М. Циба, О.І. Піддубна, О.М. Пузіт Вуглецеві адсорбенти з кукурудзяних качанів, що одержані мікрохвильовим активуванням фосфорною кислотою

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАНУ,
вул. Генерала Наумова, 13, м. Київ, 03164, Україна*

За допомогою мікрохвильового опромінювання хімічна активація кукурудзяних качанів, з використанням фосфорної кислоти, приводить до ступінчастого розвитку поруватої структури з порогом потужності близько 30 Вт·хв/(г·мл). Максимальна площа поверхні за методом БЕТ (1140-1250 м²/г) досягається протягом короткого проміжку часу (10 хв.) мікрохвильової обробки з енергією навантаження 47 Вт·хв/(г·мл).

Ключові слова: активоване вугілля, кукурудзяні качани, мікрохвильове активування, коефіцієнт просочення.

S.I. Trofymenko, N.V. Sych, M.M. Tsyba, O.I. Piddubna, O.M. Puziy Carbon Adsorbents from Corncobs Obtained by Microwave Activation of Phosphoric Acid

*Institute for Sorption and Problem of Endoecology NASU,
13, General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

Microwave-assisted chemical activation of corncob using phosphoric acid gives rise to stepwise development of porous structure with threshold at about 30 W·min/(g·mL). Maximum BET surface area (1140-1250 m²/g) is achieved for short time (10 min) of microwave treatment with energy load 47 W·min/(g·mL).

Key words: activated carbon, corn cobs, microwave activation, coefficient of impregnation.

Стаття поступила до редакції 23.03.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

Останнім часом все більш зростає інтерес до виробництва дешевих та ефективних адсорбентів із поновлюваної сировини, головним чином, відходів сільськогосподарства [1-4]. Користь від переробки харчових та сільськогосподарських відходів цілком очевидна. По-перше, завдяки використанню такої сировини можна замінювати дорогі сировинні матеріали, наприклад, синтетичні смоли або викопне вугілля, на дешеві та швидко відновлювальні.

Традиційний спосіб, що включає нагрів вуглецевої сировини, є одним із найбільш поширених для приготування активованого вугілля. При традиційному нагріванні енергія у формі тепла, що ге-

нерується тепловим джерелом, передається шляхом конвекції, теплопровідності та випромінювання.

Як альтернативне джерело енергії під час отримання активованого вугілля широке розповсюдження набуває спосіб мікрохвильового нагрівання [5-8]. У мікрохвильовому полі матеріали отримують енергію на молекулярному рівні через дипольну ротацію (обертальний рух молекул) та йонну провідність. Енергія при цьому розсіюється у вигляді тепла. Мікрохвильовий нагрів є внутрішнім і водночас об'ємним, що забезпечує переваги однорідного розподілу температури, швидкого підйому температури і, таким чином, збереження енергії.

Метою даної роботи є встановлення залежності характеристик поруватої структури та хімії поверхні отримуваних сорбційних матеріалів від

рівня потужності мікрохвильового випромінювання, коефіцієнта просочення та тривалості активації в мікрохвильовому полі.

I. Експериментальна частина

Кукурудзяні качани подрібнювали і висіювали фракцію з розміром 1,0-3,0 мм. 5 г подрібненої сировини просочували 25 мл розчином фосфорної кислоти з концентрацією відрегульованою для отримання бажаного коефіцієнта просочення (0, 0,86 та 1,72). Мікрохвильову обробку проводили в побутовій мікрохвильовій печі Zelmer 29Z023 з максимальною потужністю 800 Вт, частотою випромінювання 2,45 ГГц. Потужність мікрохвильової енергії у камері печі регулювали часткою від максимальної потужності. Для оцінки кількості поглинутої зразком енергії вважали, що мікрохвильове випромінювання певної потужності протягом певного часу поглинається тільки водним розчином певного об'єму і розподіляється по всій масі зразка. Таким чином, мікрохвильове навантаження розраховували у Вт·хв./г(мл). Після мікрохвильової обробки залишок фосфорної кислоти ретельно вимивали гарячою водою в екстракторі Сокслета до нейтрального значення рН промивної води.

II. Результати та обговорення

1. Активоване вугілля отримували шляхом мікрохвильового активування кукурудзяних качанів, просочених різними кількостями фосфорної кислоти. Вихід вугілля з кукурудзяних качанів під час мікрохвильової обробки без додавання фосфорної кислоти був вищий, ніж з фосфорною кислотою (рис. 1). При високих значеннях мікрохвильового навантаження (95-120 Вт·хв./г(мл)) вихід вугілля становив біля 50%, що є близьким до виходу при традиційній карбонізації.

При додаванні фосфорної кислоти вихід вугілля був менший, ніж без кислоти, і практично не за-

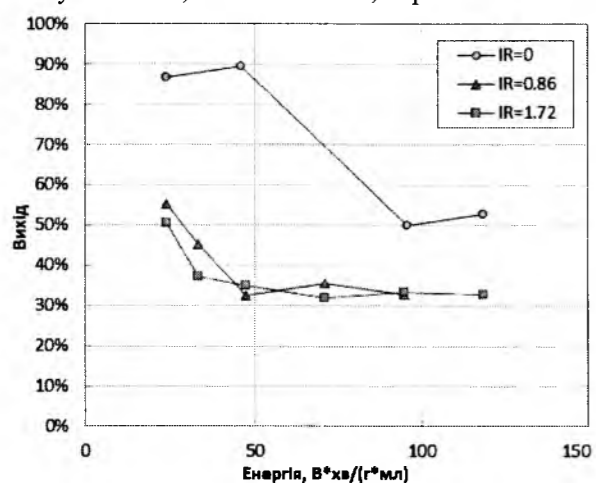


Рис. 1. Вихід вугілля, отриманого з кукурудзяних качанів у залежності від мікрохвильового навантаження та кількості фосфорної кислоти.

лежав від коефіцієнта просочення. При зростанні мікрохвильового навантаження з 20 до 45 Вт·хв./г(мл) вихід вугілля, активованого фосфорною кислотою, зменшився з 50-55% до 32-35% і залишався майже незмінним при більших значеннях мікрохвильового навантаження. Таке зменшення виходу свідчить про те, що основні хімічні перетворення відбуваються у обмеженому діапазоні мікрохвильового навантаження.

2. Порувату структуру вуглецевих адсорбентів з кукурудзяних качанів досліджували на основі ізотерм адсорбції азоту (рис. 2 та рис. 3). Ізотерми адсорбції азоту вуглецевими адсорбентами одержаними мікрохвильовим активуванням фосфорною кислотою можна віднести до змішаного типу (I+IV) класифікації ІЮПАК [9]. На початковій ділянці ізотерм при низьких відносних тисках відбувається різке зростання адсорбції азоту, що є

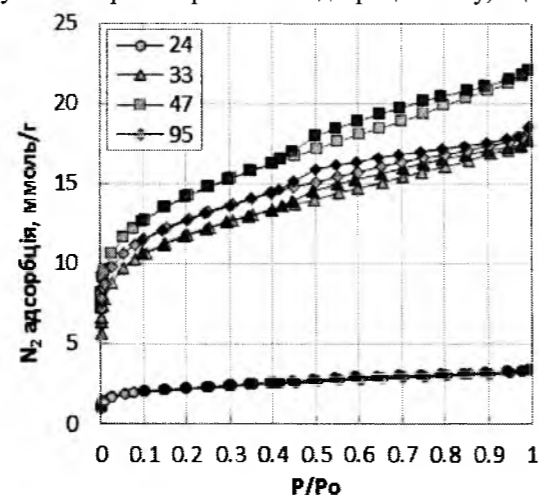


Рис. 2. Ізотерми адсорбції азоту за 77 К на вуглецевих адсорбентах, одержаних активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою з коефіцієнтом просочення 0,86 при різних значеннях мікрохвильового навантаження (вказані на рис.).

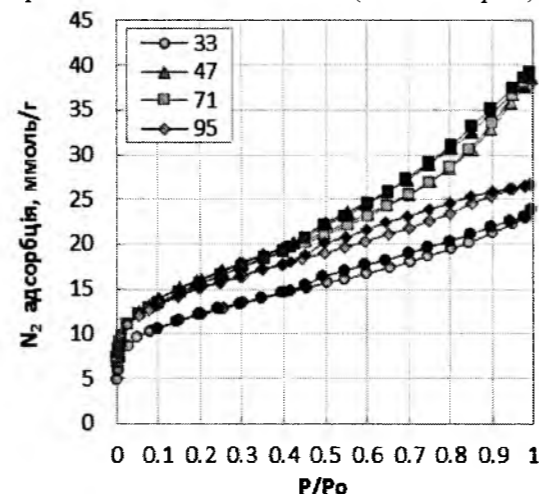


Рис. 3. Ізотерми адсорбції азоту за 77 К на вуглецевих адсорбентах, одержаних активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою з коефіцієнтом просочення 1,72 при різних значеннях мікрохвильового навантаження (вказані на рис.).

Таблиця 1
Параметри поруватої структури вуглецевих адсорбентів, одержаних активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою за допомогою мікрохвильового випромінювання

Коефіцієнт просочення	Енергія, Вт·хв./г(мл)	Питома поверхня, м ² /г	V _{tot} , см ³ /г	V _{міс} , см ³ /г	V _{міс} , %	V _{міс} , см ³ /г	V _{міс} , %
0	24	1,8	0,010	0	0%	0,010	100%
0	46	1,4	0,003	0	0%	0,003	100%
0	96	3,4	0,016	0	0%	0,016	100%
0	118	5,2	0,015	0	0%	0,015	100%
0,86	24	176,7	0,12	0,05	39%	0,07	61%
0,86	33	952,6	0,61	0,26	42%	0,36	58%
0,86	47	1142	0,76	0,30	40%	0,46	60%
0,86	95	1030	0,64	0,28	43%	0,36	57%
1,72	33	961,6	0,83	0,22	26%	0,61	74%
1,72	47	1253	1,34	0,25	19%	1,09	81%
1,72	71	1221	1,36	0,24	18%	1,12	82%
1,72	95	1193	0,92	0,27	30%	0,65	70%
CC-P400-1		2071	1,13	0,55	49%	0,58	51%

характерним для адсорбції у мікропорах. При середніх та високих відносних тисках спостерігається постійне зростання поглинання азоту, що свідчить про розвинену мезопорувату структуру.

Адсорбція азоту зростає при збільшенні мікрохвильового навантаження до 47 Вт·хв./г(мл) та дещо зменшується при більших навантаженнях (рис. 2 та рис. 3). Це свідчить про існування оптимальної дози мікрохвильового навантаження для досягнення максимально розвинутої поруватої структури.

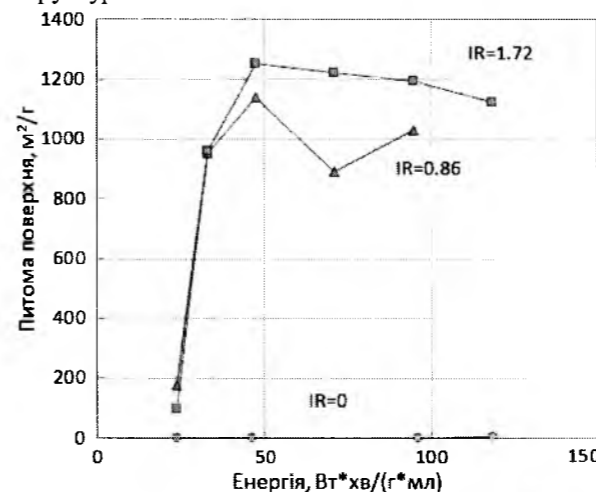


Рис. 4. Залежність питомої поверхні вуглецевих адсорбентів з кукурудзяних качанів від мікрохвильового випромінювання при різних коефіцієнтах просочення фосфорною кислотою.

Параметри поруватої структури вуглецевих адсорбентів, одержаних активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою за допомогою мікрохвильового опромінювання, наведені у табл. 1. Використання мікрохвильової енергії без додавання фосфорної кислоти виявилось недостатнім для розвинення поруватої структури вугілля навіть при високому рівні мікрохвильового навантаження 120 Вт·хв./г(мл) (табл. 1, рис. 4).

3. Порувата структура вугілля, отриманого без додавання фосфорної кислоти, зовсім не є розвинутою – питома площа поверхні становить тільки 1-5 м²/г. При додаванні фосфорної кислоти до кукурудзяних качанів порувата структура вугілля розвивається поетапно зі зростанням мікрохвильового навантаження (рис. 4). Поріг мікрохвильового впливу на розвиток поруватості, вище якого спостерігається розвиток поруватості, становить близько 30 Вт·хв./г(мл) для всіх експериментів з фосфорною кислотою. Максимальна питома поверхня досягається при 47 Вт·хв./г(мл) з невеликим зниженням при більш високих значеннях мікрохвильового навантаження. При підвищенні коефіцієнта просочення з 0,86 до 1,72 збільшується площа питомої поверхні приблизно на 100-150 м²/г. Максимальна питома поверхня досягається протягом 10 хв. під час мікрохвильової обробки з потужністю 74% від максимальної. У той час як площа питомої поверхні активованого вугілля під час мікрохвильового опромінювання (1140-1250 м²/г), менше, ніж для вугілля одержаного

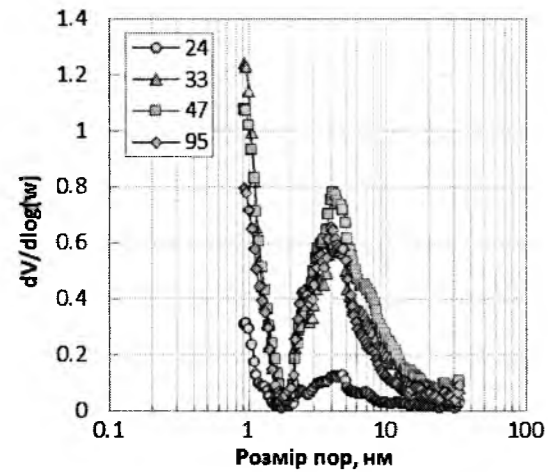


Рис. 5. Розподіл об'єму пор за розмірами у вуглецевих адсорбентах, одержаних активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою з коефіцієнтом просочення 0,86 при різних значеннях мікрохвильового навантаження (вказані на рис.).

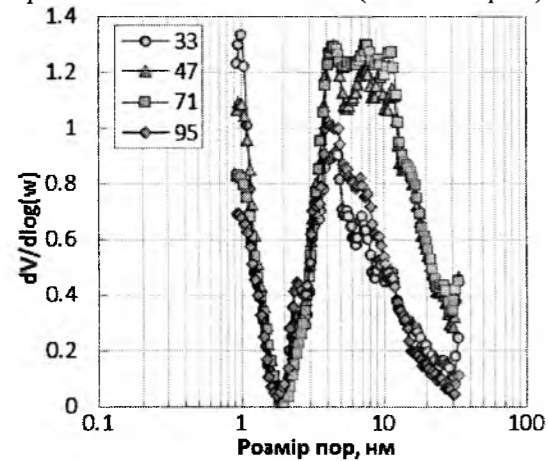


Рис. 6. Розподіл об'єму пор за розмірами у вуглецевих адсорбентах, одержаних активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою з коефіцієнтом просочення 1,72 при різних значеннях мікрохвильового навантаження (вказані на рис.).

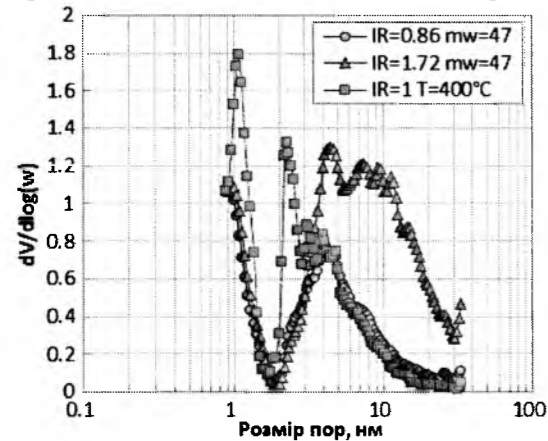


Рис. 7. Порівняння розподілу об'єму пор за розмірами у вуглецевих адсорбентах, одержаних активуванням фосфорною кислотою кукурудзяних качанів при традиційному нагріванні та за допомогою мікрохвильового опромінення.

ного традиційним нагріванням ($2070 \text{ м}^2/\text{г}$ [10]), проте, активування за допомогою мікрохвильової енергії відбувається набагато швидше і тому витрати енергії менші, ніж під час термічної карбонізації.

4. Розподіл об'єму пор за розмірами для вуглецевих адсорбентів, одержаних активуванням фосфорною кислотою за допомогою мікрохвильового опромінення, наведені на рис. 5 та рис. 6. Порувата структура активованого вугілля під час мікрохвильового опромінювання складається з мікропор (0,9-1,1 нм) і мезопор з розміром близько 4 нм (рис. 5). Збільшення коефіцієнту просочення від 0,86 до 1,72 приводить до розвитку додаткових великих мезопор з розміром 5-11 нм (рис. 5 та рис. 6).

Порувата структура вугілля, одержаного звичайним активуванням фосфорною кислотою кукурудзяних качанів, відрізняється тим, що основний розмір мезопор становить 2,3 нм (рис. 7).

5. Хімію поверхні активованого вугілля досліджували методом потенціометричного титрування. Ізотерми сорбції протонів вуглецевими адсорбентами, одержаними мікрохвильовим активуванням кукурудзяних качанів, наведені на рис. 8. Вугілля, одержане без додавання фосфорної кислоти, має основну поверхню з точкою нульового заряду 9,2 та невеликою кількістю поверхневих груп кислотного характеру $0,33 \text{ ммоль/г}$. Очевидно, що мікрохвильова обробка без додавання фосфорної кислоти не спроможна створити кисневовмісні поверхневі групи кислотного характеру на одержаному вугіллі. Усі зразки вугілля одержані мікрохвильовим активуванням фосфорною кислотою кукурудзяних качанів мають поверхню з кислотою реакцією та з точкою нульового заряду 3-5.

З ізотерм сорбції протонів вуглецевими адсорбентами, які одержані з кукурудзяних качанів активуванням фосфорною кислотою з коефіцієнтом просочення 1,72, при різних значеннях мікрохвильового навантаження (рис. 9) видно, що точка нульового заряду при мікрохвильових навантаженнях 33; 47; 71 та 95 зміщується в більш кислу ділянку.

Висновки

1. У результаті проведених досліджень встановлена ефективність використання мікрохвильового випромінювання в процесі активації сировини із лігноцелюлозної сировини.

2. Хімічна активація кукурудзяних качанів з використанням фосфорної кислоти призводить до ступінчастого розвитку поруваної структури з порогом потужності близько $30 \text{ Вт}\cdot\text{хв.}/(\text{г}\cdot\text{мл})$.

3. Виявлено, що максимальна площа поверхні за методом БЕТ ($1140\text{-}1250 \text{ м}^2/\text{г}$) досягається протягом короткого проміжку часу (10 хв.) мікрохвильової обробки з енергією навантаження $47 \text{ Вт}\cdot\text{хв.}/(\text{г}\cdot\text{мл})$.

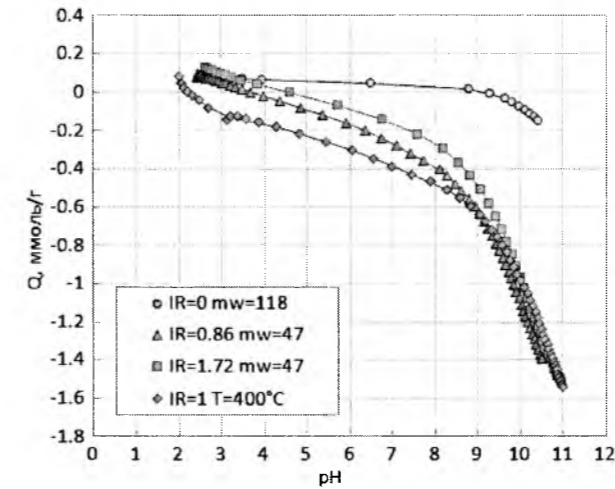


Рис. 8. Ізотерми сорбції протонів вуглецевими адсорбентами, одержаними мікрохвильовим активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою.

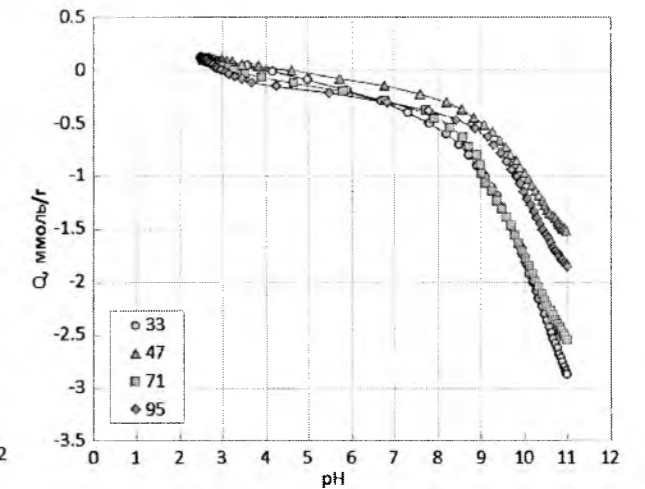


Рис. 9. Ізотерми сорбції протонів вуглецевими адсорбентами, одержаними активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою з коефіцієнтом просочення 1,72 при різних значеннях мікрохвильового навантаження (вказані на рис.).

Література

1. A.A. Koutinas, R. Wang, C. Webb, *Industrial Crops and Products*, 20, 75 (2004).
2. K. Kadirvelu, C. Namasivayam, *Advances in Environmental Research*, 7, 471 (2003).
3. P. Galiatsatou, M. Metaxas, D. Arapoglou, *Waste Management*, 22, 803 (2002).
4. O. Ioannidou, A. Zabaniotou, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1966 (2007).
5. E. Yagmur, *J. Porous Mater.*, 19, 995 (2012).
6. R. Hesas, Wan Mohd Ashri Wan Daud, J.N. Sahu, Arash Arami-Niya, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 1 (2013).
7. Qing-Song Liu, Tong Zheng, Peng Wang, Liang Guo, *Industrial Crops and Products*, 31, 233 (2010).
8. T. Aktar, I.I.G. Inal, E. Yagmur, N. Sych, V.V. Strelko, Z. Aktas, *Symposium on the Characterisation of Porous Solids – COPS9*, 5-8 June 2011, Dresden/Germany, B-41.
9. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Appl. Chem.*, 51, 603 (1985).
10. N.V. Sych, S.I. Trofymenko, O.I. Poddubnaya et al., *Applied Surface Science*, 261, 75 (2012).

Трофименко Світлана Іванівна – молодший науковий співробітник.

Сич Наталія Володимирівна – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник.

Циба Микола Миколайович – науковий співробітник.

Піддубна Ольга Іванівна – молодший науковий співробітник.

Пузій Олександр Михайлович – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу.

УДК 544.72.02

О.А. Дударко

Сучасний поступ у синтезі каталізаторів із сульфурпохідними у поверхневому шарі

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуїка НАНУ,
вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03164, Україна

Метою даного дослідження було систематизувати знання про мезопоруваті матеріали на основі силіцій (IV) оксиду (кремнеземи) як носії функціонального, каталітично-активного шару. На даному етапі є багато груп дослідників, які працюють над розробкою каталізаторів для тонкого органічного синтезу. Основні вимоги, які висуваються до такого класу матеріалів, це не тільки їх ефективність, механічна, гідролітична та термічна стійкість, а й здатність до повторного використання і екологічна безпека. Гібридні матеріали на основі кремнезему, які отримуються золь-гель чи темплатним методами, практично повністю задовольняють всі згадані потреби. Значна кількість досліджень за даною проблемою свідчать про актуальність тематики та про їх перспективність. Грунтовний аналіз наявних літературних джерел інформації за останні роки дає можливість для розвитку та вдосконалення методик синтезу ефективних та дешевих сорбентів.

Ключові слова: каталізатор, сульфоновна кислота, СБА-15 (Санта-Барбара-15), темплатний метод.

О.А. Dudarko

Trends in the Synthesis of Catalysts with Sulfonic Acid Derivatives in the Surface Layer

Chuiko Institute of Surface Chemistry NASU,
17, General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

The aim of this study is to systematize the information about mesoporous silica as a carrier of functional, catalytically active layer. At this stage, there are many research groups working on the development of catalysts for fine chemicals. The main requirements that apply to this class of materials is not only their performance, mechanical, hydrolytic and thermal stability, but also their ability to be reused and environmental safety. Hybrid materials based on silica, obtained by sol-gel or template methods almost completely satisfy all these needs. A large number of studies in this area indicate the relevance of these subjects and their prospects. Thorough analysis of the recent available literature allows predicting the development and improvement of methods of synthesis of the efficient and cheap sorbents.

Key words: catalyst, sulfonic acid, SBA-15, template method.

Стаття постуила до редакції 25.04.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Останнім часом особливе значення має промислове виробництво продуктів тонкого органічного синтезу за допомогою «зелених» та інших ресурсозберігаючих технологій. З цієї точки зору гетерогенний каталіз є одним з найбільш перспективних процесів, які можуть замінити традиційні хімічні технології, що завдають значної шкоди навколишньому середовищу.

Періодичні мезопоруваті органокремнеземи, що синтезовані на основі $(R'O)_3Si-R-Si(R'O)_3$ у присутності темплату, привертають увагу багатьох вчених, тому що в жорсткий неорганічний каркас силіцій (IV) оксиду можуть бути вбудовані органічні функціональні групи, тобто можна варіювати

і темплат, задаючи певний розмір пор і структурні параметри та алкоксисилани, моделюючи природу функціонального шару, в залежності від поставлених завдань [1-7]. Крім того, можна або вводити різні добавки, які посилять дію функціональних груп, або одночасно вбудовувати кілька типів функціональних груп [6, 8].

Періодична поверхнева структура мезопоруватих кремнеземів (МПК) – це велика перевага, щоби реалізувати структуровану орієнтацію гостьових молекул, вбудованих у порах, і в результаті – до збільшення селективності і активності у процесах каталізу [5].

Найбільш широко використані методики зміни поверхні та отримання неорганічно-органічних гібридних матеріалів мезопоруватих кремнеземів – (i) це прямий синтез або співконденсація та (ii) двостадійне постсинтетичне модифікування. Перший метод оснований на співконденсації прекурсорів силосану і органосиланів в одну стадію [9-13]. Однак, головні недоліки цього методу – це втрата структурної впорядкованості у порівнянні з чистим СБА-15, необхідність вибирати відповідні алкоксисилани, щоби уникнути фазового поділу і розриву зв'язку Si-C.

Крім того, використання низькотемпературних процесів, наприклад, екстракції розчинника, щоби зберегти органічні функціональні групи на поверхні мезопористого кремнезему, індукує зменшення гідротермальної стабільності отриманих матеріалів. Співконденсація, в загальному, вимагає також використання значних кількостей органічних розчинників і, таким чином, процес може стати економічно та екологічно невигідним.

З іншого боку, введення органічної складової методом постсинтезу складається з модифікації внутрішньої поверхні мезопористого кремнезему з подальшою взаємодією вільних силанольних груп з органосиланами [14].

Моделювання має деякі переваги: (i) – обробка йде для вже упорядкованих структур; (ii) – велика різноманітність функціональних груп, які можуть бути вбудовані в залежності від використання, і в цьому сенсі, літературні джерела інформації демонструють широкий спектр органомодифікованих мезоструктурованих матеріалів з декількома функціональними групами [15-17]; (iii) – отримані матеріали показують високу гідротермальну стабільність. Ці два шляхи призводять до різного розподілу функціональних груп [18] і до різної їхньої доступності та реактивності [19].

Існує три способи функціоналізації кремнеземів з сульфуркислотними похідними, це постсинтетичне щеплення, прямий синтез або співконденсація, і метод окиснення in situ (рис. 1).

У першому методі, органосилани $RSi(OR')_3$, силізани $HN(SiR_3)_2$ і/або хлорсилани $ClSiR_3$ реагують з вільними силанольними групами кремнезему. У процесі ж спільної конденсації, тетраалкоксисилан (TEOC) реагує з триалкоксисиланами $RSi(OR')_3$ [20]. Такі варіанти модифікування сульфурвмісними групами матеріалів можливі не тільки для ксерогелів, але і для мезопоруватих упорядкованих матеріалів.

Метод прямого сульфурювання алкільних або арильних груп, закріплених на підкладці, не є надто поширеним [21-25]. Раніше [8] повідомлялося про безпосереднє сульфурювання феноленових груп на стінках пор бензол-МПК і можливості його використання як твердого кислотного каталізатора. Сульфур-кислотні групи були розташовані на шарах гідрофобного бензолу в бензол-МПК. Інший спосіб синтезу сульфур-бензол-МПК полягає у придданні пропіл-сульфур-кислотної групи $(-C_3H_6SO_3H)$, до поверхні гідрофільного кремнезему.

Принципова відмінність в отриманні сульфурвмісних матеріалів з меркаптопохідних складається у порядку окиснення меркаптогруп: окиснювач вводиться у реакційну суміш на стадії формування структури, або на стадії введення – закріплення – модифікування, коли групи окиснюються безпосередньо на матриці.

У більшості випадків, кислотні сульфур-групи вводяться неселективним окисненням меркаптопропільних груп на кремнеземі [9, 21, 26-45]. Окиснення проводиться або воднем пероксидом [9, 26, 31, 32, 37-40, 43, 44, 46, 47], або концентрованою нітратною кислотою [42, 48, 49], або іншими способами (Cr (VI) відновлення-сорбція) [50].

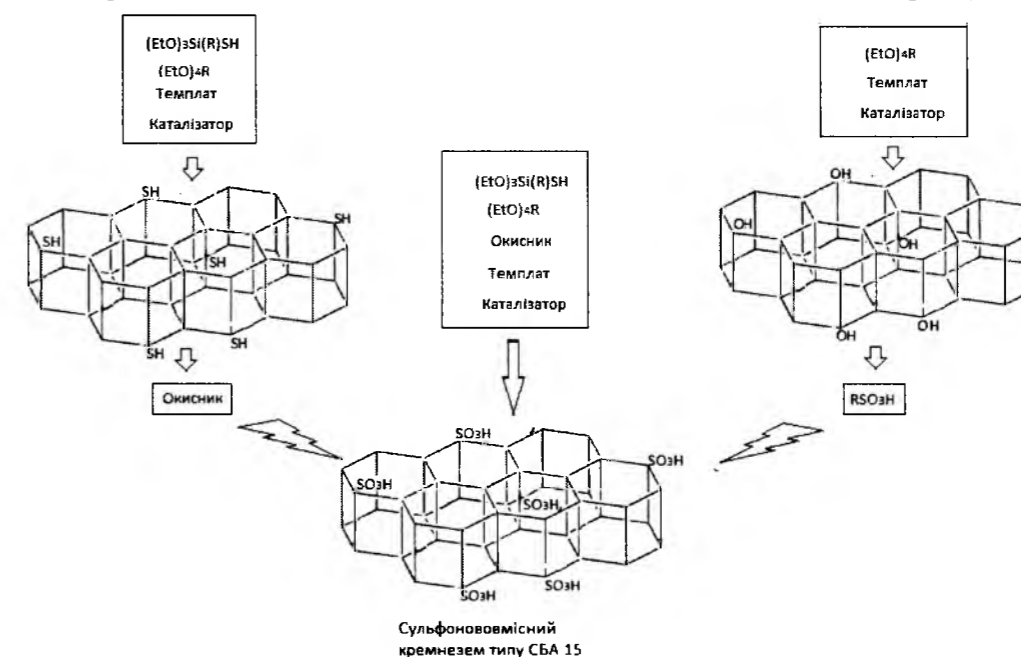


Рис. 1. Схема різних варіантів синтезу сульфурвмісного кремнезему.

18. H.M. Lim, A. Stein, Chem. Mater., 11, 3285 (1999).
19. H.H.P. Yiu, P.A. Wright, N.P. Botting, J. Mol. Catal. B: Enzym., 15, 81 (2001).
20. P. Gholamzadeh, G.M. Ziarania, et al, J. of Mol. Catal. A: Chemical, 391, 208 (2014).
21. B. Ra'c, A. Molnar, P. Forgo, et al, J. Mol. Catal. A: Chem., 244, 46 (2006).
22. R. Van Grieken, J.A. Melero, G. Morales, Appl. Catal. A: Chem., 289, 143 (2005).
23. J. P'erez-Pariente, I. Diaz, F. Mohino, E. Sastre, Appl. Catal. A: Gen., 254, 173 (2003).
24. I. D'iaz, F. Mohino, T. Blasco et al, Microp. & Mesop. Mat., 80, 33 (2005).
25. I.S. Amiin, X. Liang, Z. Tu, et al, ACS Appl. Mater. Interf., 5 (22), 11535 (2013).
26. D. Das, J. Lee, S. Cheng, J. of Catal., 223, 152 (2004).
27. I.K. Mbaraka, B.H. Shanks, J. Catal., 244, 78 (2006).
28. X. Wang, C.-C. Chen, S.-Y. Chen et al, Appl. Catal. A: Gen., 281, 47 (2005).
29. H. Veisi, A. Sedrpoushan, A.R. Faraji, et al, RSC Adv., 5, 68523 (2015).
30. L.M. Yang, Y.J. Wang, G.S. Luo, Y.Y. Dai, Microp. & Mesop. Mat., 81, 107 (2005).
31. J. Liu, Q. Yang, M.P. Kapoor et al, J. Phys. Chem. B, 109, 12250 (2005).
32. S. Hamoudi, S. Royer, S. Kaliaguine, Microp. & Mesop. Mat., 71, 17 (2004).
33. I.K. Mbaraka, D.R. Radu, V.S.-Y. Lin, B.H. Shanks, J. Catal., 219, 329 (2003).
34. G.M. Ziarani, A. Badii, M. Azizi, P. Zarabadi, Iran. J. Chem. Chem. Eng., 30, 59 (2011).
35. F. Guenneau, M. Nader, P. Salame et al, Catal. Today, 113, 126 (2006).
36. V. Semmer-Herl'edan, S. Dakhlaoui, et al, Stud. Surf. Sci. Catal., 154, 1519 (2004).
37. B.O. Dalla Costa, M.S. Legnoverde, C. Lago, et al, Microp. & Mesop. Mat., 230, 66 (2016).
38. K. Wilson, A.F. Lee, D.J. Macquarrie, J.H. Clark, Appl. Catal. A: Gen., 228, 127 (2002).
39. M.Z. Ghodsi, A. Faezeh, L. Negar; B. Alireza, Iran. J. Chem., 35 (1), 17 (2016).
40. I. Diaz, C. Marrquez-Alvarez, F. Mohino et al, J. Catal., 193, 283 (2000).
41. J.G.C. Shen, R.G. Herman, K. Klier, J. Phys. Chem. B, 106, 9975 (2002).
42. M.H. Lim, C.F. Blanford, A. Stein, Chem. Mater., 10, 467 (1998).
43. C. D'iaz, F. Marquez-Alvarez, J. Mohino, et al, J. Catal., 193, 283 (2000).
44. M. Boveri, J. Ag'undez, I. D'iaz et al, Coll. Czech. Chem. Comm., 68, 1914 (2003).
45. V. Dufaud, M.E. Davis, J. Am. Chem. Soc., 125, 9403 (2003).
46. D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen et al., Chem. Mater., 12, 2448 (2000).
47. L. Saikia, D. Srinivas, P. Ratnasamy, Appl. Catal. A General, 309, 144 (2006).
48. Q. Yang, M.P. Kapoor, N. Shirokura et al, J. Mater. Chem., 15, 666 (2005).
49. Q. Yang, M.P. Kapoor, S. Inagaki, J. Am. Chem. Soc., 124, 9694 (2002).
50. N. Zaitseva, V. Zaitsev, A. Walcarius, J. of Hazar. Mat., 250-251, 454 (2013).
51. G. Morales, G. Athens, B.F. Chmelka et al, J. of Catal., 254, 205 (2008).
52. I.K. Mbaraka, B.H. Shanks, J. of Catal., 244, 78 (2006).
53. J. Wu, Z. Cui, Ch. Zhao et al, Intern. J. of Hydrogen Energy, 34, 6740 (2009).
54. J.A. Melero, L.F. Bautista, G. Morales et al, Renewable Energy, 75, 425 (2015).
55. L. Saikia, D. Srinivas, P. Ratnasamy, Appl. Catal. A General, 309 (2006) 144.
56. D. Das, J.F. Lee, S. Cheng, Chem. Commun., 2178 (2001).
57. D. Das, J.-F. Lee, S. Cheng, J. Catal., 223, 152 (2004).
58. S. Habib, P. Salam'e, F. Launay, et al, J. of Mol. Catal. A: Chem., 271, 117 (2007).
59. W. Xie, C. Zhang, Food Chem., 211, 74 (2016).
60. P.F. Siril, N.R. Shiju, D.R. Brown, K. Wilson, Appl. Catal. A: General, 364, 95 (2009).
61. R. Marschall, I. Bannat, J. Caro, M. Wark, Microp. & Mesop. Mat., 99, 190 (2007).
62. D.J. Macquarrie, S.J. Tavener, M.A. Harmer, Chem. Commun., 2363 (2005).
63. K. Nakajima, M. Okamura, J.N. Kondo et al, Chem. Mater., 21, 186 (2009).
64. I.K. Mbaraka, D.R. Radu, V.S.-Y. Lin, B.H. Shanks, J. Catal., 219, 329 (2003).
65. M. Alvaro, A. Corma, D. Das et al, Chem. Commun., 95 (2004).
66. P. De Filippis, M. Scarsella, Ind. Eng. Chem. Res., 47, 973 (2008).

Дударко Оксана Анатоліївна – кандидат хімічних наук, науковий співробітник відділу хімії поверхні гібридних матеріалів.

ФІЗИКА ТА ХІМІЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

UDC 621.891:681.6-633

G.I. Troyanovskaya

Solid Lubricants and Coating for Operation in Vacuum

I. Solid Lubricants

These are materials that ensure lubrication between two surfaces rubbing with dry or boundary friction under extreme conditions. Solid lubricants may belong to neither of the rubbing parts (e.g., solid lubricants in powdered form), or they may fill the composite material or coating of one or both rubbing parts. High heat resistance, good adhesion to metals, and low rate of evaporation in vacuum qualify solid lubricants for efficient use in vacuum, optical, and electronic systems. These lubricants are gaining recognition in general engineering, instrument making, and vacuum metallurgy.

Lamellar solid lubricants pertain to anisotropic compounds in which the strength of interatomic bonds is substantially different in different directions. The theoretical principles of solid lubricants are treated in numerous works [1, 3, 7, 8, 14].

Molybdenum disulphide (α – MoS₂) is crystallized in a hexagonal system. The molybdenum atoms are situated between two layers of the sulphur atoms. The distance between the nearest molybdenum and sulphur atoms is 0.241 nm, and the shortest distance between the sulphur atoms in parallel layers is 0.3 nm.

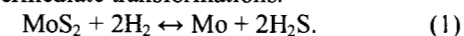
Main properties:

density, g/cm³ – 4.8;
 mohs hardness – 1.0 to 1.5;
 sublimation point, °C – 450;
 melting point, °G – 1.185;
 linear expansion coefficient within 50-700°C,
 1/°C – $7 \cdot 10^{-6}$;
 thermal conductivity, kcal/(cm s °C) – $4.9 \cdot 10^{-3}$;
 magnetic properties – diamagnetic;
 chemical stability – dissolvable in aqua regia,
 oxidizes in concentrated H₂SO₄ and HNO₃.

In air, MoS₂ oxidizes to MoO₃ and S or SO₂. Such oxide films begin forming at 350°C, and rapid oxidation of MoS₂ takes place at temperatures of over 480°C. In vacuum, MoS₂ remains stable up to 1.100°C.

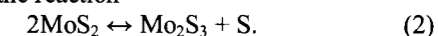
Fluorine reacts vigorously with MoS₂, chlorine turns MoS₂ into MoCl₂ on heating, whereas bromine practically does not react with MoS₂.

Hydrogen reduces solid MoS₂ directly to metal, without intermediate transformations:



Molybdenum disulphide is highly stable against radiation: when exposed to a dose of $5 \cdot 10^9$ rad, it shows no signs of damage.

A moderate heating of MoS₂ in an electric furnace in the absence of air results in Mo₂S₃ formed according to the reaction



Friction in air at surface temperatures above 400°C leads to a partial oxidation of MoS₂ to MoO₃.

Values of specific characteristics τ_0 and β for sintered bronze specimens coated with MoS₂ films of different thickness in rubbing against steel Grade IX15 are given in Table 1.

Tungsten disulphide is crystallized in a hexagonal system. The crystal lattice of WS₂ is similar to that of MoS₂ where the molybdenum atoms are replaced by the tungsten atoms. Tungsten disulphide has a greater thermal stability (up to 510°C in air) and resistance to oxidation than molybdenum disulphide (Table 2). Its loadcarrying capacity is 3 times that of MoS₂.

Tungsten disulphide is chemically neutral, it is insoluble in almost all media, including water, oils, alkalis and nearly all acids. The few chemicals it is sensitive to are free gaseous fluorine and hot sulphuric and hydrofluoric acids. WS₂ is a non-toxic material and it does not cause corrosion to metals.

The limitation to the use of WS₂ is its cost, which, according to some British sources, is three times the cost of MoS₂.

The use of tungsten disulphide as an additive to oils for producing colloidal suspensions is somewhat difficult because of its high density ($\rho = 7.4$ g/cm³), which is 8 times that of mineral oils. For instance, in an oil-base suspension containing 50 percent (by mass) of graphite, MoS₂ or WS₂, the volume of these components will be 36, 15.5, and 11 percent, respectively.

At atmospheric pressure and temperatures of over 400°C use is recommended of WS₂, whereas at lower temperatures MoS₂ is to be preferred as a cheaper material. In vacuum, WS₂ and MoS₂ exhibit practically the same properties, and possess lubricating ability at up to 1,320°C.

In a vacuum of 10^{-10} mm Hg, molybdenum disulphide is stable at up to 1,100°C; its decomposition takes place at temperatures above 1,400°C.

III. Frictional Characteristics of Solid Lubricants and Self-Lubricating Materials

When rubbing on a hard surface in air, graphite ensures good lubrication, but it is inefficient in vacuum, as shown in Table 4 [3]. The coefficient of friction for both natural and pyrolytic graphite is 2 times higher in vacuum than in air. The reason is the adhesion of graphite layers in each other.

As seen from Table 4, boron nitride, which is also lamellar in structure, in vacuum has a coefficient of friction of up to 0.70.

The lamellar structure as such is not enough to explain the difference in the lubricating efficiency of solid lubricants in air and in vacuum. One of the reasons is the presence of adsorbents coming to the sliding interface from the ambient air, and the lack of these in vacuum renders graphite and boron nitride inoperable.

The distance between the atoms in parallel layers of graphite (0.344 nm) is greater than this distance in the boron nitride lattice. For this reason, the interlayer bonds in graphite are weaker than in boron nitride. An indirect proof of this is the coefficient of friction for

graphite being lower than that for boron nitride as observed under identical test conditions. The effect of adsorbed surface films on the lubricating efficiency of lamellar structures has been extensively studied [2, 3, 8].

The relation between the coefficient of friction and temperature for tungsten molybdenum, niobium, and tantalum selenides in air at different values of the relative humidity and in vacuum is shown in Fig. 1 [10]. The tests were run in air and in vacuum at two specific loads, 0.6 and 2 kgf/cm², at a sliding speed of 1.5 m/s. Friction was effected between the external cylindrical surface of a steel specimen (10 mm in diameter and 10 mm in length) and the end face of a cylindrical solid-lubrication insert (8 mm in diameter). The steel specimens were made of steel Grade 15X18H12C4TЮ with a surface finish of from 0.63 to 0.32 μm Ra.

As seen, from Fig. 1, the frictional behaviour of the tungsten, molybdenum, niobium, and tantalum diselenides within the specified region of loads (0.2 to 12 kgf/cm²) and temperatures depends on adsorbed surface films. Fig. 2 shows the effect of temperature on the coefficient of friction for a thin molybdenum-disulphide film on molybdenum, tungsten, and copper substrates [5].

Table 4

Data on friction of graphite and boron, nitride [3]

Solid lubricants	Friction coefficient		Vacuum, mm Hg
	in air	in vacuum	
Natural graphite	0.19	0.44	6·10 ⁻⁹
Pyrolytic graphite	0.18	0.50	2·10 ⁻⁹
Hot-pressed boron nitride	0.25	0.70	2·10 ⁻⁹

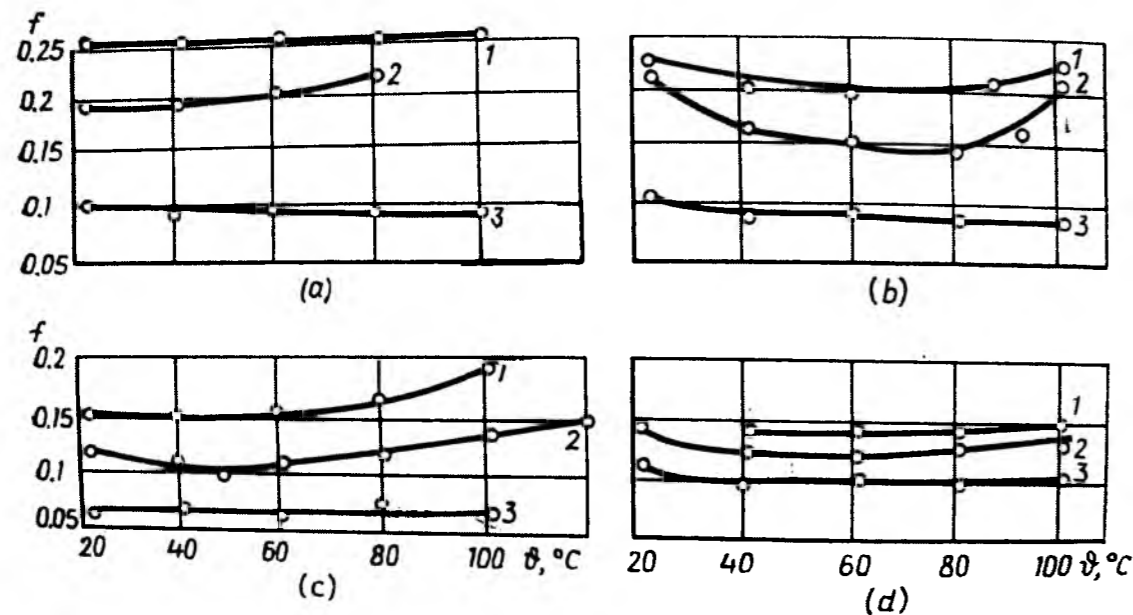


Fig. 1. Effect of temperature on friction coefficient for (a) tantalum diselenide; (b) molybdenum diselenide; (c) niobium diselenide and (d) tungsten diselenide 1 – relative humidity 100 %; 2 – relative humidity 50 %; 3 – vacuum 10⁻⁷ mm Hg.

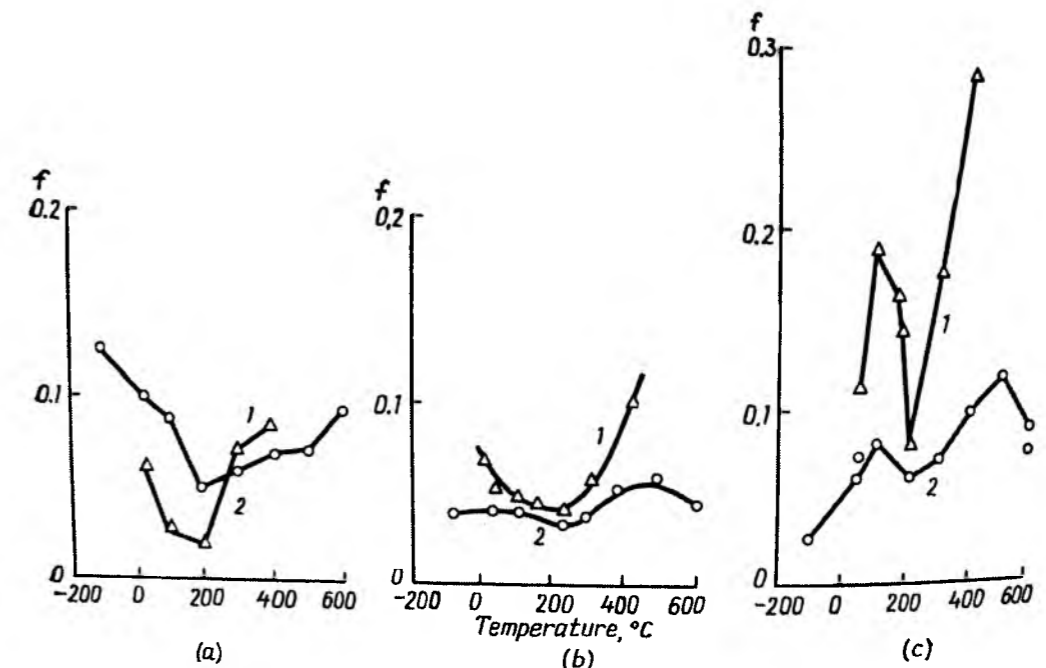


Fig. 2. Coefficient of friction of thin molybdenum disulphide film on (a) molybdenum, (b) tungsten, and (c) copper Δ – in air; ○ – in vacuum.

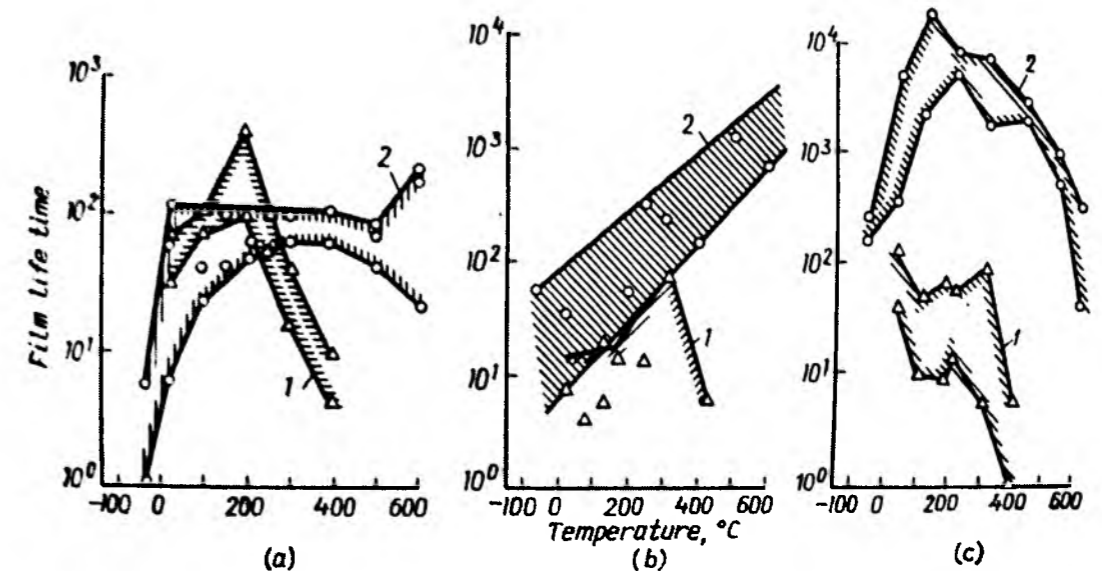


Fig. 3. Life time of thin molybdenum disulphide film on (a) molybdenum, (b) tungsten, and (c) copper at different temperatures 1 – in air; 2 – in vacuum.

These data demonstrate the influence of the substrate and, therefore, the influence of interaction between a solid lubricant and a metal. The service life of a thin molybdenum-disulphide film on molybdenum, tungsten, and copper substrates, depending on temperature in air and in vacuum, is shown (in semi-logarithmical coordinates) in Fig. 3. The substrate hardness also has an effect on the coefficient of friction, so that with greater hardness of the substrate the coefficient decreases. The distinguishing features of MoS₂ are its strong adhesion to the substrate and its exceptionally high compressive strength.

The layer of MoS₂ withstands dynamic pressures of up to 10⁴ kgf/cm² and static pressures of up to 3·10⁴

kgf/cm², which allows it to be used up to the yield point of many metals. A new class of solid lubricants with still further improved stability in vacuum and reduced rate of evaporation has more and more often been reported upon in the literature. The solid lubricants WSe₂ and MoS₂ exhibit high thermal stability in air and in vacuum and high resistance to corrosion. Relationships between the friction coefficient and temperature for MoS₂, MoSe₂ and MoTe₂ are shown in Fig. 4 [3].

With molybdenum disulphide, the coefficient of friction remains low up to 550°C, and beyond this point it begins rising sharply. At 730° in vacuum, molybdenum disulphide begins dissociating into

molybdenum and sulphur. The rise of the friction coefficient at 550°C points to the effect of additional heating due to friction, which is typical of the testing procedure. Molybdenum diselenide is more stable against heating than molybdenum disulphide.

With self-lubricating materials in vacuum applications, the moment of friction in the movable joints rises after their prolonged stand-still. Hence, the design of low-power vacuum mechanisms involves the selection of materials with a minimum increase in the starting friction coefficient.

The AMAH-2 Grade material [7] has a stable and low coefficient of friction in vacuum, but its starting friction coefficient can be as high as 0.44. For sliding bearings, the AMAH-2 Grade material is used in combination with steel Grade 20X13 hardened to HRC 35 and finished to not worse than 0.32 μm Ra. The bearing bush is finished to 1.25 to 2.5 μm Ra.

The M-801 Grade material is a solid-lubricant diffusion coating of MoS₂ 35 to 40 μm thick on a molybdenum substrate, obtained by thermochemical treatment [12].

The high thermal stability in vacuum and nearly equal thermal expansion coefficients of the materials of rubbing parts and the coating (e.g., the Mo-MoS₂-Mo system) present interesting possibilities for many vacuum applications. In addition to these advantages, the Mo-MoSe₂-Me (or Mo-MoSe₂-Mo) system have a low rate of evaporation in vacuum and a small difference between the starting and sliding friction coefficients (see Table 5).

Figure 5 illustrates the change of friction coefficients with temperature for sulphides and selenides, as these were heated up to 600°C. Powders of these lubricants were rubbed onto the surface of a specimen obtained from a powdered iron, Grade ПЖ1М1, by pressing and sintering in a hydrogen medium. The layer of the lubricants, was 80 to 100 μm thick, the counterface was copper Grade М1, the pressure, 10 kgf/cm², sliding speed, 0.004 m/s, and vacuum, 10⁻⁵ mm Hg.

The lubricating action is interpreted with respect to the atomic structure of the tested substances [13].

IV. Solid-Lubricant Coatings with Polymer Binders

Solid-lubricant coatings commercially produced for use in air and in vacuum are given in Table 6.

The physico-mechanical properties of solid-lubricant films are largely determined by their structure which can be modified for best results by various methods, namely, by changing the binder, by introducing fillers, by heat treatment, by changing the orientation, etc. In all the materials of Table 6 the filler is molybdenum disulphide Grade MBH (TsMTU 06-1-68) with a grain size of 1 to 7 μm. The optimal ratio between the binder and the filler varies with different materials. The substrate material is steel (Grades 20X13, 45), cast iron (Grade ВПЧ), etc. The optimal underlayer finish is 1.6 to 3.2 μm Rz, with the film thickness being 20 to 30 μm. The properties of a number of solid-lubricant coatings are described in [15]. The kind of binder has a significant bearing on the thermal stability of solid-lubricant films.

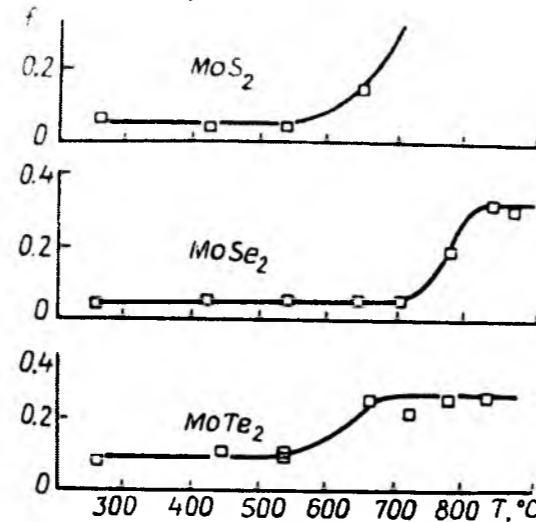


Fig. 4. Coefficient of friction as a function of temperature for thin films of MoS₂, MoSe₂, and MoTe₂ in vacuum of 10⁻⁸ to 10⁻⁶ mm Hg at a sliding speed of 2.0 cm/s a load of 100 gf.

Table 5

Frictional characteristic of materials with solid lubricant films

Material	Friction conditions	760 mm Hg, 20°C		(2 to 3)·10 ⁶ mm Hg		Source (Reference No.)
		<i>f</i> _{st}	<i>f</i> _{kin}	<i>f</i> _{st}	<i>f</i> _{kin}	
AMAH-2	<i>P</i> = 2 kgf/cm ² <i>v</i> = 4 m/s	0.44	0.18	0.1	0.1	[7]
M-801 (Mo-MoS ₂ -Mo)	<i>P</i> = 78 kgf/cm ² * <i>v</i> = 0.265 m/s	0.4-0.5	0.1	0.15	0.05	[12]
Mo-MoSe ₂ -Me	<i>P</i> = 0.3-3 kgf/cm ² * <i>v</i> = 0.02 m/s	0.13	0.12	0.1	0.1	[10]

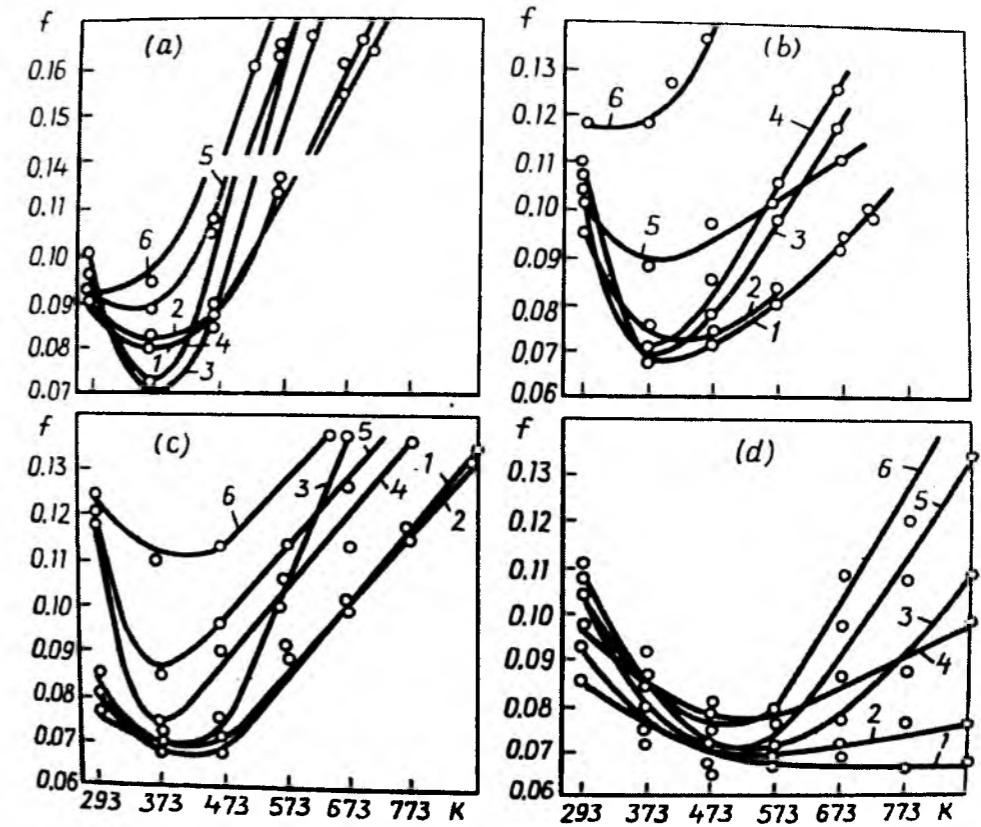


Fig. 5. Coefficient of friction as a function of temperature in friction of sulphides and selenides of high-temperature metals in (a) air, (b) nitrogen, (c) argon, and (d) vacuum 1 – native MoS₂; 2 – MoS₂; 3 – WS₂; 4 – MoSe₂; 5 – WSe₂; 6 – NbSe₂.

The lubricity of MoS₂-base films at high temperatures depends, among other things, on the extent of their oxidation. The following binders are generally used: inorganic (sodium silicate, ceramics, compounds of aluminium, lead, etc.), organic (based on epoxy, phenolformaldehyde, butyral, polyurethane and other resins), and organosilicon. The maximum thermal stability (up to 800°C) is provided by inorganic binders; organosilicon binders are stable against heat in air (up to 300°C), but their stability in vacuum is limited to 150°C. Organic binders operate within the temperature range from -100 to +400°C; within this large class a binder with the required thermal properties can always be selected. The most favourable operating conditions for organic binders are those under which the binder undergoes transition into a highly elastic state.

Antifriction fillers can be represented by materials containing oxygen, chlorine, sulphates, phosphates, fluorine, sulphur, selenium, etc. The most efficient fillers are disulphides, diselenides, and chlorides, which provide high wear resistance, low friction coefficients, and stability in air and in vacuum. The wear life of solid-lubricant coatings is influenced by the nature of the binder and its resistance to tribocracking in vacuum, and by the presence of moisture in the material [16].

V. Soft Metal Coatings

These are used for lubricating purposes in precision tribological joints of optico-mechanical instruments and in sliding electric contacts operating in vacuum. A low evaporation rate and the possibility of providing high-accuracy fits allow these coatings to be employed in high vacuum within a wide range of working temperatures. Coatings of this type, functioning as solid lubricants, have also found application in movable joints operating within a wide temperature range at high specific loads.

Such coatings are disadvantageous in that they cannot regenerate as they wear unless special measures are taken, have high coefficients of friction, and are less efficient in the transfer of heat from the sliding interface than fluid lubricants. The frictional characteristics of rubbing surfaces with thin metal coatings are rather difficult to evaluate, because they depend substantially on the type of deformation in the contact [4, 6].

In friction of soft metal coatings in vacuum the following phenomena can be found on the specimens: plastic flow and tearing in depth. The first is characterized by stable friction (the coefficient of friction during testing did not vary in excess of 5 to 10 percent about its mean value) and by small surface roughness.

Table 6

Solid lubricant coatings with polymer binders (after L.N. Sentyurichina)

Coating	Standard	Binder material	In atmospheric conditions				In high vacuum			
			life, min	mean deviation, %	f	sliding distance, km	life, min	mean deviation, %	vacuum, mm Hg	f
ВНИИ НП-209	TU 38 10186-75	Organosilicon resin $k=1$	110	± 9	0.04-0.09	5.8	± 6	$5 \cdot 10^{-9}$ - 10^{-7}	0.05-0.08	0.78
ВНИИ НП-213	TU 38 10187-75	Organosilicon resin $k=0.5$	290	± 7	0.05-0.09	15.2	± 10	$2 \cdot 10^{-8}$ - 10^{-7}	0.04-0.08	2.6
ВНИИ НП-212	TU 38101594-75	Urea-formaldehyderesin $k=0.5$	380	± 10	0.06-0.12	20	± 9	10^{-8} - $5 \cdot 10^{-8}$	0.02-0.06	21
ВНИИ НП-229	OST 38 128-73	Sodium silicate $k = 0.5$	230	± 15	0.05-0.12	12	± 12	10^{-8} - $8 \cdot 10^{-8}$	0.02-0.05	18.5
ВНИИ НП-230	TU 38 101558-75	Епоxy resin $k = 0.5$	300	± 12	0.05-0.12	15.7	± 15	$2 \cdot 10^{-8}$ - $8 \cdot 10^{-8}$	0.02-0.06	14

Note, k – ratio between the amounts of MoS₂ and binder.

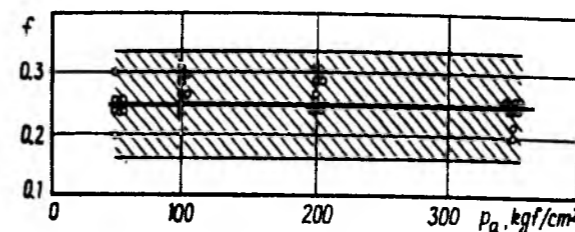


Fig. 6. Effect of pressure on the friction coefficient of gold-plated B-95 alloys specimens.

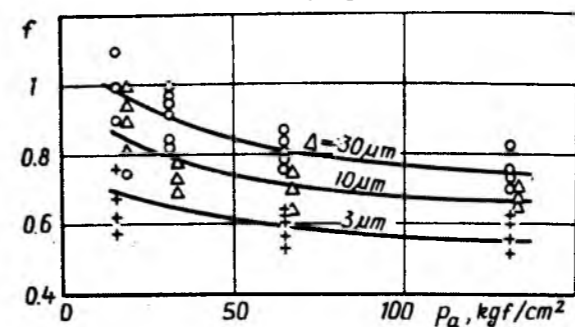


Fig. 7. Effect of pressure on the friction coefficient for a specimen of steel Grade 20X13 with a gold coating 3, 10 and 30 μm thick rubbing against a counterface of steel Grade 20X13 in vacuum.

For instance, the rubbing surfaces of tin and lead films on an underlayer of steel Grade 20X13 were found to have a surface roughness of 0.32 to 0.63 μm Ra and that of silver film, 0.08 to 0.16 μm Ra. No transfer of film particles onto the counterface was observed by visual inspection.

For instance, the rubbing surfaces of tin and lead films on an underlayer of steel Grade 20X13 were found to have a surface roughness of 0.32 to 0.63 μm Ra and that of silver film, 0.08 to 0.16 μm Ra. No

transfer of film particles onto the counterface was observed by visual inspection.

Phenomena of the second type are accompanied with a significant variation in the coefficient of friction; the rubbing surface of the film becomes rough, with traces of pulls of film particles from it and smears on the counterface. Here, the surface roughness substantially depends on both the load and the film thickness.

Shown in Fig. 6 is the coefficient of friction as a function of the load on a specimen of steel Grade 20X13 with a gold coating 1 to 10 μm thick which rubbed against an anodized counterface made of alloy Grade B95 in the plastic compression regime. The microhardness of the gold plating was 80 kgf/mm². Within the range of pressures from 3 to 350 kgf/cm², the coefficient of friction was found to depend neither on the coat thickness, which varied from 3 to 30 μm, nor on the load. The relationship obtained is typical of all the observed cases of friction in the plastic-flow conditions (with the coat thickness being ≥ 1 μm), and it is characterized by the lack of any marked dependence of the friction coefficient on the coat thickness and load.

When tearing in depth takes place, the coefficient of friction substantially depends on the coat thickness and load. As the first is reduced and the second increased, the coefficient of friction decreases. Figure 7 shows how the friction coefficient depends on the specific load in friction of a specimen of steel Grade 20X13 with a gold coating 3, 10 and 30 μm thick against a counterface of the same steel. When the thickness of the coat is lowered under the point of transition from tearing in depth to plastic flow, the coefficient of friction levels off and no longer depends on the coat thickness and load.

References

1. E.R. Braithwaite, Solid Lubricants and Surfaces (Pergamon Press, 1964).
2. P.J. Brayant, P. Z. Gutshall, L.H. Taybor, Wear, 7 (1), 118 (1964).
3. Donald H. Buckley, Friction, Wear and Lubrication in Vacuum (Washington, NASA Levis Research Center, 1971).
4. Rabinowicz, ASLE Transaction, 10 (1), 1 (1967).
5. Yuko Tsuya, Technical Report of Mechanical Eng. Laboratory Jgusa Sufinami-ku., 3, 107 (1975).
6. Н.М. Алексеев, Металлические покрытия опор скольжения (Наука, Москва, 1973).
7. В.Э. Вайнштейн, Г.И. Трояновская, Сухие смазки и самосмазывающиеся материалы (Машиностроение, Москва, 1968).
8. М.С. Ковальченко, В.В. Сычев, Ю.Г. Ткаченко и др., Влияние температуры на характеристики трения некоторых сульфидов, селенидов и теллуридов тугоплавких металлов. В сб.: Трение и изнашивание при высоких температурах (Наука, Москва, 1973).
9. А.А. Кутьков, Р.У. Гойтемиров и др., Износостойкость высоконаполненных реактопластов в условиях сухого трения. В сб.: Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции. Ч. II. Ташкент, Ташк. политехи, ин-тут, 1975.
10. Г.И. Трояновская, Т.А. Лобова, Л.М. Сергеева, Исследования фрикционных свойств диселенидов вольфрама, ниобия и тантала на воздухе и в высоком вакууме. В сб.: Тезисы докладов конференции «Повышение износостойкости и срока службы машин» (Киев, 1970).
11. В.В. Коршак, И.А. Грибова и др., Научные принципы создания антифрикционных самосмазывающихся пластмасс. В сб.: Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции, ч. II. Ташкент, Ташк. политехн. ин-тут, 1975.

12. М.П. Дрожжина, Е.А. Духовской, А.Т. Ермаков и др., Некоторые результаты испытания покрытий и композиций материалов на основе дисульфида молибдена в вакууме при высокой температуре. В кн.: Трение и изнашивание при высоких температурах (Наука, Москва, 1973).
13. Г.Ц. Самсонов, Ш.Е. Берсегян, Ю.Г. Ткаченко и др., Физико-химическая механика материалов, 1, 58 (1973).
14. В.А. Оболончик, Селениды (Металлургия, Москва, 1972).
15. Л.Н. Сентюрихина, Е.М. Опарина, Твердые дисульфид-молибденовые смазки (Химия, Москва, 1966).
16. И.В. Крагельский, И.М. Любарский и др., Трение и износ в вакууме (Машиностроение, Москва, 1973).

Стаття підготовлена до друку аспірантом Сулимою І.В. за виданням «Trojanovskaya G. I. Solid lubricants and coating for operation in vacuum // Friction, Wear, Lubrication / Edited by Prof. I. V. Kragelsky D.Sc (Eng.), V. V. Alisin Cand. Sc (Eng.) / Translated from the Russian by Felix Palkin and Valerian Palkin. – Moscow, Mir Publishers, 1981. – Vol. 1. – P. 352-367.

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

УДК 621.892.094:621.892.099.6

В.І. Кириченко¹, Г.О. Сіренко², В.П. Нездоровін¹

Комплексна переробка технічних олій: концепція, методи і технології процесів

¹Хмельницький національний університет,

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

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Сформульовано проблему комплексної переробки технічних олій на базові мастильні матеріали нового типу – біосинтетичні, зокрема: біооливи, поліфункціональні біооливи-присадки, технічні рідини, біомонмери тощо. Висвітлені трибологічні та трибохімічні аспекти їх раціонального та ефективного використання в галузі, а також функціональні характеристики деяких біосинтетичних матеріалів та мастильних композицій на їх основі.

Ключові слова: технічні олії, біооливи, біооливи-присадки, трибологія, трибохімія, функціональні характеристики, композиції.

V.I. Kyrychenko¹, H.O. Sirenko², V.P. Nezdorovin¹

Complex Processing of Technical Oils: Concept, Methods and Technology Processes

¹Khmelnytsky National University,

11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

²Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The problems of comprehensive processing of technical vegetable oils into base oils for production of lubricating materials for bio-oils, polyfunctional bio-oils-additives, technical liquids, biomonomers, etc. are considered. Tribological and tribochemical aspects of their rational and efficient use in the branch are stated. The functional characteristics of some biosynthetic materials as well as of lubricating materials on their basis are given.

Key words: technical vegetable oils, bio-oils, bio-oils-additives, tribology, tribochemistry, functional characteristics, compositions.

Стаття поступила до редакції 10.02.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

I. Постановка проблеми

Інтенсивний науково-технічний поступ впродовж останніх 50-ти років розвитку економіки прискорено загострив цілий комплекс проблем, зокрема екологічної безпеки, енерго- і ресурсозбереження, оновлення матеріалів різних галузей економіки, і, в першу чергу, паливно-мастильних матеріалів (ПММ). Досвід (переважно зарубіжний) розв'язання цих глобальних проблем переконливо доводить, що науково-технічний пошук слід зосередити на ефективному, з техніко-економічної точки зору, на-

прямку комплексної переробки технічних олій (олив) (ТО), як ресурснопотужної, поновлювальної сировини, на якісні базові матеріали нового покоління, так звані біосинтетичні. Отже, розробка техногеннобезпечних і високоєфективних технологій переробки ріпакової та соєвої генетичномодифікованих на біосинтетичні матеріали тісно пов'язане із загальновідомою проблемою розвитку традиційного і консервативного, інноваційного оновлення, в цілому, за техніко-економічними показниками матеріалознавства багатьох галузей економіки, але, в першу чергу, галузі ПММ [1-6].

II. Стан дослідженості проблеми

Сировинні ТО розглядаються спеціалістами як продукти найбільш споріднені з традиційними мастильними матеріалами (ММ). Проте, з точки зору триботехнічних вимог до функціональних властивостей ММ, в цілому, олії характеризуються суттєвими недоліками, зумовленими специфікою молекулярної будови, за такими структурними елементами: недосконалістю молекул триацилгліцеринів як гліцерина та ацильні їх складники (рис. 1) [1, 3, 6-10].

Саме тому актуальним завданням є пошук простих і ефективних методів модифікування структури олій та розроблення на цій основі інноваційних технологій одержання нових базових ПММ з визначеними властивостями. Аналіз досить широкого інформаційного простору (в основному зарубіжного), як носія накопиченого досвіду дослідження проблеми «олії – мастильні матеріали», показує, що це завдання набуває особливої гостроти в контексті своєї поліфункціональності, а саме: ресурсо- і енергозбереження, екобезпеки, розширення асортименту базових матеріалів та підвищення їх експлуатаційних показників до рівня кращих синтетичних олій з урахуванням їх екологічної безпеки, ресурсовитратності та значної вартості. Важливим напрямком покращення якості ММ є досягнення належного рівня трибохімічної активності базових олій, яка сприяє утворенню стійких за жорстких експлуатаційних умов мастильних плівок на поверхнях твердих тіл під час динамічного контакту [1, 2, 4, 6, 11, 12].

Доведено, що саме цілеспрямоване модифікування структури ТО мас на меті одержання нових базових біосинтетичних олій і присадок високої трибохімічної (поверхневої) активності, здатних за рахунок цього забезпечувати високі показники ефективної експлуатації вузлів тертя.

Майже 85% за обсягом вироблених в Україні олій і, зокрема, таких технічних, як ріпакова (скорочено «ріпол») та соєва генетично модифікована (соєол-гм), експортується. Очевидно, що більш доцільним напрямком використання ТО є їх перероблення на біосинтетичні матеріали визначених властивостей та різногалузевих призначень. Очевидно, що ефективність та інноваційна результативність вирішення хоча б окремих питань даної проблеми цілком визначаються рівнем системності, комплексності та інтенсивності наукових досліджень, матеріально-технічними та фінансовими ресурсами.

Не сприяють ефективності і результативності досліджень, в першу чергу, обмеженість матеріально-технічного і фінансового забезпечення, значна комплексність та поліфункціональність досліджуваних питань, зокрема: розроблення методів модифікування структури олій і технологій переробки процесів, теоретичні і прикладні основи хімотології, визначення фізико-хімічних і функціональ-

них властивостей нових біосинтетичних матеріалів, триботехнічні випробування їх, трибохімічні механізми та практичні завдання тертя і зношування в трибосистемах тощо. Ознайомлення з інформаційним простором досліджень даної проблеми за рубежом, а це розробки, виконані на замовлення таких відомих у галузі ПММ міжнародних корпорацій, як Lubrizol, Shell, Chevron, Mobil та інших, переконливо свідчить про масштабність науково-технічного зацікавлення до неї, належну оцінку її прикладного значення, а також і про певну результативність досліджень [3, 5-10, 13, 14].

III. Основний матеріал дослідження

Причини недосконалості молекулярних структур ТО з точки зору трибологічних і трибохімічних підходів до мастильних матеріалів слід розглядати як такі, що обумовлені високою і функціонально небажаною реакційною здатністю молекул олій за енергетично жорстких умов експлуатації змащених ними вузлів тертя. В цьому контексті в молекулах олій можна умовно виділяти такі два структурні фрагменти підвищеної реакційної здатності: а) з одного боку, вторинний С-атом гліцеренової компоненти молекул (...-O-CH₂-CH(O-...)-CH₂-O-...), точніше, енергетично слабкі хімічні зв'язки навколо нього, а саме: -HC=HC- та =C-O-R=C-O-R; б) ацильні залишки гліцеридів олій R-C(O)-, які характеризуються досить високою ненасиченістю структури ланцюгів R (...-CH=CH-..., ...-CH=CH-CH=CH-..., ...-CH=CH-CH₂-CH=CH-..., ...-CH(OH)-CH₂-CH=CH-...) і тому легко вступають в хімічні взаємодії, у тому числі й небажані взаємодії (рис. 1) [5, 6, 8, 9].

Такі мотивування необхідності цілеспрямованого модифікування структури олій підтверджується перевіреною практикою одержання і використання якісних за експлуатаційними показниками синтетичних олій, зокрема таких важливих типів, як: а) поліалкленгліколі (ПАГ) HO-(CH₂-CH(R)-O)_n-H; б) поліалкленоксидів (ПАО) ...[-O-CH(R)-CH₂]_n-..., де n – ступінь олігомеризації (полімеризації); в) естерів двоатомних спиртів (наприклад, неопентилгліколю, триметилпропана, пентаерітри та тощо) та вищих жирних кислот (ВЖК) R-COOH (де R – від n-C₉ – n-C₁₈) загальної формули: R-O-CO-CH₂-CH(R)-CH₂-O-CO-R; г) дієстерів двоосновних кислот OH-CO-R-CO-OH (наприклад, адипінової, себацінової, R=C₆-C₈) і одноатомних спиртів R'-CH₂-OH типу 2-метил-гексанола, ізопентанола тощо, загальної формули: R'-CH₂-O-CO-R-CO-O-CH₂-R'. Як видно, для їх одержання використовують одно- чи поліатомні спирти з положенням OH-груп лише при первинних С-атомах [1-5].

Провідною концепцією даного дослідження є розроблення системи методів і технологій комплексного хімічного модифікування триацилгліцеринної структури ТО з метою створення більш

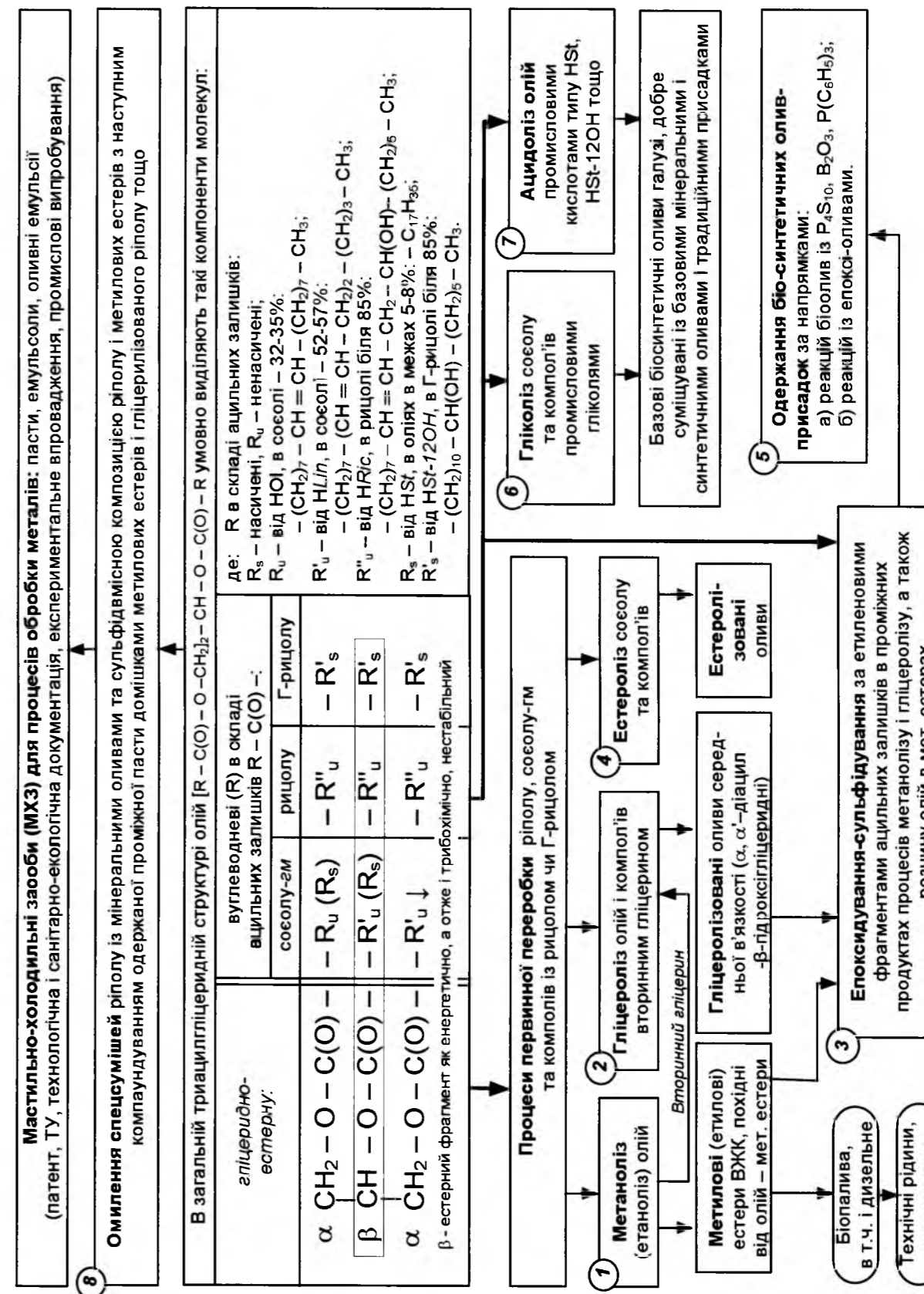


Рис. 1. Структурно-логічна схема найбільш доцільних хіміко-технологічних методів модифікування структури технічних олій з одержанням нових біосинтетичних продуктів широкого асортименту і призначення.

напрямків, методів і технологій модифікування структури олій.

5. Аналіз визначених в'язкісно-температурних залежностей біоматеріалів, а також результа-

тів триботехнічних їх досліджень підтверджують ефективність і раціональність одержання і використання нових біоолив і мастильних композицій у вузлах тертя.

Основні умовні позначення

ВЖК – вищі жирні кислоти.
ГЛБ – гідрофільно-ліпофільний баланс.
ММ – мастильні матеріали.
МОТЗ – мастильно-охолоджувальні технологічні засоби.
МХЗ – мастильно-холодильні засоби.
ПАГ – поліалкіленгліколь.
ПАО – поліалкіленоксид.
ПАР – поверхнево-активна речовина.
ПММ – паливно-мастильні матеріали.
ТО – технічна олія.
ЧКМТ – чотирикульова машина тертя.

Література

1. Д. Кламанн, Смазки и родственные продукты (Химия, Москва, 1988).
2. V. Stepina, V. Vesely, Lubricants and special fluids (Amsterdam, London, New York, Tokyo, 1992).
3. Lubricants and lubrication. 2nd Ed. Edited by TR. Mang and W. Dresel (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2006).
4. R.M. Mortier, S.T. Orzulik, Chemistry and technology of Lubricants (Eds. Blackie and Son Ltd., Glasgow, 1997).
5. L.R. Rudnick, Lubricant Additives: chemistry and application (Ed. Marsel Dekker, New York, 2003).
6. L.R. Rudnick, Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Fluids (Ed. Marsel Dekker, New York, 2005).
7. В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко, Вопросы химии и химической технологии, 1, 141 (2008).
8. В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко, Хімічна промисловість України, 3, 9 (2008).
9. В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко, Хімічна промисловість України, 5, 14 (2008).
10. В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, Биосинтетические материалы из технических масел в контексте энерго- и ресурсосберегающих технологий. Масложировой комплекс. Ч. 1, 2009, №1 (24), С. 49-54; Ч. 2, 2009, №2 (25), С. 37-42.
11. В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко, Вопросы химии и химической технологии, 5, 194 (2006).
12. В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко, Вопросы химии и химической технологии, 6, 102 (2007).
13. В.В. Кириченко, В.І. Кириченко, Патент №84484. Україна. МПХ СІ ОМ 177/00, 105/00; С07С67/00, СІ 1С3/00, Спосіб одержання базових для галузі ММ біосинтетичних олив, Заявл. 15.02.2007. Опубл. 27.10.2008, Бюл. № 20, 2008.
14. В.В. Кириченко, В.І. Кириченко, Патент №91623. Україна. МПХ С10М177/00, 111/00, 141/00; С07С67/00, 319/00. Спосіб одержання базових для галузі ММ біосинтетичних олив присадок, Заявл. 24.12.2008. Опубл. 25.06.2010. Бюл. № 12, 2010.
15. Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, О.В. Кузишин, Властивості мастильних наноплівків під час надвисоких тисків: Монографія (ПП Петраш К.Т., Івано-Франківськ, 2015).
16. Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, Полімерний журнал, 28 (1), 69 (2006).
17. О.Г. Сіренко, Н.І. Джуренко, О.В. Кузишин, О.В. Шийчук, Г.О. Сіренко, Фізика і хімія твердого тіла, 9 (2), 394 (2008).
18. О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, О.Г. Сіренко, Н.І. Джуренко, О.П. Паламарчук, О.Л. Сав'як, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (4), 905 (2009).
19. О.В. Кузишин, Н.О. Сіренко, Фізика і хімія твердого тіла, 14 (1), 122 (2013).
20. Г. Сіренко, О. Сав'як, Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. "Хімія", III, 117 (2002).
21. Н.О. Сіренко, О.В. Кузишин, В.О. Таланкін, Р.В. Нгуєвуч, Междунар. научн.-практ. конф. "Актуальные проблемы инженерных наук в области промышленности, экологии и охраны водных ресурсов" (ПГУАС, Пенза, 2012), с. 40.
22. Н.О. Сіренко, О.В. Кузишин, В.О. Таланкін, Р.В. Нгуєвуч, Междунар. научн.-практ. конф. "Актуальные проблемы инженерных наук в области промышленности, экологии и охраны водных

- ресурсов» (ПГУАС, Пенза, 2012), с. 40.
23. А.А. Кутьков, Г.А. Сіренко, В.І. Гладков, В.С. Смирнов, Вопросы оборонной техники, 83, Сер. II (1970).
 24. Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, М.М. Добро вольська, Фізика і хімія твердого тіла, 11 (2), 469 (2010).
 25. А.А. Кутьков, Н.В. Корнопольцев, Г.А. Сіренко, Труды Новочерк. политех. ин-та «Вопросы теории трения, износа и смазки», 215, 57 (1969).
 26. Г.А. Сіренко, Н.В. Корнопольцев, А.А. Кутьков, В.Е. Андреев, Труды Новочерк. политех. ин-та «Вопросы теории трения, износа и смазки», 215, 130 (1969).
 27. В.С. Кальницкий, Г.А. Сіренко, Труды Новочерк. политех. ин-та «Трение, износ и смазка», 263, 120 (1971).
 28. Г.А. Сіренко, В.А. Щеголев, В.С. Кальницкий, А.А. Кутьков, В.І. Гладков, Жидкая смазка: А. с. 50687 (СССР), МКИ С10М33/04 / №997652. Заявл. 16.08.68. Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 6.04.70.
 29. Г.А. Сіренко, А.А. Кутьков, А.С. Смирнов, В.С. Кальницкий, В.І. Гладков, К.М. Бирюк, В.А. Щеголев, Пластическая смазка: А. с. 63570 (СССР), МКИ С10М33/04/ №1521841. Заявл. 09.07.70. Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 3.07.72.
 30. Г.А. Сіренко, Пластическая смазка: А. с. 75197 (СССР), МКИ С10М33/04/ №1552979. Заявл. 3.08.72. Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 14.11.73.
 31. Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський, Р.В. Гриневич, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (3), 678 (2009).
 32. Г.А. Сіренко, А.А. Кутьков, Межвуз. сб. «Машиностроение и металлообработка», 14, 34 (1974).
 33. Г.А. Сіренко, В.П. Свідерський, В.Д. Герасимов, Н.Д. Журавлев, Сб. науч. трудов: «Применение синтетических материалов», 106 (1975).
 34. О.В. Кузишин, Н.О. Сіренко, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія, XVI, 107 (2012).
 35. Н.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Р.В. Нгуєвуч, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія, XVI, 121 (2012).
 36. Г.О. Сіренко, Н.І. Луцишин, О.В. Шийчук, Проблеми трибології, 3, 64 (2003).
 37. Г.О. Сіренко, Н.І. Луцишин, Фізика і хімія твердого тіла, 5 (2), 330 (2004).
 38. Г.О. Сіренко, Н.І. Луцишин, Фізика і хімія твердого тіла, 5 (3), 147 (2004).
 39. Н.І. Луцишин, Г.О. Сіренко, Вопросы химии и химической технологии, 3, 40 (2004).
 40. Г.О. Сіренко, Н.І. Луцишин, Полімерний журнал, 26 (3), 181 (2004).
 41. Г.О. Сіренко, Н.І. Луцишин, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (1), 176 (2007).
 42. Н.І. Луцишин, Г.О. Сіренко, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія, V, 59 (2008).
 43. О.В. Кузишин, Г. Сіренко, О. Завойко, Вісник Прикарпат. нац. ун-ту імені Василя Стефаника. Хімія, IV, 57 (2004).
 44. Г.А. Сіренко, И.И. Новиков, В.П. Захаренко, А.М. Завойко, Л.В. Новожилов, Б.Е. Смирнов, Р.В. Гриневич, З.Н. Поляков Смазка для этиленовых компрессоров сверхвысокого давления: А.с. 1063105 (СССР), МКИ С10М1/28; С10М3/22/ №3263977. Заявл. 23.03.81. Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 22.08.83. Опубл. 1983. Бюл. №47.
 45. Г.А. Сіренко, Смазочная композиция: А.с. 1121285 (СССР), МКИ С10М1/18/ №3500694. Заявл. 15.10.82. Опубл. 30.10.84. Бюл. №40. С. 68.
 46. Г.А. Сіренко, Смазочная композиция: А.с. 1167195 (СССР), МКИ С10М33/04; С10N30/06/ №3500693. Заявл. 15.10.82. Опубл. 15.07.85. Бюл. №26. С. 111.
 47. Г.А. Сіренко, В.А. Венгржановский, Р.В. Гриневич, Химия и технология топлив и масел, 6, 32 (1977).
 48. Г.А. Сіренко, Р.В. Гриневич, В.А. Венгражовский, В.І. Кириченко, Сб. науч. трудов: «Применение синтетических материалов», 178 (1975).
 49. Г.А. Сіренко, В.П. Свідерський, А.А. Кутьков, Сб. науч. трудов: «Применение синтетических материалов», 184 (1975).
 50. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, В.І. Кириченко, Мастильна паста: Пат. 17916А (Україна), МКИ С10М5/07/ №95020851. Заявл. 23.02.95. Опубл. 3.06.97. Оф. бюл. "Промислова власність". №5. 1997.
 51. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Мастильна композиція: Пат. 21510А (Україна), МКИ С10М5/07/ №95020852. Заявл. 23.02.95. Опубл. 16.12.97. Оф. бюл. "Промислова власність". №2. 1998.
 52. Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський, Мастильна композиція: Пат. 18077А (Україна), МКИ С10М1/28; С10М1/18/ №95031240. Заявл. 20.03.95. Опубл. 17.06.97. Оф. бюл. "Промислова власність". №5. 1997.

53. Б.Л. Литвин, Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, Р.М. Вишневецький, Вопросы химии и химической технологии, 4, 144 (2005).
54. Г.А. Сіренко, О.Л. Сав'як, А.В. Шийчук, Трение и износ, 27 (6), 659 (2006).
55. Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (3), 641 (2007).
56. Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Б.Л. Литвин, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (1), 189 (2009).
57. O.V. Kuzyshyn, V.I. Kutyshenko, H.O. Sirenko, L.Ya. Midak, L.M. Kutyshenko, Математичні методи в хімії і біології, 1 (2), 169 (2013).
58. O. Kuzyshyn, H. Sirenko, L. Midak, Східно-Європейський журнал передових технологій, 4 (6), 27 (2013).
59. O.V. Kuzyshyn, H.O. Sirenko, Фізика і хімія твердого тіла, 14 (1), 122 (2013).
60. Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Залежність теплофізичних властивостей полімерних композитів від типу і форми наповнювачів. Хмельницький: Технолог. ін-т.-1992.- 12с.- Деп. в УкрНТЕД 30.07.1992.- №1169.- Ук.92 // Анот. в ж. "Композиційні полімерні матеріали", 1992. №6. С.12.
61. Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Л.М. Кириченко, Нау.-практ. конф. «Еколого-економічна освіта в Подільському регіоні» (Хмельницький, 1995), С. 53.
62. Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Темат. зб. наук. праць техн. ун-ту Поділля «Проблеми сучасного машинобудування» (ТУП, Хмельницький, 1996).
63. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Наук. зб: «Всеукр. наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського», 8, 25 (1998).
64. Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.В. Кузишин, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, Полімерний журнал, 30 (4), 338 (2008).
65. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, Наук. зб: «Всеукр.наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського», 8, 40 (1998).
66. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, 39-ий Міжнарод. Семинар: «Моделювання та оптимізація композитів. Раціональний експеримент у матеріалознавстві» (Наукова рада по комп'ютерному матеріалознавству Міжнародної інженерної академії, Одеса, 2000), С. 54.
67. Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В. Ковтун, Зб "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах", 1 (9), 100 (2002).
68. Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В. Ковтун, Праці Міжнародного симпозиуму "Трибофатика" (Тернопіль. держ. техн. ун-т ім. Івана Пулюя, Тернопіль, 2002), С. 733.
69. О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.В. Шкрібляк, Г.І. Гринишин, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія, VI, 57 (2008).
70. О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія, V, 65 (2008).
71. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Вопросы химии и химической технологии, 2, 171 (2004).
72. В.С. Кальницький, Г.А. Сіренко, Труды Новочерк. политех. ин-та «Трение, износ и смазка», 263, 114 (1971).

Кириченко Віктор Іванович – доктор педагогічних наук, кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри хімії.

Сіренко Геннадій Олександрович – заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Нездоровін Василь Павлович – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімічної технології.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН

УДК 678.643'42'5:678.028:678.743+541.64

Г.О. Сіренко¹, М.І. Мартинюк¹, І.А. Мандзюк²

Метод та методологія дослідження деформаційних та пружних властивостей епоксидних композитів під час твердіння та термоударів

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна
²Хмельницький національний університет,
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Розглянуто відомі та удосконалений новий метод дослідження деформаційного та напруженого станів епоксидних композицій під час твердіння (хімічна та термічна усадка) та композитів під час термоударів. Приведені результати порівняльних статистичних оцінок деформаційних властивостей епоксидних композитів відомим та удосконаленим новим методами. Показано, що удосконалений новий метод дає більш точні та надійні результати, ніж відомий. Аналізуються результати кореляційних зв'язків напружень з деформаціями епоксидних композицій та кінетика розвитку деформацій під час твердіння та жорстких термоударів.

Ключові слова: метод, методологія, деформація, пружність, епоксидна смола, твердіння, композиція, композит, тензодавач, усадка, термоудари, статистичні оцінки.

H.O. Sirenko¹, M.I. Martynyuk¹, I.A. Mandzyuk²

Method and Methodology Research of Deformation and Elastic Properties of Epoxy Composites During Hardening and Thermal Shocks

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine
²Khmelnitsky National University,
11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

It is examined known and improved new method of research of deformation and elastic properties of the epoxy compounds during hardening (chemical and thermal contraction) and composites during thermal shock. It is given the results of comparative statistical estimation of deformation properties of epoxy composites known and new advanced methods. It is shown that the improved new method gives more exact and reliable results than are known. It is analyzed the results of strain correlation with deformation of epoxy compositions and kinetics of deformation development during hardening and hard thermal shocks.

Key words: method, methodology, deformation, elasticity, epoxy resin, hardening, composition, composite, strain gauge, contraction, thermal shock, statistical marks.

Стаття постуила до редакції 15.07.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

1. Терморективные смолы – ненасыщенные полиестерные, эпоксидные, полиорганосилоксановые, фенолометанальные тощо та їх суміші у вигляді композитів

на їх основі широко застосовуються у різних галузях техніки як ізолюючі, зв'язуючі тощо матеріали [1-7].

Серед них композиції та композити (компаунди) на основі епоксидних смол [8-18] з добавками

11.	Закон Джоуля	Joule's law	Величина внутрішньої енергії ідеального газу залежить тільки від температури.
12.	Закон дії мас	Mass action law	1. У хімічній термодинаміці: закон, що пов'язує активності (концентрації) реагентів у стані хімічної рівноваги. Для хімічної реакції: $aA + bB = cC + dD$; концентрації реагентів x задовільняють залежність: $[C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b = K_c$, де a, b, c, d – стехіометричні коефіцієнти; K_c – константа хімічної рівноваги. 2. У хімічній кінетиці: закон передбачає, що швидкість елементарної гомогенної хімічної реакції, для якої молекулярність співпадає з порядком реакції, за сталої температури є прямо пропорційною добутковій концентрації реагентів у степенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам речовин у рівнянні реакції.
13.	Закон збереження енергії	Energy conservation law	В ізольованій системі сума енергій усіх перетворень, що відбуваються в ній, є сталою, якщо відсутні в системі ядерні реакції, за якими частина маси перетворюється в енергію.
14.	Закон збереження маси	Mass conservation law	У замкненій системі за будь-якого хімічного процесу сума мас реагентів є сталою.
15.	Закон [правило] йонної сили Люїса-Рендалла	Lewis - Randall's ionic strength law [rule]	У розведених розчинах сильних електролітів однакової йонної сили ($I < 0,02$) середній коефіцієнт активності даного електроліту має одне й теж значення, незважаючи на природу розчину.
16.	Закон кінетичний	Rate law	Вираз для швидкості хімічної реакції, в якому є лише концентрації реагентів, сталі швидкості та часткові порядки реакції.
17.	Закон Кірхгофа	Kirchhoff's law	Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури описується різницею сум теплосмостей продуктів реакції і реагентів, тобто різницею теплосмостей кінцевого й початкового станів системи.
18.	Закон Кольрауша незалежного руху йонів	Kohlrausch's law of independent ionic motion	Гранична еквівалентна провідність (A_0) електроліту є сумою граничних йонних еквівалентних провідностей аніонів (A_{0-}) та катіонів (A_{0+}): $A_0 = A_{0-} + A_{0+}$. У випадку молярної електропровідності: $A_0 = n_1 A_{0-} + n_2 A_{0+}$, де n_1 та n_2 – кількості йонів у молекулі.
19.	Закони Коновалова	Konowaloff's laws	Закони, що стосуються рівноваги рідина – газ у системах з необмеженою змішуванистю у рідкій фазі: 1. Газова фаза збагачується тим компонентом, додавання якого до системи викликає збільшення пружності пари над нею (тобто компонентом, що знижує температуру кипіння суміші). 2. Точці максимуму на кривій пружності пари відповідає мінімум на кривій температури кипіння і навпаки. Ці точки є точками азеотропів.
20.	Закон кратних співвідношень	Law of multiple proportions	Якщо два атоми первнів, що реагують між собою, утворюють декілька сполук, то різні масові кількості одного первня, що сполучаються з однією і тією ж масовою кількістю другого, відносяться як невеликі цілі числа. Відтак, атоми первнів завжди з'єднуються між собою у певних масових кількостях, що відповідають їх еквівалентам. Наприклад, оксиди нітрогену N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , у яких масова кількість кисню, з'єданого з однаковою масовою кількістю нітрогену, знаходяться у співвідношенні 1:2:3:4:5.
21.	Закон Кулона	Coulomb law	Сила взаємодії (F) двох статичних точкових електричних зарядів (q_1 та q_2) прямо пропорційна добутковій абсолютних величин їх зарядів та обернено пропорційна квадратові відстані між ними (r): $F = q_1 q_2 / 4\pi\epsilon_0 r^2$, де ϵ – відносна діелектрична проникність середовища; ϵ_0 – діелектрична проникність вакууму.
22.	Начало термодинаміки перше	First law of thermodynamics	У будь-якому процесі приріст внутрішньої енергії (ΔU) закритої системи є рівним сумі енергій, наданих у цій процесі системі у вигляді двох форм – термодинамічної роботи (ΔL) та тепла (ΔQ), тобто: $\Delta U = \Delta L + \Delta Q$.

23.	Начало термодинаміки друге	Second law of thermodynamics	Неможливим є перехід енергії у формі тепла від тіла менш нагрітого до тіла більш нагрітого (з вищою, ніж попередня, температурою). Математичний опис його ґрунтується на тому, що для кожної (n компонентної) фази існує функція стану (S) – ентропія фази: $S_i = f(U_i, V_i, b_{i1}, \dots, b_{im})$, де U – внутрішня енергія; V – об'єм; b_1, \dots, b_n – кількість молів компонентів фази; i – номер фази системи. Ентропія системи є величиною екстенсивною, тобто ентропія всієї системи є сумою ентропій окремих фаз (S_i). При адиабатичних переходах між локальними рівноваговими станами системи виконується принцип зростання ентропії.
24.	Начало термодинаміки третє	Third law of thermodynamics	У рівноваговій системі можна відібрати енергію у формі тепла тільки певну кількість енергії, при цьому термодинамічна температура прямує до абсолютного нуля, а ентропія зменшується до певного значення (S_0), яке: 1) дорівнює нулю у випадках абсолютно чистих однокомпонентних та впорядкованих багатоконпонентних фаз, які знаходяться у стані рівноваги; 2) є додатним і залежить тільки від числа компонентів у випадку неупорядкованих багатоконпонентних фаз.
25.	Закон об'ємних співвідношень	Law of combining volumes	Об'єми газів реагентів і продуктів реакції за сталої температури та сталої тиску відносяться між собою як невеликі цілі числа.
26.	Закон періодичний первнів	Periodic law	Фізико-хімічні властивості первнів є періодичною функцією їх атомних мас, порядковий номер первня при тому відповідає позитивному зарядові атомного ядра. Всі відомі нині первні вкладаються у 7 періодів, в яких, при їх розташуванні один під одним, утворюються 8 вертикальних груп, що складаються з головних і побічних підгруп: тоді номер групи (за винятком перехідних первнів, лантанідів та актинідів) рівний числу електронів на s - та p -оболонках (для основних підгруп) або на s - та d -оболонках (для побічних підгруп). Формальне представлення періодичної системи первнів може бути різним (на сьогодні відомо, офіційно визнаних, 118 первнів, але найпопулярнішим у хімії є зображення у вигляді скороченої або розгорнутої таблиці).
27.	Закон Рауля	Raoult law	Парціальні тиски (p_i) пари кожного з компонентів ідеального розчину за сталої температури є пропорційними до концентрацій цих компонентів у рідкій фазі (x_i), виражається в мольних частках: $p_i = p_i^0 x_i$, де p_i^0 – пружність пари чистого розчинника.
28.	Закон розбавлення Оствальда	Ostwald dilution law	Рівняння для сталої електролітичної дисоціації (K_c): $K_c = c / (A_0 - A_c)$, де A_0 та A_c – рівновагова провідність електроліту під час безконечного розбавлення та за концентрації (c). Закон використовується як наближення під час опису властивостей розбавлених розчинів слабких електролітів.
29.	Закон сталості складу, [сталі співвідношень]	Law of definite proportions	Різні зразки даної індивідуальної речовини, незалежно від їх способу отримання, мають певний постійний склад з однаковим масовим співвідношенням первнів, які входять до її складу.
30.	Закон Стокса	Stokts's law	Довжина хвилі світла флюоресценції більша за довжину хвилі збуджуючого світла: спектр флюоресценції прилягає до спектру вбирання з боку довжин хвиль. У полярних розчинниках ці спектри можуть бути розділені значним інтервалом довжин хвиль.
31.	Закони Фарадея	Faraday's laws	Кількість речовини, що взяла участь у хімічній реакції на електроді, пропорційна кількості електрики, що пройшла по контуру. Кількості різних виділених (чи перетворених) речовин у реакціях на електродах (у випадку протікання рівних кількостей електрики) пропорційні їх електрохімічним еквівалентам b_e : $B = Q b_e / 96500$, де Q – кількість електрики, що пройшла через систему.

26. Х. Хэллэм, Дж. Тернер, И. Битта и др., Колебательная спектроскопия: Современные воззрения. Тенденции развития (Мир, Москва, 1981).
27. А.П. Крешков, Основы аналитической химии, том 3, Физико-химические (инструментальные) методы анализа (Химия, Москва, 1970).
28. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию (ИЛ, Москва, 1961).
29. Ю.О. Ластухін, С.А. Воронов, Органічна хімія: Підручник (Центр Європи, Львів, 2001).
30. Б.Л. Литвин, Фізичні методи дослідження будови органічних речовин: методичний посібник (Прикарпатський національний університет ім. В.Стефаника, Івано-Франківськ, 2009).
31. Б.Л. Литвин, А.Л. Романюк, Фізичні методи дослідження органічних речовин: Методичний посібник (Прикарп. національний ун-т ім. В.Стефаника, Івано-Франківськ, 2003).
32. Н.П. Максютіна, Ф.Е. Каган, Ф.А. Митченко и др., Методы идентификации лекарственных препаратов (Химия, Москва, 1985).
33. Мала гірнича енциклопедія. В 3-х том. За ред. В.С. Білецького (Донбас, Донецьк, 2004).
34. Л.С. Маянц, Б.С. Алербух, Теория и расчет интенсивностей в колебательных спектрах молекул (Наука, Москва, 1971).
35. О.М. Мельниченко, В.Г. Герасименко, В.С. Бітюцький, Н.В. Соболева, Аграрні вісті, (2-3), 34 (2008).
36. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений (Мир, Москва, 1965).
37. К. Накомото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений (Мир, Москва, 1966).
38. К. Накомото, ИК и КР спектры неорганических и координационных соединений: Монография (Мир, Москва, 1991).
39. Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков, Физические методы исследования в химии: Учебник (Мир, Москва, 2003).
40. Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина, Основы молекулярной спектроскопии: Учебном пособии (Мир, Москва, 2008).
41. Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер, Определение строения органических соединений (Мир, Москва, 2006).
42. Г.Н. Семенович, Т.С. Храмова, ИК и ЯМР-спектроскопия полимеров. Справочник по физической химии полимеров (Киев, 1985).
43. Д. Кендал, Прикладная инфракрасная спектроскопия (Мир, Москва, 1970).
44. А. Финч, П. Гейтс, К. Редклиф, Ф. Диксон и др., Примененние длинноволновой ИК-спектроскопии в химии (Мир, Москва, 1973).
45. Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил, Спектрометрическая идентификация органических соединений (Мир, Москва, 1977).
46. А. Смит, Прикладная ИК-спектроскопия (Мир, Москва, 1982).
47. В.А. Соболев, В.А. Тертых, Ж. Практ. Спектры, 10, 928 (1969).
48. Л.И. Тарутина, Р.Ф. Позднякова, Спектральный анализ полимеров (Ленинград, 1986).
49. Н.А. Чумаевский, Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IVБ и VB групп. Монография (Наука, Москва, 1971).
50. А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий, О.П. Рябушко, Физико-химические методы анализа (Высш. школа, Москва, 1968).
51. Г.В. Юхневич, Инфракрасная спектроскопия воды: Монография (Наука, Москва, 1973).

Сіренко Геннадій Олександрович – заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Мартинюк Марія Іванівна – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Солтис Любов Михайлівна – кандидат хімічних наук, член-кореспондент Академії технологічних наук України, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

ТЕОРІЯ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ

УДК 378.016:54

В.І. Кириченко, В.П. Нездоровін

Сучасна освітня концепція і досконалість інформаційно-дидактичної системи навчальних фундаментальних дисциплін вищої школи

*Хмельницький національний університет,
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна*

Розглядаються питання, що пов'язані з розробкою інноваційно-освітньої концепції вищої школи, зокрема технічної школи, та її вплив на рівень досконалості системи інформаційно-дидактичного забезпечення навчального процесу з фундаментальних дисциплін, а відтак й на ефективність і якість освіти, на формування системного творчого мислення та творчої особистості студента.

Ключові слова: інноваційна концепція, інформаційно-дидактичне забезпечення, навчальний процес, фундаментальна дисципліна, студент, системне мислення, творча особистість.

V.I. Kyrychenko, V.P. Nezdorovin

The Modern Educational Concept and Perfection Information and Didactic System of Teaching Fundamental Disciplines of High School

*Khmelnytsky National University,
11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine*

The problems associated with the development of innovative educational concept of higher technical education and its impact on the level of perfection the information and didactic ensure the educational process in the basic disciplines, and hence on the efficiency and quality of education, the formation of systems thinking and the student's creative personality traits.

Key words: innovative concept, information and didactic provision, educational process, fundamental discipline, student, system thinking, creative personality.

Стаття поступила до редакції 20.01.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

Сучасне навчання фундаментальним дисциплінам вищої школи, зокрема технічної школи, не відповідає вимогам сьогодення, що спричинено низкою накопичених і загострених у традиційному навчальному процесі суперечностей. Мова йде про такі суперечності:

а) між зростаючими вимогами до рівня фундаментальної підготовки студентів, зокрема інженерного напрямку та методичною недосконалістю інформаційно-освітньої системи;

б) між значною за обсягом та досить складною за науково-пізнавальними процедурами системою

базової фундаментальної науки та її недостатньою трансформованістю в інформаційну систему навчальної дисципліни, а отже і неадаптованістю до вимог і потреб навчальної діяльності студента, особливо до потреб самостійної його роботи;

в) між визнанням домінуючого впливу інформаційно-дидактичного (ІД) забезпечення навчального процесу на інтенсивність і ефективність засвоєння студентом знань та недослідженістю нинішнього його стану з точки зору впливу на методику і технологію навчання, а також потенціалу його розвитку як системи;

г) між інноваційними вимогами сучасної кредитно-модульної системи (КМС) вищої освіти сто-

совно організаційних і технологічних аспектів навчального процесу та неадаптованістю до них традиційного інформаційно-дидактичного забезпечення навчального предмета, особливо з точки зору рівня підготовленості його до мультимедійних технологій навчання і самостійної роботи студента з опанування знань.

I. Постановка проблеми

Розв'язання суперечностей, накопичених у навчальному процесі фундаментального етапу вищої освіти, як назрілої проблеми, можливе лише за умов інноваційно-продуктивного оновлення і вдосконалення найважливіших складників цілісної педагогічної системи навчального предмета на засадах поглиблення фундаменталізації – гуманізації – індивідуалізації вищої освіти. Як і будь-яка інформаційна система, інформаційно-освітня або педагогічна системи є досить складними за структурою та ієрархією окремих її складників, функціональних властивостей та зв'язків між ними.

Для ефективного управління функціями такої системи важливо уявити собі її оптимізовану конструкцію. Саме тому запропонована структурно-логічна схема освітньої системи навчальної фундаментальної дисципліни з функціональними зв'язками між її складниками (рис. 1).

Досконалість провідних складників такої освітньої системи, як і окремих її підсистем, зокрема інформаційно-дидактичного забезпечення, навчально-методичного комплексу (НМК) тощо (рис. 1), чинить вирішальний вплив на інтенсивність і ефективність навчального процесу. Саме такий навчальний процес здатний сформувати у студента розвинені розумові здібності, системне творче мислення, основи професійної компетентності й інтелекту, а також уміння і навички неперервного навчання й розвитку. Отже, розроблення досконалої педагогічної системи навчальної дисципліни повинно базуватись на якісно розробленій концепції, яка слугуватиме одночасно і методологічною основою і джерелом практичних рекомендацій побудови систем [1-4].

II. Основний зміст дослідження

Відомо, що науково-технічний прогрес породжує нагальну потребу все більш раціонального і ефективного методичного відображення накопичених досягнень цього прогресу у формі системної науково-технічної інформації певних наук: від фундаментальних до загально-технічних та галузевих. Методика відображення інформаційних систем та технологій їх представлення науковому та інженерно-технічному співтовариству повинні базуватися на нових концептуальних засадах. Саме в цьому контексті науково-технічне співтовариство розробило і упростило в практику представлення та передавання інформації сучасну концепцію

науково-технічного (НТ) конструктивізму як методологічну основу відображення змісту конкретних інформаційних систем [2, 3, 5].

Постійний розвиток і удосконалення концепції науково-технічного конструктивізму призвів до створення найбільш досконалої її прикладної форми – мультимедійно-комп'ютерної технології навчання. Не важко передбачити, що всезростаюче значення концепції науково-технічного конструктивізму, перспективність розвитку його різноманітних форм як методу досягнення певної їх досконалості, повинно знайти своє відображення також і у інформаційно-освітніх системах навчальних предметів вищої школи (ВШ), зокрема технічної школи (ВТШ). Важливо переконати як освітянську громадськість, так і студентів у необхідності оволодіння основами концепції науково-технічного конструктивізму та методами її реалізації у практичній, навчальній та інженерній формах діяльності, показати переваги використання і концепції, і методу. Очевидно, що упровадження в навчальний процес вищої школи основ даної концепції та методу її реалізації у різних конструктивних формах, а також практичного їх використання у навчанні, повинно спиратись на підґрунтя навчально-методичного модифікування їх на засадах когнітивно-психологічних механізмів розвитку розумових і творчих здібностей студента та його науково-технічного, системного мислення [2, 3, 6].

Саме таким вимогам відповідає запропонована концепція операціонально-когнітивного конструктивізму (ОКК) під час формування сучасних інформаційно-освітніх систем вищої школи і, зокрема одних із найскладніших – систем інформаційно-дидактичного забезпечення навчального процесу – фундаментальних дисциплін [1, 3, 6]. У концепції операціонально-когнітивного конструктивізму можна умовно виділити дві важливі складові (рис. 2):

- а) операціональна як методологічна основа концепції з сучасними інваріантними формами, наприклад, оперантного та моделювального навчання;
- б) когнітивний конструктивізм, як прикладна основа, яка враховує когнітивно-психологічні механізми формування у студента вмій і навичок проектування і конструювання гіпотетичних (уявних) і реальних моделей та конструктивів навчальних об'єктів, процесів і явищ, а отже і модельно-творчого та модельно-розвивального мислення студента в конструктивно оформленому освітньому середовищі, наприклад: когнітивної теорії особистості, «Я-концепції» тощо.

З точки зору функціонального впливу на інтенсивність та ефективність навчання концепція операціонально-когнітивного конструктивізму спирається на означення «операції», зокрема таких типів [3, 6, 7]:

- а) операція як процесуальна зовнішня дія студента, яка направлена на сприйняття і розуміння методично виділених елементарних клітин системно побудованої інформації (так звана екстеріориза-

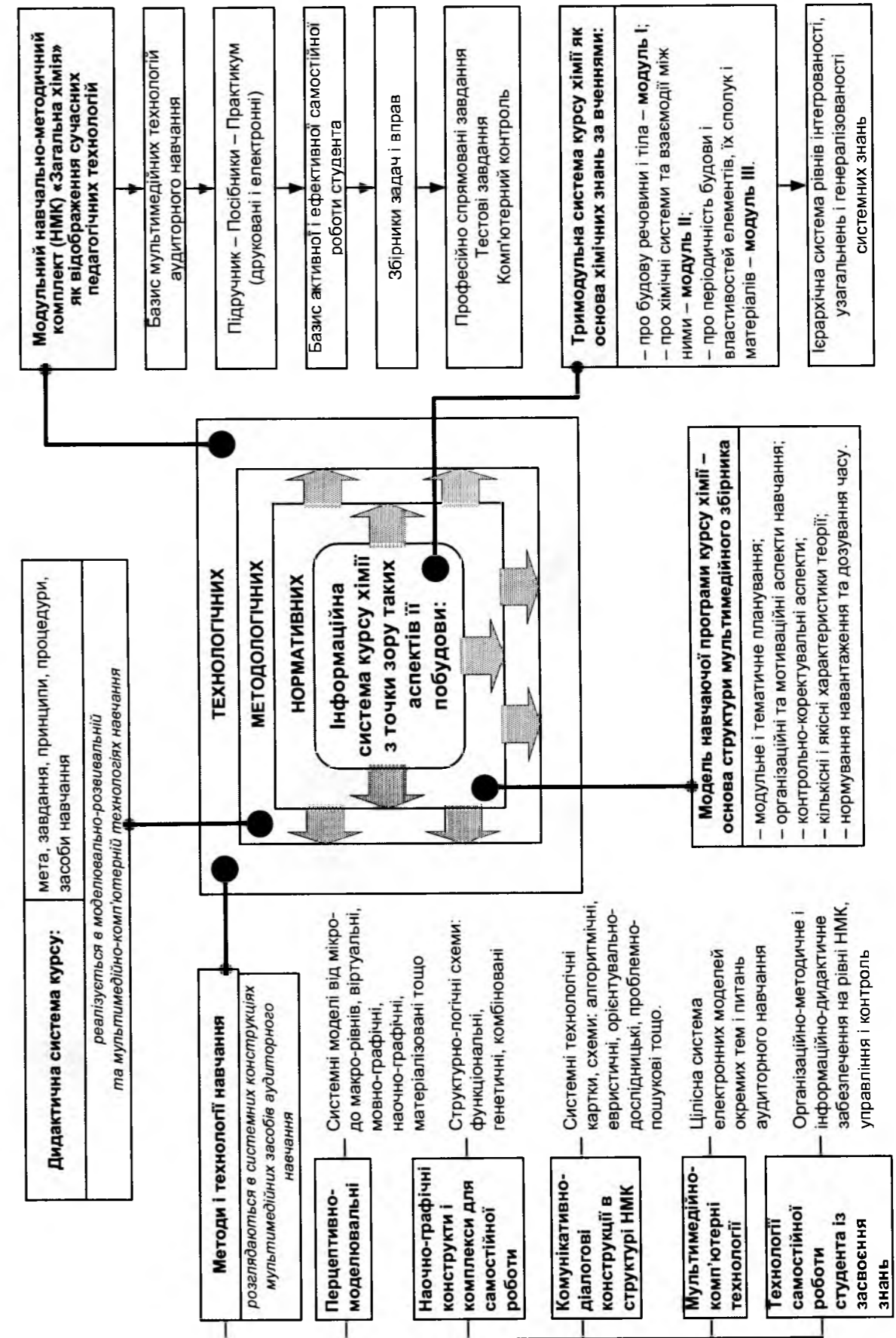


Рис. 1. Структурно-логічна модель складників педагогічної системи навчальної дисципліни вищого навчального закладу (ВНЗ) та функціональних зв'язків між ними.

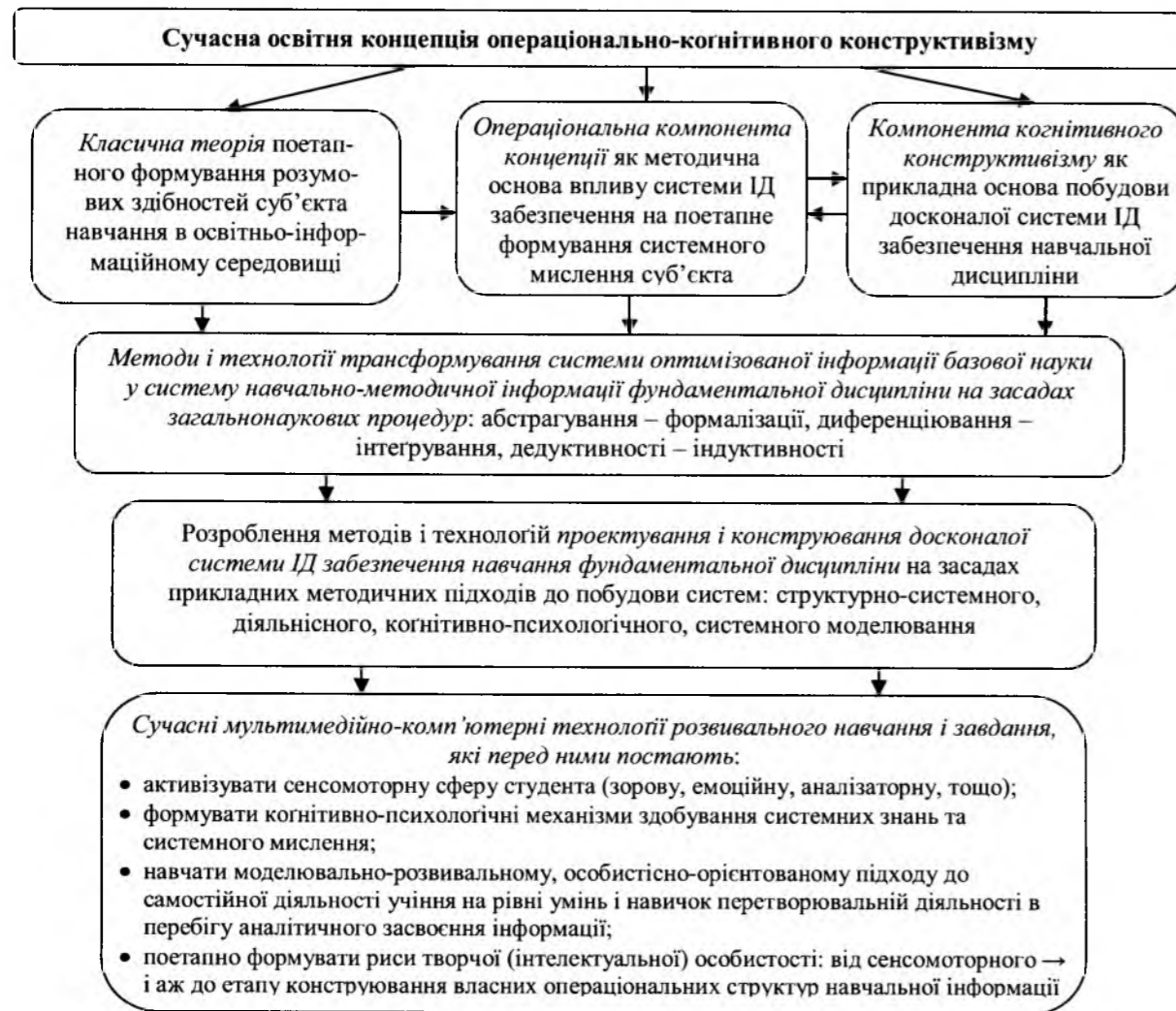


Рис. 2. Структурно-логічна схема, що ілюструє вплив освітньої концепції на досконалість системи інформаційно-дидактичного забезпечення навчального процесу з фундаментальних дисциплін, отже, і на інтенсивність, ефективність та якість навчання.

ція знань) з чіткою ієрархізацією структури і функцій, узгодженість дій елементів системи тощо;

б) операція як процесуальна внутрішня дія студента, генетично похідна від зовнішнього предметного впливу інформаційної системи (так звана інтеріоризація) і скоординована з іншими діями в певну системну діяльність;

в) операція когнітивного конструктивізму як сума операцій аналізу заданих (вже готових) або побудованих власними зусиллями суб'єкта структурних одиниць системи знань: оперантів – різнорівневих моделей (від мікро- до макро-) – конструктів тощо, які активізують розуміння об'єктів і явищ, емоції, уявлення, функції символічного відображення осмислених форм і образів об'єктів інформації.

Результати дослідження показали, що за впливом охарактеризованих операціональних функцій на розвиток творчого мислення студента та рис його інтелектуальної особистості, розроблена конструкція узгоджується із положеннями класичної операціональної концепції, в тому числі й стосов-

но умовно виділених чотирьох рівнів їх впливу на розвиток особистості студента [1-4]:

а) на сенсорному рівні, пов'язаному із активізуванням практично всіх сприймаючих систем студента, зокрема зорової, емоційної, аналізаторної тощо;

б) на операціональному рівні, коли студент активізує процесуальні операції інформаційного конструктивізму, тобто прагне методично аналізувати побудовані у навчальній літературі готові конструкти об'єктів пізнання;

в) на стадії конкретних операцій, коли у студента лише починається формування умінь і навичок побудови найпростіших образних форм навчальних об'єктів за зразками і аналогіями;

г) на стадії формалізованих операцій з осмислено-усвідомленого проектування і конструювання студентом власних когнітивних моделей і конструктів, вищого рівня розвитку розумових здібностей і мислення.

Отже, як видно із вищенаведеного, функціональні операції когнітивно-психологічних механіз-

мів навчання і умовні стадії розвитку рис творчої особистості студента відповідно до операціональної складової концепції, формують у нього власну методичку когнітивного конструктивізму, яка в системі якісного інформаційно-дидактичного середовища створює розвивально-моделювальну технологію ефективного навчання. За різнобічністю функціонального впливу концепції операціонально-когнітивного конструктивізму на якість методично розробленого освітнього середовища фундаментальної навчальної дисципліни можна оцінити лише виходячи з аналізу всього комплексу наочно-графічних конструкцій, що відображають як структуру педагогічної системи, так і динаміку формування її досконалих складників (рис. 1 і 2). Когнітивно-психологічна розробленість даної концепції співвідноситься з дієвістю її впливу на інноваційність методів і технологій побудови досконалої педагогічної системи як цілому, так і кожного з її складників за певними напрямками, зокрема:

а) встановлення внутрішніх і зовнішніх кореляційних зв'язків між складниками і системою загалом;

б) відображення всебічних взаємозалежностей між системою і освітнім середовищем та їх взаємовпливів;

в) досягнення необхідного методико-технологічного рівня розробленості інформаційного середовища навчання: з одного боку, його інтегрованої, а з другого боку, системності і конструктивності його відображення в дидактичних засобах.

Досконалість освітньої концепції взагалі і даної концепції операціонально-когнітивного (ОК) конструктивізму зокрема можна оцінити за її конкретним внеском у формування системно-кореляційного підходу до побудови якісних, різнорівневих освітніх систем: від цілісної системи до кожної із її структурних одиниць як інформаційних підсистем. Розробляючи нову освітню концепцію важливо створити такі критерії її досконалості, які сприяють виділенню в інформаційних системах базової науки і навчальної дисципліни об'єднувальних і визначальних чинників – системно-утворюючих чинників (СУЧ) як методичної основи проектування і конструювання готових складників педагогічної системи за алгоритмом: від інформаційно-дидактичного забезпечення – до сучасного навчально-методичного комплексу в складі підручника, посібника, практикума тощо і далі – до інноваційної технології навчання (рис. 2) [2-4, 8].

Саме комплекс системно-утворюючих чинників послугував основою структурно-системного і когнітивно-психологічного підходів до реалізації методу моделювального конструктивізму під час створення сучасної системи інформаційно-дидактичного забезпечення дисципліни. Серед методично опрацьованого і практично використаного у побудові систем інформаційно-дидактичного забезпечення, навчально-методичного комплексу дис-

ципліни тощо, комплексу системно-утворюючих чинників заслуговують особливої уваги такі, наприклад, концептуальні основи: площини подовженого варіанту Періодичної системи (ПС) первнів (елементів); ієрархічного комплексу критеріїв періодичності; єдності протилежностей та симетричності трьох виділених в інформаційній системі теоретичних вчень як бази побудови її навчальних модулів тощо (рис. 3) [2-4, 8].

Серед низки виділених і методично розроблених функціональних чинників інформаційної системи навчальної дисципліни відзначимо провідні чинники:

а) гармонійність кореляційних зв'язків як у середині системи, так і між системою та зовнішнім середовищем, тобто узгодженість операціональних функцій елементів системи;

б) ієрархічність структури і функцій системи та її підсистем;

в) домінуючі виділеність і методична розробленість визначальних особливостей системи на рівні системних ефектів і якостей, які в їхній нерозривній взаємодії розглядаємо базовими системно-утворюючими чинниками побудови інноваційних наочно-графічних моделей, конструктів і комплексів системи інформаційно-дидактичного забезпечення навчання (рис. 3) [2-4].

Сучасна (за рівнем методологічної розробленості і практичної вираженості) концепція операціонально-когнітивного конструктивізму сприяла розвитку і оновленню педагогічної системи навчальної дисципліни на рівнях її провідних складників:

а) методів і технологій проектування та конструювання інформаційних систем;

б) систем інформаційно-дидактичного забезпечення навчання;

в) інноваційного навчально-методичного комплексу з навчальної дисципліни, перевіреного за її функціональною ефективністю;

г) становленню моделювально розвивальної та особистісно зорієнтованої, мультимедійно-комп'ютерної технології навчання за принципом: «від пізнання Природи – до природи Пізнання» [6-8].

При цьому перцепційно-знакові та апперцепційно-знакові моделі та конструкти інформаційних об'єктів і явищ виконують роль одночасно і засобів, і об'єктів навчальної діяльності, активізуючи сенсорну сферу студента: сприйняття, уявлення, усвідомлення, формування власних форм і образів перетворювальної діяльності тощо. Системна навчальна діяльність зводиться до детермінації певного алгоритму дій на різних освітніх рівнях:

а) комплексу пізнавальних дій на рівні «сприйняття – розуміння – аналіз – уявлення»;

б) пізнавальні дії детермінують розвивально-перетворювальні (операціональні) дії методами аналізу, моделювання, формування висновків, прийняття рішень, коли здійснюється перехід від екстеріоризації до інтеріоризації;

ПЕРСОНАЛІЇ

75 років

Головному редактору журналу
«Вісник Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника. Серія Хімія»

Сіренку Геннадію Олександровичу



*Вітаємо зі славним ювілеєм – 75-річчям з дня народження.
Зичимо міцного здоров'я та творчих успіхів у педагогічній,
науковій, виховній та журналістській діяльності.*

Вірні друзі та аспіранти

- 1. Освіта:**
 - закінчив з відзнакою Макіївське педагогічне училище фізичного виховання у 1960 році за спеціальністю «вчитель фізичного виховання»;
 - закінчив Новочеркаський політехнічний інститут імені Серго Орджонікідзе у 1967 році за спеціальністю «Хімічна технологія пластичних мас», присвоєна кваліфікація «інженера-технолога».
 - 2. Наукові ступені:**
 - кандидат технічних наук (1970 р.) за спеціальністю «Тертя та зношування в машинах»;
 - доктор технічних наук (1998 р.) за спеціальністю «Порошкова металургія та композиційні матеріали».
 - 3. Вчені звання:**
 - доцент кафедри хімічної технології та обладнання опоряджувального виробництва (1977 р.);
 - професор кафедри автомобілів (1998 р.).
 - 4. Почесні звання:**
 - член-кореспондент Академії технологічних наук України за спеціальністю «Високі технології» (2008 р.);
 - дійсний член (академік) Академії технологічних наук України за спеціальністю «Спеціальні технології» (2009 р.);
 - заслужений діяч науки і техніки України (2015 р.).
 - 5. Працює у ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» з 14.03.2001 р. на посадах:** професора кафедри; завідувача кафедри за контрактом (з 1.06.2005 р. до 1.01.2016 р.); з 2.01.2016 р. і до сьогодні – професора кафедри за контрактом.
 - 6. Загальний стаж роботи у вищих закладах освіти III-IV рівня акредитації 44 роки, з них науково-педагогічного стажу – 40 років; працював на посаді професора – 17 років, завідувача кафедри – 18 років.**
 - 7. Освітня навчальна робота:**
 - а) розробив і читає курси лекцій та проводить практичні заняття:**
 - для спеціальності хімія (6 дисциплін) – фізична хімія (I ч.); обробка і моделювання експерименту; математичне моделювання та оптимізація в хімії; тепломасообмін в хімічній технології; фізичні методи дослідження речовин; хімія неорганічних волокон;
 - для спеціальності «біологія» (2 дисципліни) – фізикоїдна хімія; математичні методи в біології;
 - для спеціальності «агрохімія та ґрунтознавство» – фізикоїдна хімія;
 - б) здійснює наукове керівництво** курсових, бакалаврських та магістерських робіт студентів;
 - в) проводив публічні (відкриті) лекції** – 1 лекція за 1 семестр, наприклад: 14.04.2011р. - з курсу «Математичні методи в біології» для групи Б-21, 22, 23 (біологія) на тему: «Математичне планування експерименту. Плани першого порядку».
- 13.12.2011 р. – з курсу «Обробка і моделювання експерименту» для групи Х-5(м/с) (хімія) на тему: «Кореляційний аналіз».
- 14.05.2012 р. – з курсу «Математичні методи в біології» для груп Б-21, Б-22 (біологія) на тему: «Кореляційний аналіз».
- 10.10.2013 р. – з курсу «Фізична хімія» для групи Х-31 (хімія) на тему: «Теоретичні основи теплосмності та теоретичні дослідження теплосмності металів і сплавів».
- 11.12.2013 р. – з курсу «Математичні методи в хімії та хімічній технології»: II. «Обробка та моделювання експерименту» для групи Х-51 (хімія) на тему: «Математичне планування експерименту. Методологічні концепції та плани першого порядку Бокса».
- 4.04.2014 р. – з курсу «Фізичні методи дослідження речовин» для групи Х-31 на тему: «Термографічний аналіз».
- 2.06.2015 р. – з курсу «Математичне моделювання та оптимізація в хімії» для групи Х-41 (хімія) на тему: «Математичне планування за допомогою магічних квадратів».
- 13.10.2015 р. – з курсу «Фізична хімія» для групи Х-31 (хімія) на тему: «Параметри та функції термодинамічних станів і процесів».
- 10.05.2016 р. – з курсу «Математичні методи моделювання в хімії» для групи Х-41 (хімія) на тему: «Статистичні нульові та альтернативні гіпотези. Критерії та методи для їх перевірки».
- 8. Освітньо-наукова робота** (підготовка науково педагогічних кадрів):
 - здійснював наукове керівництво аспірантів та пошукачів під час підготовки кандидатських дисертацій (захищено 12 кандидатських дисертацій за весь період наукової діяльності: Свідерський В., Мандзюк І., Семенюк М., Дроботов О., Тараненко С., Будник А., Мідак Л., Солтис Л., Кузишин О., Базюк Л., Шийчук А., Складанюк М.);
 - здійснює наукове консультанство під час підготовки 2 докторських дисертацій (Татарчук Т., Солтис Л.).

4) був вченим секретарем та членом 3-х спеціалізованих вчених рад по захисту кандидатських та докторських дисертацій;

5) здійснює аналіз підготовки на кафедрі науково-педагогічних кадрів через аспірантуру та докторантуру;

6) здійснює аналіз наукових, навчально-методичних, виховних і політичних публікацій та винахідницької діяльності кафедри.

14. Здійснює наукову, навчально-методичну та з питань виховної та політичної роботи співпрацю на рівнях:

I. Внутрішня кафедральному у сумісних публікаціях з:

1) доцентом, к.ф.-м.н. **Кузишин О.В.** – загалом **106 публікацій**, з них: 1 монографія, 2 словника, 41 наукових статей, 22 тези та матеріали доповідей на наукових конференціях та 40 навчально-методичних публікацій;

2) доцентом, к.х.н. **Мідак Л.Я.** – загалом **90 публікацій**, з них: 53 наукових статей, 24 тези та матеріали доповідей на наукових конференціях та 13 навчально-методичних публікацій;

3) викладачем, к.х.н. **Солтис Л.М.** – загалом **72 публікації**, з них: 44 наукових статей, 13 тези та матеріали доповідей на наукових конференціях, 10 навчально-методичних публікацій та 5 публікацій з питань виховання студентів;

4) доцентом, к.ф.-м.н. **Базюк Л.В.** – загалом **66 публікацій**, з них: 1 монографія, 30 наукових статей, 13 тези та матеріали доповідей на наукових конференціях, 22 навчально-методичних публікацій;

5) к.ф.-м.н. **Складанюк М.Б.** – загалом **28 публікацій**, з них: 18 наукових статей, 8 тези та матеріали доповідей на наукових конференціях, 2 навчально-методичні публікації;

6) доцентом, к.х.н. **Татарчук Т.Р.** – загалом **17 публікацій**, з них: 1 довідник, 10 наукових статей, 7 навчально-методичних публікацій;

7) професором, д.х.н. **Шийчуком О.В.** – загалом **15 публікацій**, з них: 9 наукових статей, 3 тези та матеріали доповідей на наукових конференціях, 3 навчально-методичних публікацій;

8) доцентом, к.х.н. **Тарас Т.М.** – загалом **3 публікації**, з них: 1 навчально-методичний посібник, 2 навчально-методичної публікації;

9) доцентом, к.х.н. **Луцась А.В.** – **1** наукова стаття;

10) доцентом, к.х.н. **Лучкевичем Є.Р.** – **1** навчально-методична публікація;

11) доцентом, к.т.н. **Матківським М.П.** – **1** навчально-методична публікація.

II. Міжкафедральному з кафедрами ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»:

у формі підготовки науково-педагогічних кадрів шляхом наукових консультацій аспірантам та викладачам – науковим керівникам, сумісних з ними або окремих публікацій та редагування статей в журналах «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія «Хімія»» та «Математичні методи в хімії та біології» наукових семінарів з кафедрами:

I. Біології та екології;

II. Органічної та аналітичної хімії;

III. Матеріалознавства та новітніх технологій;

IV. Фізики і хімії твердого тіла;

V. Теоретичної та експериментальної фізики;

VI. Біохімії та біотехнології тощо.

III. Всеукраїнському із навчальними та науковими установами:

1) Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАНУ;

2) Ботанічний сад ім. Гришка НАНУ;

3) Інститут хімії поверхні НАНУ;

4) Національний університет «Львівська політехніка»;

5) Львівський національний університет ім. Івана Франка;

6) Івано-Франківський національний університет нафти і газу;

7) Сумський державний університет;

8) Київський національний університет;

9) Луцький національний технічний університет;

10) Хмельницький національний університет;

11) Ужгородський національний університет;

12) Івано-Франківський національний медичний університет тощо.

IV. Міжнародному із навчальними та науковими установами:

1) Аграрний університет (Польща, м. Бидгошч);

2) НДІ «Ленинхиммаш» (м. Санкт-Петербург, РФ);

3) НДІ «НИИ графіт» (м. Москва, РФ) тощо.

15. Рейтингова оцінка роботи складала:

• перше місце на кафедрі щорічно;

• у 2014 році 382 бали (рейтинг – I місце на кафедрі неорганічної та фізичної хімії);

• у 2015 році 572 бали (рейтинг – I місце на кафедрі неорганічної та фізичної хімії та I місце в Інституті природничих наук).

16. Інформація про Сіренка Г.О., як науковця, педагога та політика опублікована у таких виданнях:

1. Сіренко Г.О. // «Хто є хто в українській політиці». – Київ: Тов-во «К.І.С.», 1998. – С.366.

2. Сіренко Г.О. // «Хто є хто в Україні». – Київ: Тов-во «К.І.С.», 1999. – С. 259.

3. Сіренко Г.О. // «Хто є хто в Україні». – Київ: Тов-во «К.І.С.», 2000. – С. 445.

4. Сіренко Г.О. // «Наукова еліта Івано-Франківщини: доктори наук, професори Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. – Івано-Франківськ: Зоря, 2007. – с. 99-100.

5. «Сіренко Геннадій Олександрович – до 70-ти річчя від дня народження» // Фізика і хімія твердого тіла, 2011. Т.12, №1, – с. 257-259;

6. «Вітаємо з 70-літтям та 40-ми роковинами науково-педагогічної діяльності». Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Сер. «Хімія», 2011, Вип. XI, – С. 166-167;

7. «Сіренко Геннадій Олександрович – до 75-ти річчя від дня народження» // Фізика і хімія твердого тіла, 2015. Т.16, №4, – С. 753-756.

17. Захоплення:

• українською філософією та світоглядними засадами і системами Григорія Сковороди, Ореста Хмельовського, Володимира Шаяна, Галини Лозко, Сергія Плачинди, Михайла Відейка, Валерія Войтовича, Івана Зайця, Любові Саннікової, Юрія Шилова, Володимира Осипчука-Сковороди та Романа-Марії-Олександера графа на Шептицях (митрополита Андрія Шептицького);

• історією України; українською поезією Тараса Шевченка, Лесі Українки, Івана Франка, Василя Стуса, Валентина Бендюга, Ліни Костенко, Василя Симоненка, Слапчука тощо та російського поета Сергія Єсеніна;

• живописом Катерини Білокур, Віктора Крижанівського, Івана Марчука, Опанаса Заливахи тощо.

18. Життєве кредо: «Україна понад усе: здобудеш українську національну державу, або згинеш у боротьбі за неї!» (орійське та козацьке походження зобов'язує!), «Добро перемагає зло!», «Свобода людини, свобода творчості!».

Редакційна колегія

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

Журнал «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» друкує статті та іншу інформацію в галузі хімічних наук.

Журнал публікує наукові статті за результатами досліджень (від 4 до 20 сторінок) і наукові оглядові статті (до 30 сторінок), рецензії та матеріали на правах дискусії в галузі хімічних наук за такою тематичною спрямованістю: неорганічна хімія; органічна хімія; аналітична хімія; фізична хімія; фізика і хімія колоїдних систем; хімія високомолекулярних сполук; хімічна технологія пластичних мас; радіохімія; трибохімія; хімія і технологія мастильних матеріалів; композиційні матеріали; хімічна технологія; біоорганічна хімія (хімічні науки); хімія твердого тіла; фізико-хімія твердого тіла; фізика і хімія поверхні (хімічні науки); медична хімія; фармацевтична хімія; токсикологічна хімія; харчова хімія; фізика і хімія металів; агрохімія та хімія ґрунтів; екологія; математичні методи в хімії та хімічній технології; стандартизація та охорона праці в хімічній промисловості тощо.

Журнал друкує статті з світоглядних засад природознавства; біографії та наукової діяльності видатних хіміків; з основ наукових досліджень; з методики викладання хімії; з української хімічної термінології та номенклатури. Журнал публікує новітні навчальні програми з хімії; новітні методи наукових досліджень в хімії; науково-методичні та навчально-методичні розробки з хімії та хімічної технології тощо.

Журнал «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» видається 2 рази на рік зі статтями українською та англійською мовами.

Рукопис подається автором українською або англійською мовами у двох примірниках. До рукопису додається диск з текстовим файлом. Електронна версія статті може бути надіслана до редакції електронною поштою.

Статті повинні бути виконані згідно наступних правил:

На першій сторінці слід вказати:

1. Коди PACS або УДК.
2. Ініціали та прізвище (а) автора (ів).
3. Назва статті.
4. Установа, де виконано роботу (повна назва та повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.

Розширена анотація: обсяг – до 250 слів; українською та англійською мовами. Перед текстом анотації відповідною мовою вказуються: прізвища та ініціали всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів).

Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей

Анотації повинні бути:

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті та результати досліджень).
4. Структурованими (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані перфектною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в обсяг від 100 до 250 слів).

Ключові слова: їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.

Текст: папір формату А4; поля: нижнє, верхнє та праве – 2 см, ліве – 3 см; текстовий редактор: Microsoft Word (*.doc); шрифт набору: Times New Roman, розмір: 14 кегль; інтервал між рядками: 1,5 пт; текст набирається без переносів, на всю ширину сторінки. Назва статті (16 кегль), а також заголовки підрозділів (13 кегль), відзначаються напівжирним шрифтом. У назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих. Всі одиниці розмірностей повинні бути представлені у Міжнародній системі одиниць (SI).

Рівняння: необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Кожен новий рядок формули повинен бути окремим об'єктом, за винятком систем рівнянь, об'єднаних фігурною дужкою, або матриць і т.п. Вирівнювання – по центру сторінки без абзацного відступу. Формули розміщуються з нового рядка після тексту, текст після формули – також із нового рядка. Нумерація формул – у круглих дужках, притиснутих до правого краю границі тексту. Необхідно давати визначення величин, що з'являються в тексті, формулах і таблицях вперше.

Таблиці: повинні бути виконані у табличних редакторах. Обов'язково в тексті повинні бути посилання на таблиці.

Рисунки: приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (*.orj) (вставлені безпосередньо у Word). Рисунки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати. Рисунки повинні бути контрастними, чіткими, без розводів. Рисунки в статті повинні розташовуватися після посилань на них у тексті. Кожен рисунок супроводжується підписом – номер рисунка і його назва. Підпис починається з нового рядка, вирівнювання – по центру.

Посилання на літературу: повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті. Список літератури набирається шрифтом Times New Roman (12 кегль); інтервал між рядками 1,5 пт; текст набирається без переносів, на всю ширину сторінки.

Для посилань на літературні джерела інформації використовуються наступні формати:

Книги: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

Приклад:

1. А. Анго, Математика для электро- и радиоинженеров (Наука, Москва, 1965).

Журнали: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва журналу (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

Приклад:

2. И.И. Аргатов, Ю.А. Фалин, Трение и износ, 29 (2), 111 (2008).

Матеріали конференцій: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

Приклад:

3. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Сьома Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень 2011» (ІнтерГрафіка, Полтава, 2011), с. 35.

Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом.

До рукопису додаються:

1. **Угода про передачу авторських прав.**
2. **Рекомендація** до друку одного з членів редакційної колегії журналу або перелік можливих рецензентів з їхньою адресою.
3. Бажано надати редколегії **експертний висновок:** висновок експертної комісії про можливість відкритої публікації даної роботи (для авторів з України і країн-республік колишнього ССРСР). За відсутністю експертного висновку всю відповідальність за можливість відкритої публікації поданої інформації несуть автори.
4. **Відомості про авторів:** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова та електронна адреси кожного з авторів. Слід вказати також адрес для листування.

Статті надсилаються за адресою:

Редакція журналу «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна

Домашня сторінка в мережі інтернет: <https://sites.google.com/site/visnikhimia>

E-mail: gen.sirenko@gmail.com, soltys86@gmail.com

Тел.: (0342)59-61-69, (096)8139353, (067)9567542.

ЗМІСТ**ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО**

І.В. Сулима, Г.О. Сіренко. Тверді мастильні матеріали (огляд).....4

МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХІМІЇ ТА ХІМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ

Г.О. Сіренко, Д.А. Фундюк, Г.Я. Стефанюк. Теорія та аналіз випадкових процесів: 1. Коливання та коливальні системи (огляд).....19

АГРОХІМІЯ ТА ҐРУНТОЗНАВСТВО

В.М. Світовий, І.Д. Жилик. Вплив арсену і плюмбуму на вирощену озиму пшеницю у чорноземі опідзоленому.....30

НЕОРґАНІЧНА ХІМІЯ

Т.Р. Татарчук, У.Л. Куш. Теорія кристалічного поля шпінельних структур.....34

А.О. Стецьків, В.В. Павлюк. Дослідження тетрарної сполуки $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$ методом монокристалу.....40**ОРґАНІЧНА ХІМІЯ**

Х.В. Буждиган, С.А. Курта. Виділення ароматних речовин з кави методом відгонки з водяною парою.....44

КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис. Математичний опис процесів диспергування вуглецевих волокнистих матеріалів та полімерних композицій за хемо-механо-активаційною технологією.....52

ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ПОВЕРХНІ

С.І. Трофименко, Н.В. Сич, М.М. Циба, О.І. Піддубна, О.М. Пузій. Вуглецеві адсорбенти з кукурудзяних качанів, що одержані мікрохвильовим активуванням фосфорною кислотою.....67

О.А. Дударко. Сучасний поступ у синтезі каталізаторів із сульфурпохідними у поверхневому шарі.....72

ФІЗИКА ТА ХІМІЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

G.I. Troyanovskaya. Solid Lubricants and Coating for Operation in Vacuum.....77

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Нездоровін. Комплексна переробка технічних олій: концепція, методи і технології процесів.....87

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН

Г.О. Сіренко, М.І. Мартинюк, І.А. Мандзюк. Метод та методологія дослідження деформаційних та пружних властивостей епоксидних композитів під час твердіння та термоударів.....97

Г.О. Сіренко, М.І. Мартинюк, Л.М. Солтис. Фізичні методи дослідження речовин (курс лекцій). Вступ.....113

ТЕОРІЯ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ

В.І. Кириченко, В.П. Нездоровін. Сучасна освітня концепція і досконалість інформаційно-дидактичної системи навчальних фундаментальних дисциплін вищої школи.....125

ХІМІЧНІ НОВИНИ

Періодична таблиця поповнилася новими первнями (елементами).....133

ПЕРСОНАЛІЇ

Сіренко Г.О.....136

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ.....142

CONTENT**CHEMICAL MATERIAL SCIENCE**

I.V. Sulyma, H.O. Sirenko. Solid Lubricants (Review).....4

MATHEMATICAL METHODS IN CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

H.O. Sirenko, D.A. Fundyur, H.Ya. Stefanyuk. The Theory and Analysis of Random Processes: 1. Oscillations and Oscillating System (Review).....19

AGROCHEMISTRY AND SOIL SCIENCE

V.M. Svitovy, I.D. Zhylyak. The Influence of Arsenic and Plumbum for Winter Wheat Grown in the Podzolized Chernozem.....30

INORGANIC CHEMISTRY

T.R. Tatarchuk, U.L. Kush. Crystal Field Theory for Spinel.....34

A.O. Stetskiv, V.V. Pavlyuk. Single Crystal Study of the Quaternary Compound $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$40**ORGANIC CHEMISTRY**

Kh.V. Buzhdyhan, S.A. Kurta. Selection of Odorous Substances from Coffee Using the Method of Distillation with Water Vapor.....44

COLLOIDAL CHEMISTRY

H.O. Sirenko, L.M. Soltys. The Mathematical Description of the Processes of Dispersion of Carbon Fiber Materials and Polymer Compositions by Chemo-Mechano-Activation Technology.....52

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACE

S.I. Trofymenko, N.V. Sych, M.M. Tsyba, O.I. Piddubna, O.M. Puziy. Carbon Adsorbents from Corncobs Obtained by Microwave Activation of Phosphoric Acid.....67

O.A. Dudarko. Trends in the Synthesis of Catalysts with Sulfonic Acid Derivatives in the Surface Layer.....72

PHYSICS AND CHEMISTRY OF LUBRICANTS

G.I. Troyanovskaya. Solid Lubricants and Coating for Operation in Vacuum.....77

CHEMICAL TECHNOLOGY

V.I. Kyrychenko, H.O. Sirenko, V.P. Nezdorovin. Complex Processing of Technical Oils: Concept, Methods and Technology Processes.....87

RESEARCH METHODS OF SUBSTANCES

H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, I.A. Mandzyuk. Method and Methodology Research of Deformation and Elastic Properties of Epoxy Composites During Hardening and Thermal Shocks.....97

H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, L.M. Soltys. Physical Methods of Investigation of Substances (Lectures). Introduction.....113

THEORY OF EDUCATIONAL PROCESS

V.I. Kyrychenko, V.P. Nezdorovin. The Modern Educational Concept and Perfection Information and Didactic System of Teaching Fundamental Disciplines of High School.....125

CHEMICAL NEWS

Periodic Table Replenished with New Elements.....133

PERSONS

Sirenko H.O.....136

RULES FOR AUTHORS.....142

Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Наукове видання

ВІСНИК

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Серія Хімія. Випуск XX. 2016.
Видається з 1995 р.

Ministry of Education and Science of Ukraine
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

Scientific Publication

HERALD

of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University
Series Chemistry. Number XX. 2016.
Published since 1995

Головний редактор: Сіренко Г.О.
Відповідальний редактор: Солтис Л.М.

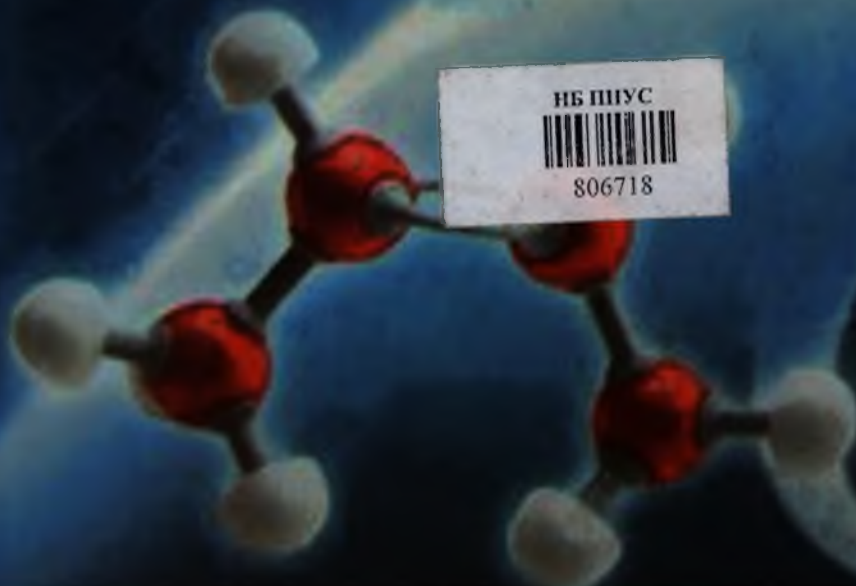
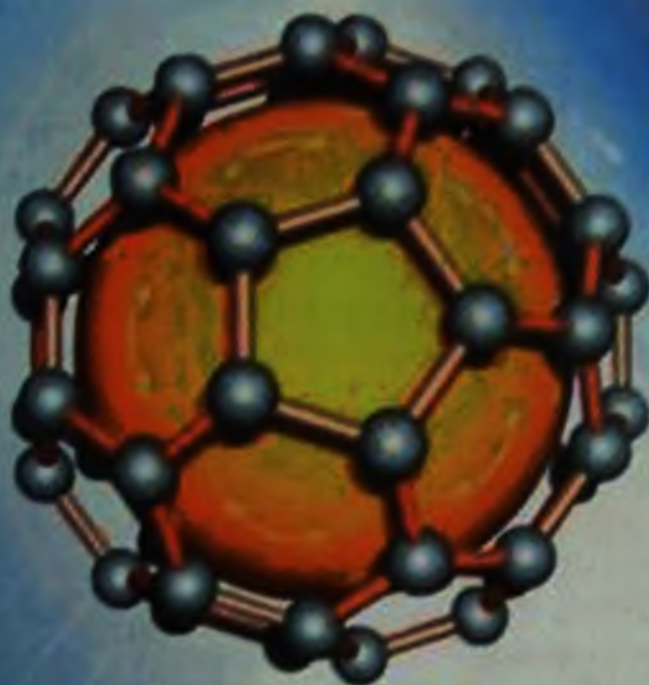
Склад редакційної колегії затверджено Вченою Радою
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
(протокол № 10 від 3 листопада 2015 року)



Підписано до друку 15.09.2016 р.
Формат 60×84/8. Папір офсетний.
Гарнітура «Times New Roman»
Ум. друк. арк. 17,2.
Замов. 50. Тираж 100 прим.

Друк:
підприємець Голіней О.М.
вул. Галицька, 128,
м. Івано-Франківськ, 76000
тел.: (0342)58-04-32, (050) 540 30 64
e-mail: gsm1502@ukr.net

Свідоцтво суб'єкта підприємницької діяльності
Серія В01 № 585433 від 19.07.2002 р.



НБ ПНУС
806718