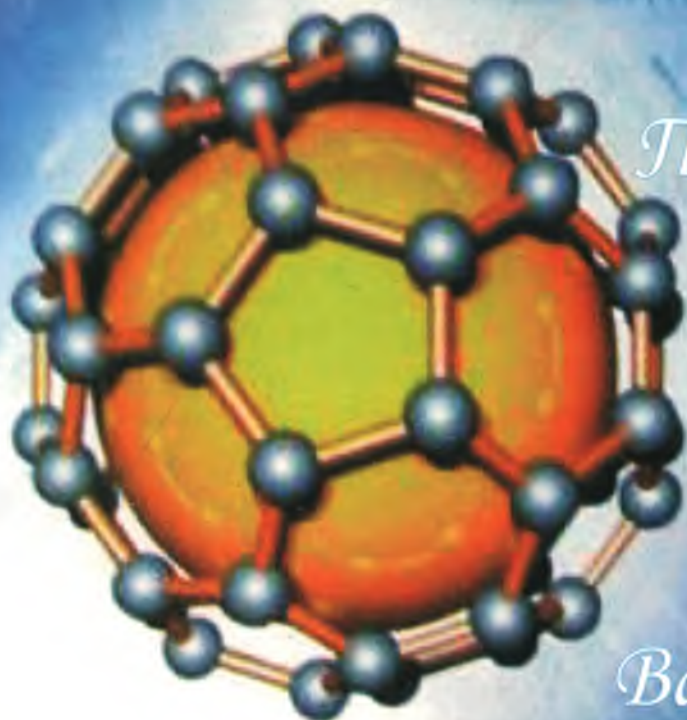


Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника



ВІСНИК

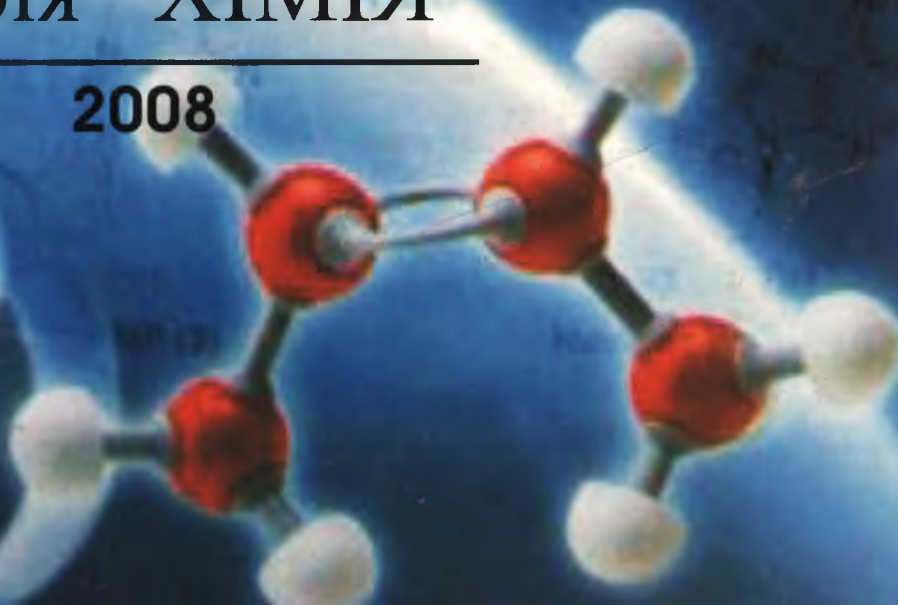
*Прикарпатського
національного
університету
імені*

Василя Стефаника

ВИПУСК VI

Серія ХІМІЯ

2008



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ
імені Василя Стефаника**

СЕРІЯ ХІМІЯ

ВИПУСК VI



Івано-Франківськ
Гостинець
2008

НБ ПНУС



738248

ББК 541
В53

Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. - Івано-Франківськ: Гостинець. Видавець Третяк І.Я.– 2008.- Випуск VI.

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

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

Редакційна рада:

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

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

Редакційна колегія:

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

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

Наукове видання

Зареєстроване Міністерством юстиції України
Свідоцтво про державну реєстрацію України
Серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007р.

Засновник:

Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

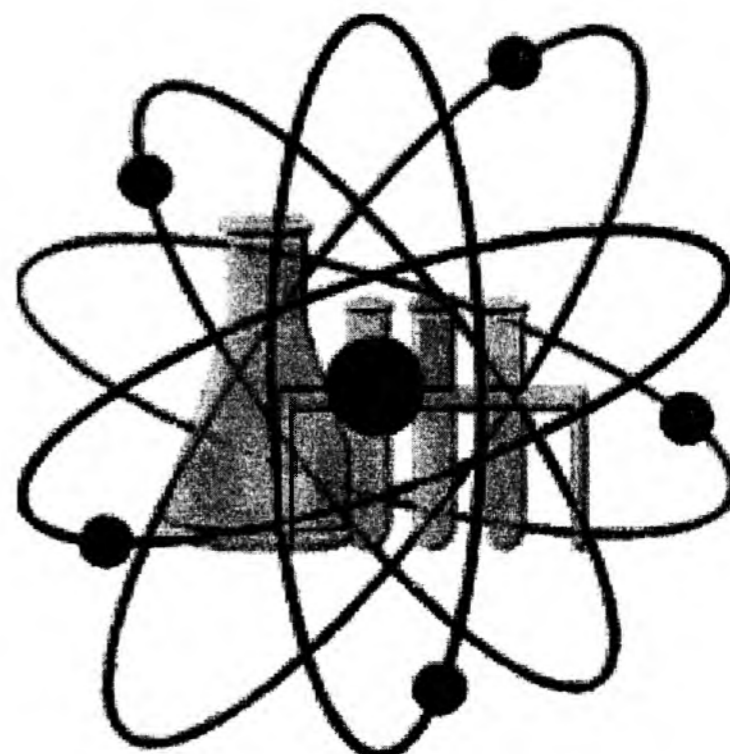
Випуск VI друкується за ухвалою Вченої ради Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Протокол № 8 від 4.03.2008 р.

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

© Автори статей

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника

ВІСНИК
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
Серія ХІМІЯ
ВИПУСК VI



КОРОЗИЯ ТА ХІМІЧНИЙ ОПІР МАТЕРІАЛІВ
НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ
ОРГАНІЧНА ХІМІЯ
АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
ФІЗИЧНА І КОЛОЇДНА ХІМІЯ
ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК
ПЛАСТИЧНІ МАСИ
ТРИБОХІМІЯ

ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ
ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ
УКРАЇНСЬКА ХЕМІЧНА ТЕРМІНОЛОГІЯ І НОМЕНКЛАТУРА
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

КОРОЗИЯ ТА ХІМІЧНИЙ ОПІР МАТЕРІАЛІВ

УДК 620.169: 541.182.3

О.Р.Микитин, В.П.Беженар

Підвищення довговічності залізобетонних конструкцій калійного виробництва шляхом гідрофобізації поверхневого шару бетону

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

Розглянуті питання пов'язані з механізмом проникнення хлорид-йонів у гідрофобований дрібнозернистий бетон різної густини при дії порошку полімінеральної калійної руди. Встановлено, що проникнення хлорид-йонів у гідрофобований дрібнозернистий бетон в умовах дії полімінеральної калійної руди підпорядковується основним закономірностям дифузійної кінетики. Гідрофобізація поверхневого шару бетону значно зменшує швидкість проникнення хлорид-йонів вглиб бетону, підвищуючи довговічність залізобетону у 2-6 разів у залежності від величини відносної вологості повітря і густини бетону. Найбільш ефективна гідрофобізація поверхні бетону у випадку високої вологості повітря. Дані про концентрацію хлорид-йонів на поверхні бетону і величину ефективних коефіцієнтів дифузії дозволяють прогнозувати довговічність залізобетонних конструкцій в умовах дії пилу полімінеральної калійної руди.

Ключові слова: бетон, поверхневий шар, полімінеральна калійна руда, гідрофобізація.

O.R. Mykytyn, V.P. Begenar

Hydrofobization of surface layer of concrete as the method of increasing the lasting quality of reinforced concrete

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

The penetration mechanism of chloride-ions into the water-proofed fine-grained concrete with different viscosity by the action of polymineral potassium.

Hydrofobization of surface layer of concrete decreases the penetration velocity of chloride-ions, and increases the lasting quality of reinforced concrete by 2-6 times depending on specific air moisture. The most effective hydrofobization occurs when the specific air moisture is high.

Key words: concrete, surface layer, polymineral potassium, hydrofobization.

Стаття поступила до редакції 15.05.2008; прийнята до друку 2.09.2008.

Вступ

Дослідження стану залізобетонних конструкцій калійного виробництва показує, що основним видом їх руйнування в агресивній атмосфері є корозія арматури. Як правило, вона викликається прониканням в бетон агресивних хлорид-йонів, їх накопиченням біля поверхні арматури до певного критичного значення та ржавіння металу. Шар продуктів корозії створює тиск на бетон і відколює захисний шар, що

приводить конструкцію в стан, непридатний для експлуатації.

Мета роботи полягала в тому, щоб в лабораторних умовах дослідити способи підвищення захисної здатності бетону по відношенню до арматури шляхом:

- 1) зменшення дифузії хлорид-йонів до арматури шляхом збільшення щільності бетону;
- 2) зменшення дифузії хлорид-йонів до арматури шляхом гідрофобізації поверхневого шару бетону.

I. Експериментальна частина

У лабораторних умовах вивчали кінетику проникання хлорид-йонів у гідрофобований дрібнозернистий бетон різної густини. Зразки-балочки розміром 40x40x160 мм виготовляли з цементно-піщаного розчину складу Ц:П=1:2,5 з В/Ц = 0,6 і Ц:П=1:1 з В/Ц = 0,4 на цементі Миколаївського цементного заводу. Для кожного досліду виготовляли по три паралельних зразки. Після твердіння при пропарюванні і зберіганні в камерах нормального тверднення на протязі місяця їх встановлювали в герметичні камери з певним визначеним режимом вологості. Після набору цементно-піщаними зразками рівновагової вологості, їх покривали зі всіх сторін (крім однієї робочої) епоксидною смолою. Потім проводили гідрофобізацію робочої поверхні зразків 10%-вим розчином силіційорганічної рідини ГКЖ 136-40 в толуолі, потім насипали на неї шар порошку полімінеральної калійної руди. Зразки витримували на протязі тривалого часу в ізолюваних від зовнішнього середовища ємностях, в яких за допомогою певної концентрації сульфатної кислоти підтримувалася відносна вологість повітря 75 і 95%. Дослідження проводили за сталої температури 18±2°C. Через 1, 3, 6 і 12 місяців частину зразків піддавали пошаровому хімічному аналізу, попередньо розпилюючи їх алмазним диском на пластинки товщиною 3-5 мм.

II. Результати та обговорення

Результати досліджень представлені на рис. 1.

Таблиця 1
Значення ефективних коефіцієнтів дифузії $D' \cdot 10^7$ см²/с хлорид-йонів в гідрофобованому дрібнозернистому бетоні різної густини з шару полімінеральної калійної руди при 75 і 95%-вій відносній вологості повітря

Час дифузії (міс.)	Відносна вологість повітря							
	75%				95%			
	В/Ц = 0,6		В/Ц = 0,4		В/Ц = 0,6		В/Ц = 0,4	
	Негідро-фобіз.	Гідро-фобіз.	Негідро-фобіз.	Гідро-фобіз.	Негідро-фобіз.	Гідро-фобіз.	Негідро-фобіз.	Гідро-фобіз.
1	2,40	-	1,23	-	6,69	1,90	4,63	1,91
3	1,12	0,94	1,18	0,65	4,80	1,38	3,17	1,36
6	1,09	0,91	0,82	0,47	4,62	0,95	2,97	0,82
12	1,02	0,77	0,77	0,43	4,54	0,73	2,22	0,65

Порівнюючи дані табл.1, знаходимо також, що підвищення густини цементно-піщаних зразків зменшує швидкість проникання хлоридів при дії порошку полімінеральної калійної руди, в основному, в 1,1-1,6 разів.

Дослідження впливу часу дії порошку полімінеральної руди на дифузійну проникність дрібнозернистого бетону показали (табл. 1), що вона значно зменшується з плином часу, причому

В роботах Беженара В.П., Алексєєва С.М. [1, 2] було встановлено, що проникнення хлоридів в бетон при дії пилу полімінеральної калійної руди, підпорядковується закону квадратного кореня від часу. Це свідчить про те, що їх перенос здійснюється відповідно до законів дифузійної кінетики. Тоді, використовуючи дані (рис. 1, 2), за відомими формулами [3, 4] знаходили ефективні коефіцієнти дифузії хлорид-йонів у гідрофобований дрібнозернистий бетон при дії порошку полімінеральної калійної руди. Одержані значення ефективних коефіцієнтів дифузії приведені в табл.1.

За одержаними даними (табл. 1) гідрофобізація поверхневого шару бетону значно зменшує швидкість проникання хлорид-йонів вглиб бетону. Так, при 95%-вій відносній вологості повітря величина ефективних коефіцієнтів дифузії в гідрофобованих зразках у порівнянні з негідрофобованими зменшується в 3,5 – 6,2 рази в залежності від густини бетону і часу витримки під шаром порошку полімінеральної калійної руди. При 75%-вій відносній вологості повітря ефект гідрофобізації проявляється значно менше: величина ефективних коефіцієнтів дифузії зменшується, в порівнянні з негідрофобованими зразками, всього в 1,1-1,8 рази. Таким чином, знайдено, що гідрофобізація поверхні бетону в умовах дії полімінеральної калійної руди значно зменшує ефективний коефіцієнт дифузії, а також, що вона найбільш ефективна у випадку високої відносної вологості повітря.

місяця витримки, а швидкість проникання після 6-ти і 12-ти місяців витримки зменшується всього в 1,02 рази.

Такий вплив часу дії агресивного пилу на дифузійну проникливість дрібнозернистого бетону пояснюється в першу чергу зміною структури цементно-піщаних розчинів внаслідок гідратації цементного каменю.

Використовуючи обчислені значення ефективних коефіцієнтів дифузії D' і дані про концентрацію хлорид-йонів на поверхні бетону C_0 , за допомогою формули (1) розрахуємо час необхідний для досягнення біля арматури

критичної концентрації хлоридів:

$$\tau = \frac{x^2}{\pi D' \left(1 - \frac{C}{C_0}\right)^2}, \quad (1)$$

де x – глибина залягання арматури, см; C – концентрація хлорид-йонів на глибині x у момент часу τ . За літературними даними [5] такою концентрацією в зразках на основі портландцементу є концентрація Cl^- - йонів у масі рідкої фази бетону. Дані розрахунків за формулою (1) приведені в табл.2.

Таблиця 2

Тривалість пасивуючої дії гідрофобізованого бетону (в місяцях) при дії порошку полімінеральної калійної руди

В/Ц	Відносна вологість повітря, %			
	75		95	
	Негідро-фобізовані	Гідро-фобізовані	Негідро-фобізовані	Гідро-фобізовані
0,4	8,6	15,9	3,1	10,5
0,6	6,7	8,9	1,5	9,4

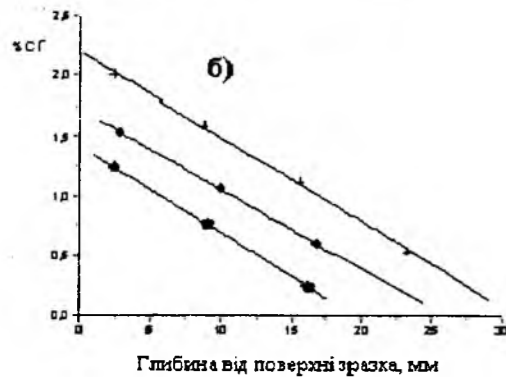
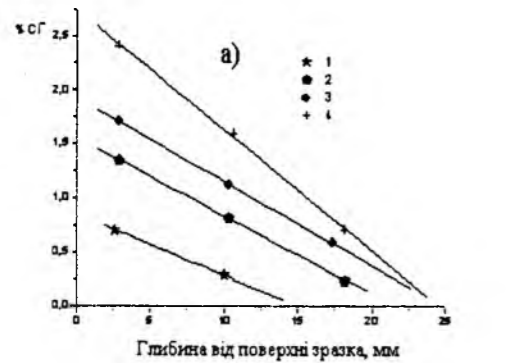


Рис.1. Розподіл хлорид-йонів за перерізом гідрофобізованих зразків з дрібнозернистого бетону (В/Ц=0,6) з часом дії порошку полімінеральної калійної руди при 95%-ій відносній вологості повітря (а) та 75%-ій відносній вологості повітря (б): 1 – 1 міс.; 2 – 3 міс.; 3 – 6 міс.; 4 – 12 міс.

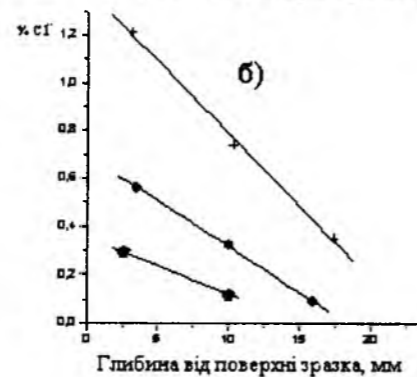
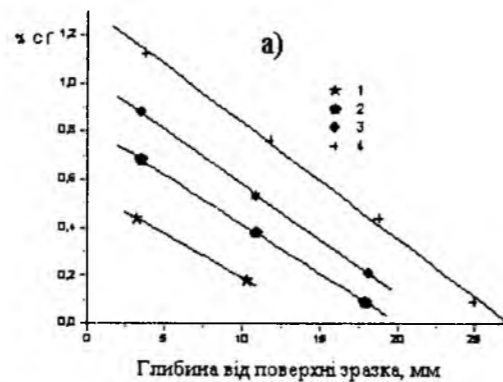


Рис.2. Розподіл хлорид-йонів за перерізом гідрофобізованих зразків з дрібнозернистого бетону (В/Ц = 0,4) з часом дії порошку полімінеральної калійної руди при 95%-ій відносній вологості повітря (а) та 75%-ій відносній вологості повітря (б): 1 – 1 міс.; 2 – 3 міс.; 3 – 6 міс.; 4 – 12 міс.

Висновки

Застосування гідрофобізації поверхневого шару бетону може підвищити довговічність залізобетону в умовах дії порошку полімінеральної калійної руди у 1,3-1,9 разів при

75%-ій відносній вологості повітря і у 3,4-6,3 рази при 95%-ній вологості повітря, при цьому збільшення довговічності залізобетону досягається за рахунок зменшення дифузійної проникливості бетону.

Література

1. Беженар В.П., Алексеев С.Н. Повышение стойкости железобетонных конструкций предприятий калийных удобрений// Бетон и железобетон. – 1983. - №2. – С. 23-25.
2. Беженар В.П. Диффузионная проницаемость мелкозернистого бетона в условиях действия пыли полиминеральной калийной руды. – Сб. депон. статей №952ХП – Д84. "Совершенствование технологии добычи и переработки калийных руд Прикарпатья". – Черкасы: ОНИИТЭХИМ, 1984. – С. 125-130.
3. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики – М.: Наука, 1987. – 735 с.
4. Райченко А.И. Математическая теория диффузии в приложениях – К.: Наукова думка, 1981. – 396 с.
5. Алексеев С.Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне—М.: Стройиздат, 1968 – 231 с.

Беженар В.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної і аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;
Микитин О.Р. – магістр.

Рецензент
Хома М.І. – кандидат технічних наук, професор кафедри органічної і аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

М.В. Солонинка¹, І.Ю. Костів^{1,3}, Я.М. Тиховецький²

Очищення розчину натрій хлориду від домішок

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²ТОВ «Карпатнафтохім» м. Калуш.

³Державний науково-дослідний інститут галургії, м. Калуш

Приведені результати дослідження процесу очищення галітового розчину від домішок магнію «вапняним молоком» і розчином NaOH. Визначені умови для встановлення оптимального співвідношення йонів Ca²⁺: Mg²⁺, необхідного в процесі тонкого очищення розчину від домішок Mg²⁺ і Ca²⁺ для мембранної технології виробництва каустичної соди і хлору.

Ключові слова: галітовий розчин, очищення, домішки.

M.V. Solonynka¹, I.J. Kostiv^{1,3}, Y.M. Tyhovecky²

The purification of sodium chloride solution from mixtures

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²«Karpatnaftohim» Kalush

³The State Scientific Research Institute of Gallurgy, Kalush

The results of the research of process of halite solution purification from magnesium admixtures using lime milk and NaOH solution are given. Conditions for determining of optimal alignment Ca²⁺: Mg²⁺ to diaphragm technology of caustic soda and chlorine production are determined.

Key words: halite solution, purification, admixtures.

Стаття поступила до редакції 24.09.2008; прийнята до друку 24.10.2008.

Вступ

В Домбровському кар'єрі ДП «Калійний завод» ВАТ «Оріана» знаходиться ділянка галітової породи із запасом сировини 32 млн. т. Вона розвідана шляхом пробурювання шести свердловин із сіткою 200 x 200 м на всю товщину соляного пласта (80 – 100 м). Середній склад галіту із рудного тіла на підставі аналізу відібраних проб з кожної свердловини (з кернів через кожні 2 м) становить (мас.%): NaCl – 84,30; K – 0,38; Mg – 0,23; Ca – 0,64; SO₄²⁻ – 2,29; нерозчинний залишок (НЗ) – 12,16. Ця сировина не використовується для електролітичного одержання каустичної соди і хлору через підвищений вміст домішок солей магнію.

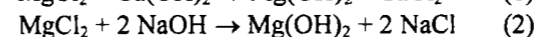
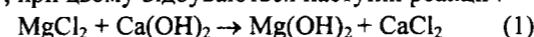
Лабораторні дослідження зразків та промислові випробування технології переробки

руди показали придатність одержаних розсолів для виробництва каустичної соди і хлору електролітичним методом після їх попереднього очищення від домішок магнію і глинистого мулу. Близький до насичення розсіл, отриманий з галітової породи Домбровського кар'єру, має концентрацію домішок йонів Ca²⁺ – 0,77; Mg²⁺ – 0,33; K⁺ – 0,8; SO₄²⁻ – 2,85 і натрій хлориду 308-310 г/дм³ за максимально можливої 317 г/дм³ [1]. Співвідношення між концентраціями йонів Ca²⁺: Mg²⁺ в ньому становить 2,33 і не відповідає регламентному, яке становить 5 – 18 [2].

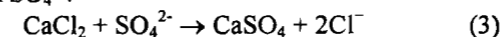
Мета роботи полягала в дослідженні процесу очищення галітового розчину від домішок магнію «вапняним молоком» та розчином NaOH.

I. Експериментальна частина

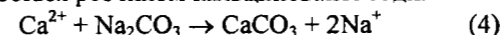
Підвищена концентрація йонів Mg²⁺ в розсолі, одержаному із сировини Домбровського кар'єру, для діафрагмового електролізу зумовлює необхідність попереднього очищення [3] для доведення співвідношення Mg²⁺: Ca²⁺ до регламентного. Для очищення розсолу від магнію використовують «вапняне молоко» або розчин луку, при цьому відбуваються наступні реакції:



За реакцією (1) в розчині разом із зв'язуванням йонів Mg²⁺ зростає концентрація йонів Ca²⁺, які частково вступають у реакцію з йонами SO₄²⁻.



Осадження залишкових йонів Ca²⁺ здійснюється розчином кальцинованої соди.



На стадії тонкого очищення в результаті реакції (2) і (4) утворюється осад, який за співвідношення між концентраціями йонів Ca²⁺: Mg²⁺ = 5-18 утворює агрегати і краще осідає.

Для встановлення оптимального співвідношення між йонами Ca²⁺ і Mg²⁺ вивчено умови доведення розчину натрій хлориду із сировини Домбровського кар'єру до складу, придатного для тонкого очищення і наступного електролізу. Галітовий розчин готували із галітової руди Домбровського кар'єру і води у співвідношенні, встановленому раніше.

Дослідження проводили в термостатованому двостінному скляному реакторі діаметром d=100 мм зі сферичним днищем і мішалкою діаметром d=40 мм, яка оберталась від електродвигуна. Для приготування галітового розчину брали 200 г галітової руди, 0,560 дм³ води і розчиняли протягом 10 хв. за температури 20⁰С. До одержаного мутного розчину додавали 4,0 – 6,0 г «вапняного молока», 10 мл розчину ПАА і відстоювали. Відбирали проби освітленого розчину і визначали в них концентрацію йонів Mg²⁺, Ca²⁺ комплексометричним методом, SO₄²⁻ – ваговим [4] та йонів Na⁺ – методом полум'яної фотометрії [5].

II. Результати та обговорення

З домішок, які містяться в галітовому розсолі, найбільший вплив на електроліз мають солі кальцію і магнію, які попадають в розсіл із галіту. До регламентованих домішок розсолу відносяться також йони сульфатів і домішки нерозчинного залишку.

Результати дослідів із застосуванням для зв'язування частини йонів Mg²⁺ вапняного молока показано на рис. 1.

Очищення розсолу від магнію вапняним молоком призводить одночасно до збільшення

концентрації йонів кальцію, які взаємодіють із сульфатами за реакцією (3). Після осадження гіпсу концентрація йонів Ca²⁺ зростає, що потребує додаткової витрати розчину кальцинованої соди. Оптимальні умови для осадження йонів магнію досягаються за витрат «вапняного молока» 4,2 г на 400 мл галітового розчину, при цьому у розчині встановлюється величина рН = 10 і масове співвідношення Ca : Mg = 16, як показано на рис. 2.

У результаті реакції утворюється суспензія, яка повільно освітлюється, а осад слабо ущільнюється. Результати досліджень показали, що на кожних 0,1% Mg²⁺ розчину, який осаджується, об'єм згущеного осаду становить 9 – 10% від об'єму початкового розчину (значна частина утворюється за рахунок твердих частинок непрореагованого вапняного молока). Із осадом також втрачається частина розчину. Крім того виникають труднощі утилізації чи захоронення цього осаду. Використовуючи розчин каустичної соди, буде утворюватись менша кількість осаду і зменшиться втрата розчину. За технологією виробництва хлору і каустичної соди мембранним методом [2] концентрація йонів кальцію в розсолі перед тонким очищенням повинна становити не більше 0,8 г/дм³, йонів магнію – не більше 0,1 г/дм³, і відповідно їх співвідношення – 8 : 1.

Використання розчину каустичної соди дозволяє регулювати співвідношення між концентраціями йонів Ca²⁺ : Mg²⁺ осадженням частини йонів Mg²⁺. Для досліджень готували розчин NaOH з концентрацією 20 (мас.%) із реактивного NaOH. Результати дослідів із застосуванням розчину NaOH для осадження йонів Mg²⁺ показано на рис. 3.

Співвідношення йонів магнію і кальцію в розсолі при додаванні розчину луку показано на рис. 4.

Як показали одержані результати, осадження частини йонів магнію з галітового розчину додаванням до нього 10 мл 20% розчину луку забезпечує співвідношення Ca²⁺: Mg²⁺ = 8,0. Концентрація йонів магнію знижується до 0,1 г/дм³, а йонів кальцію не змінюється і становить 0,8 г/дм³.

Як лужний реагент у виробництві каустичної соди і хлору можна використати зворотну сіль після випарювання електролітичних лугів, яка містить міжкристалльний розчин луку. В результаті досліджень встановлено також залежність між величиною рН розчину і кінцевою концентрацією йонів магнію.

Таким чином, осадження розчином луку частини домішок магнію з галітового розчину дозволяє одержати розчин, склад якого відповідає вимогам регламенту виробництва каустичної соди і хлору мембранним методом, і забезпечити виробництво власною сировиною – галітовою рудою Домбровського кар'єру.

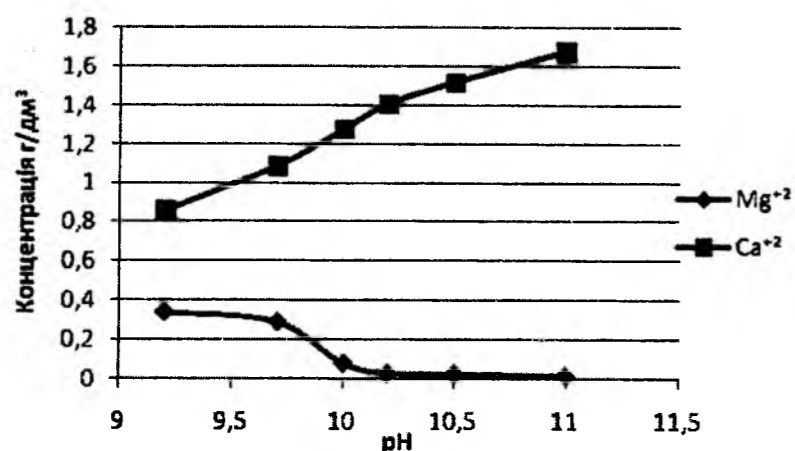


Рис.1. Залежність концентрації йонів магнію і кальцію в галітовому розсолі від рН, при осадженні «вапняним молоком» (1-Mg²⁺, 2-Ca²⁺).

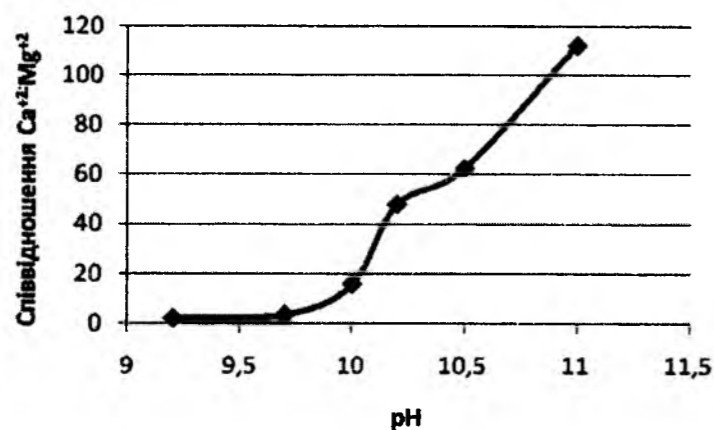


Рис.2. Залежність співвідношення йонів Ca²⁺: Mg²⁺ від рН при осадженні «вапняним молоком».

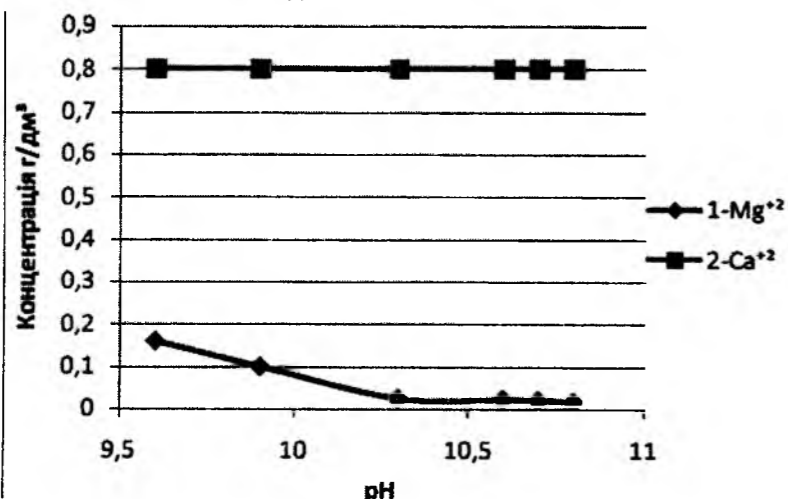


Рис.3. Залежність концентрації йонів магнію і кальцію в сирому розсолі від рН, при осадженні розчином NaOH (1-Mg²⁺, 2-Ca²⁺).

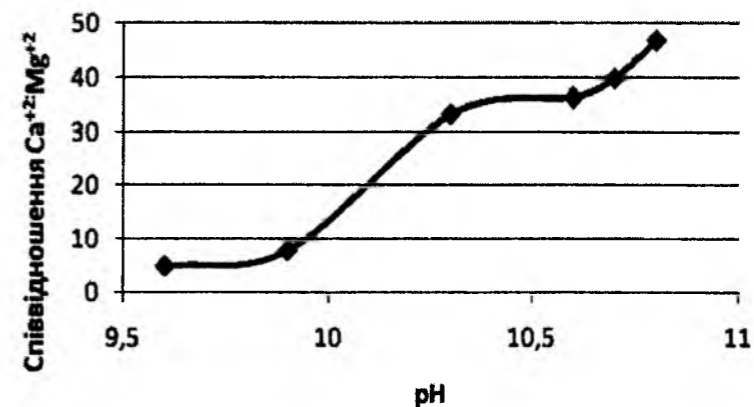


Рис.4. Залежність співвідношення йонів Ca²⁺: Mg²⁺ від рН при осадженні розчином NaOH.

Висновки

1. Осадження частини йонів магнію «вапняним молоком» призводить до підвищення концентрації йонів кальцію в розсолі, що зумовлює додаткові витрати кальцинованої соди для осадження їх надлишку. При цьому утворюється згущений осад, об'єм якого становить 9 - 10% від об'єму початкового

розчину, значна його частина – за рахунок твердих частинок непрореагованого «вапняного молока». Із осадом також втрачається частина розчину.

2. Використання для осадження частини йонів магнію з розсолу розчину луку дозволяє знизити їх концентрацію, при цьому можна встановити співвідношення Ca²⁺: Mg²⁺ = 8,0 яке відповідає технологічному регламенту.

Література

1. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз. - М.: Химия, 1989. - 148 с.
2. Регламент виробництва хлору, каустичної соди мембранним методом. – Калуш, 2008. – 250 с.
3. Фурман А.А., Шрайбман С.С. Приготовление и очистка рассола. - М.: Химия, 1966 г. - 232 с.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. 2. - М.: Химия, 1970. - 456 с.
5. Бабко А.К., Пятницкий И.В. - К.: «Вища школа», 1974. - 352 с.

Солонинка М.В. – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Костів І.Ю. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, директор державного підприємства «Науково-дослідний інститут галургії»;

Тиховецький Я.М. – провідний фахівець технічного управління ТОВ «Карпатнафтохім».

Рецензент

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

М.Г. Волосянко, Є.Р. Лучкевич, І.В. Ляхнюк

**Кисотно-основні перетворення
4,4'-тетразодифенілсульфаміду***Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

За допомогою потенціометричного титрування, спектральних та кінетичних методів визначено параметри кислотно-основних перетворень у водно-лужному середовищі та вивчено кінетику розкладу 4,4'-тетразодифенілсульфаміду. Для цієї сполуки характерне послідовне приєднання чотирьох гідроксильних груп. Найбільша швидкість розкладу 4,4'-тетразодифенілсульфаміду спостерігається при $pK_a/2$, як і у випадку бензендіазонієв. Встановлено, що механізм розкладу залежить від рН середовища та від концентрації діазогідроксидної форми.

Ключові слова: діазосполука, константа кислотності, константа швидкості розкладу, спектрофотометричний метод, потенціометричний метод.

M.G. Volosyanko, E.R. Luchkevich, I.V. Lakhnyuk

The acid-base conversions of 4,4'-tetrazodiphenylsulfamide*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The parameters of acid-basic conversions in an aqueous-alkaline medium are defined with potentiometry, spectral and kinetic methods. The decomposition kinetic of 4,4'-tetrazodiphenylsulfamide has been studied. It is shown that this compound is characterized by consecutive addition of four hydroxyl groups. The maximum rate of 4,4'-tetrazodiphenylsulfamide's decomposition is at $pK_a/2$ the same as for the benzenediazonium compounds. It is determined that decomposition mechanism depends on pH of medium and concentration of the diazohydroxyl form.

Key words: diazocompound, acid constant, constant of decomposition rate, azocoupling, spectrophotometric method, potentiometric method.

Стаття постуила до редакції 12.06.2008; прийнята до друку 4.09.2008.

Вступ

Механізм перетворення солей діазонію, що відбуваються у водному середовищі, можна уявити як сукупність протолітичних та ізомерних переходів. Під сучасну пору, завдяки розвитку та удосконаленню фізико-хімічних методів аналізу, схема перетворень діазосполук отримала пояснення з кількісної сторони. Різноманітність переходів між цими формами зведено до ряду кислотно-основних та ізомерних відношень, які можна зобразити схемою (рис.1) [1-3].

Оскільки більшість робіт присвячені вивченню механізму перетворення діазосполук на прикладі

нітро- і сульфопохідних бензен- та нафталендіазонієв, тому одним із можливих шляхів поступу у цих дослідженнях може бути розширення об'єктів дослідження, серед яких можна назвати бісдіазопохідні діазосполук бензенового ряду.

Мета роботи полягала у вивченні кислотно-основних властивостей та стереоізомерних переходів 4,4'-тетразодифенілсульфаміду.

I. Експериментальна частина

Діазотування 4,4'-діамінодифенілсульфаміду проводили за стандартною методикою. Очистку

4,4'-тетразодифенілсульфаміду від домішок здійснювали методом фільтрації з активованим вугіллям. Стабілізацію та осадження діазосполуки проводили натрій тетрафторборатом [4]. Очистку азоскладової проводили методом переосадження у присутності активованого вугілля.

Константи кислотності визначались методом спектрофотометричного та потенціометричного титрування.

Спектрофотометричне визначення констант кислотності діазоній-катиону проводили на Spekol 11 при внесенні кислої розчину солі діазонію у буферний розчин, який знаходився безпосередньо у кюветі.

При потенціометричному титруванні кислий розчин діазоскладової титрували 1н розчином натрій гідроксиду. Концентрацію діазосполуки вибирали з розрахунку 0,1н розчину в точці напівнейтралізації [5]. Визначення рН середовища проводили за допомогою

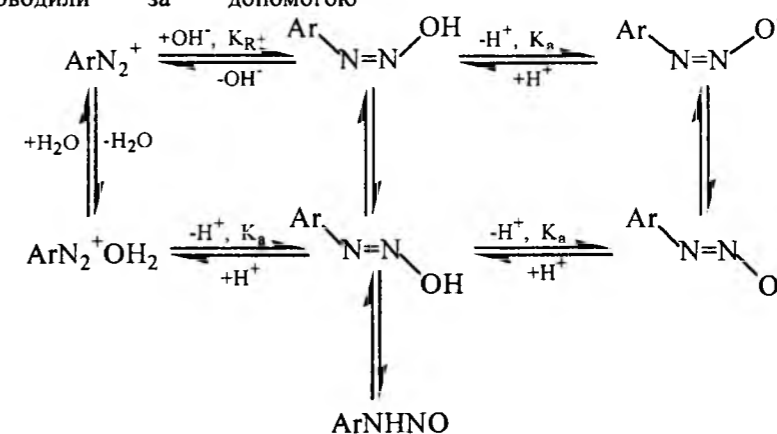


Рис. 1. Схема перетворень ароматичних діазосполук.

II. Результати та обговорення

За аналогією з похідними бензендіазонію схема перетворень 4,4'-тетразодифенілсульфаміду повинна включати діазоній-катион, діазогідрат та діазотат-аніон [1-3, 5]. Оскільки 4,4'-тетразодифенілсульфамід має дві діазогрупи, то кількість кислотно-основних форм значно збільшується (рис.2). Як видно з рис. 2, на першому етапі має місце взаємодія гідроксид-аніону з діазогрупою із утворенням діазоній-катион-діазогідроксиду (II). Взаємодія з другим гідроксид-аніоном може приводити до утворення бісдіазогідроксиду (III) або до утворення діазоній-катион-діазотат-аніону (IV). Взаємодія з третім гідроксид-аніоном приводить до утворення діазотат-аніону-діазогідроксиду (V) і на четвертій, заключній стадії, має місце утворення бісдіазотат-аніону (VI).

Кожне з цих приєднань гідроксид-аніону буде характеризуватися певними величинами константи кислотності, відповідно K_1 , K_2 , K_3 і K_4 . Для визначення констант кислотності 4,4'-

потенціометра рН-150.

Швидкість розкладу діазосполуки визначали за методикою запропонованою Г. Цолінгером [6], за якою кінетику розкладу досліджували за зміною концентрації йонів діазонію у розчині з певним значенням рН середовища. Через певні проміжки часу відбирали аліквоти і додавали їх до розчину активної азоскладової (у нашому випадку 4-аміно-5-гідрокси-2,7-нафталендисульфонова кислота). Концентрацію утвореного азобарвника визначали колориметрично ($\lambda = 540$ нм).

Дослідження проводились за температури 20°C. Використовували 0,1н буферні розчини на основі одно- і двоамієних фосфатів натрію, натрій тетраборату, хлоридної кислоти і натрій гідроксиду. Йонну силу, яка становила 0,25, досягали додачею необхідної кількості калій хлориду.

тетразодифенілсульфаміду були використані методи потенціометричного і спектрофотометричного титрування.

Методом спектрофотометричного титрування було отримано значення констант кислотності $9,3 \pm 0,04$ і $10,7 \pm 0,32$. Одержані дані можна інтерпретувати так: величина константи кислотності 9,3, яка визначена при титруванні в слаболужному середовищі відповідає приєднанню одного гідроксид-аніону з утворенням діазогідроксиду (II), що відповідає K_1 на нашій схемі; величина 10,7 (K_2) відповідає приєднанню двох діазогідроксид-аніонів і утворенню діазоформ (III) або (IV). Згідно [7], константа кислотності бензендіазонію, за умов приєднання одного гідроксиду дорівнює $13,4 \pm 0,16$. Видно, що кислотність 4,4'-тетразодифенілсульфаміду значно вища, ніж у бензендіазонієвого катиону. Це пов'язано з впливом сильної електроноакцепторної діазогрупи в іншому ядрі. Виходячи з величини константи кислотності K_2 і співвідношення констант кислотності $K_R \ll K_a$, для похідних бензендіазонію можна припустити,

що рівновага між формами (III) і (IV) повинна бути зміщена у сторону утворення продукту (IV).

Потенціометричним титруванням не вдається розрізнити приєднання одного, двох або більше гідроксид-аніонів. Тому, ймовірно, що отримана даним методом величина константи кислотності $23,2 \pm 0,24$, характеризує сумарну константу кислотності в розрахунку на одну діазогрупу.

Для вибору оптимальних умов азосполучення та підтвердження константи кислотності проведено дослідження швидкості розкладу діазоній-катиону при різних значеннях pH середовища (табл.1).

Кінетична залежність швидкості розкладу діазоній-катиону від pH середовища має наступний вигляд (рис.3).

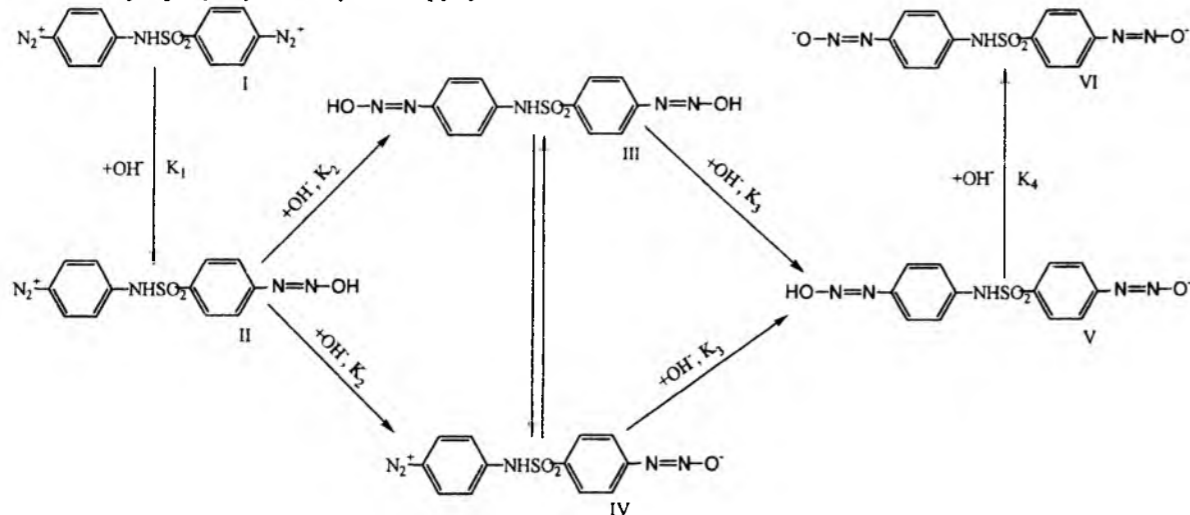


Рис.2. Схема перетворень 4,4'-тетразодифенілсульфаміду.

Таблиця 1
Залежність константи швидкості розкладу 4,4'-тетразодифенілсульфаміду від pH середовища

№ п/п	pH	k*10 ⁻³	№ п/п	pH	k*10 ⁻³
1	2,75	0,3	10	9,8	1,2
2	3,13	0,4	11	9,88	2,0
3	4,91	0,54	12	10,41	3,4
4	5,79	0,61	13	10,8	3,4
5	6,64	0,7	14	11,03	4,7
6	7,13	0,8	15	11,65	3,8
7	8,2	1,05	16	11,93	9,4
8	9,38	0,8	17	12,48	5,4
9	9,65	0,66	18	12,68	2,9

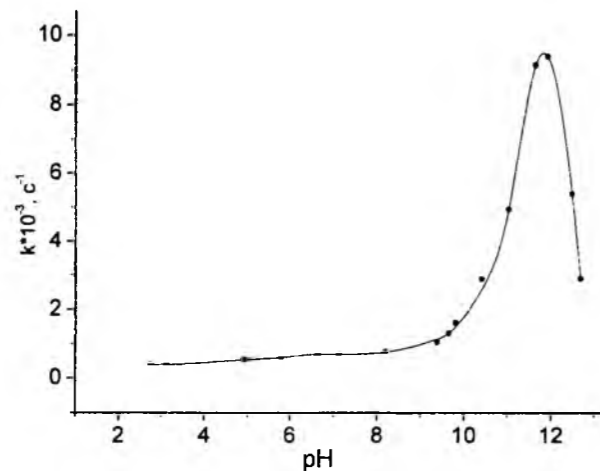


Рис.3. Залежність константи швидкості розкладу 4,4'-тетразодифенілсульфаміду від pH середовища.

Як видно з рис.3, величина константи швидкості розкладу повільно зростає від сильнокислого середовища до слаболужного. У слаболужному середовищі має місце утворення нестійкої форми діазогідрату (III), що приводить до різкого збільшення константи швидкості розкладу.

Згідно літературних даних, константа швидкості розкладу в межах $pK_c/2$ може бути на кілька порядків більшою, ніж константа швидкості розкладу в слабокислом середовищі. У нашому випадку швидкість розкладу в межах pH 11,5-12 приблизно в 20 раз більша, ніж в кислому середовищі, що говорить про ускладнений характер швидкості розкладу в лужному середовищі. Так, константа швидкості розкладу при pH=9,88 рівна приблизно $2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, що співрозмірно швидкості розкладу діазоній-катиону в кислому середовищі, а найбільша константа швидкості розкладу спостерігалась при pH = 11,6 і була рівна $9,4 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

Як видно з рис.4, на першій стадії має місце швидкий розклад діазосполуки, через деякий час константа швидкості розкладу стабілізується і практично не залежить від часу протікання

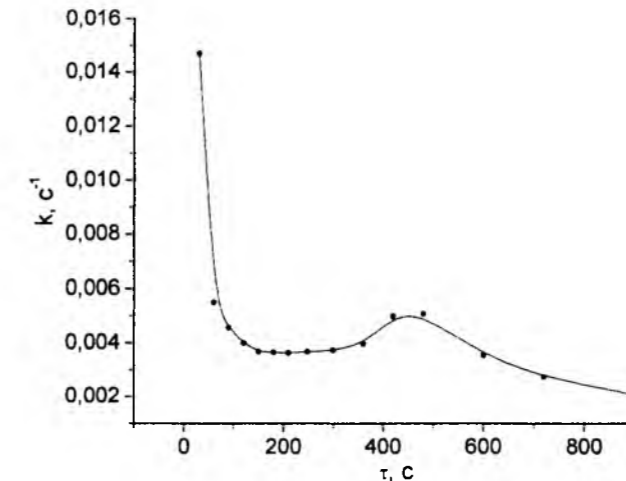


Рис.4. Залежність константи швидкості розкладу від часу протікання процесу.

Висновки

1. Методами спектрофотометричного і потенціометричного титрування визначено константи кислотності діазоній-катиону $9,3 \pm 0,04$, діазоній-катион-діазогідроксида $10,7 \pm 0,32$ та сумарну константу кислотності в розрахунку на одну діазогрупу $23,2 \pm 0,24$.

2. Величина константи швидкості розкладу залишається практично постійною при pH середовища 2-9,5 і має чітко виражений максимум в межах pH=11,5-12, що відповідає максимальній концентрації діазогідрату в точці $pK_c/2=11,6$ та дорівнює $9,4 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

3. Незначне збільшення константи швидкості розкладу в межах pH=2-9,5 вказує на

процесу. Це може вказувати на те, що утворення діазоформ (III) і (IV) проходить паралельно, рівновага між ними встановлюється відносно повільно і зміщена в сторону утворення форми (IV). Після того, як рівновага (III)↔(IV) встановиться, швидкість розкладу буде визначатися швидкістю переходу діазоформи (IV) в діазоформу (III). Залежність швидкості розкладу від pH середовища показує, що константа швидкості розкладу в лужному середовищі зростає і досягає максимуму при pH=11,6, що відповідає $pK_c/2$. Специфічним є те, що починаючи з pH>9 величина швидкості константи розкладу змінюється в часі, тоді як для pH<9 константа швидкості розкладу повільно падає, що можна інтерпретувати як розклад діазосполуки при даних значеннях pH по мономолекулярному механізму, тоді як при pH>9 спостерігається швидке зростання константи швидкості розкладу в залежності від концентрації гідроксид-аніону, що може вказувати на бімолекулярний механізм розкладу.

безпосередню заміну діазогрупи. В інтервалі pH=9,5-12,6 константа швидкості розкладу суттєво залежить від pH середовища і, відповідно, від концентрації діазогідроксида форми, яка є найменш стійкою.

4. Характер зміни величини константи швидкості розкладу 4,4'-тетразодифенілсульфаміду в лужному середовищі вказує на те, що розклад відбувається за участю кількох діазоформ.

5. Стабілізація величини константи швидкості розкладу, ймовірно, пов'язана з переходом бісдіазогідроксида в більш стійкий діазоній-катион-діазотат-аніон.

Література

1. Кислотно-основные и стереоизомерные превращения нитробензолдиазониев в водной среде/ Е.Р. Лучкевич, В.Е. Милейко, И.Л. Багал, А.В. Ельцов// Журнал общей химии. – 1986. – Т.56, № 7. – С. 1574-1592.
2. Превращения нафталиндиазониев: I. Механизм превращений 4-сульфонато-1-нафталиндиазония / А.С. Малеваный, И.Л. Багал, Л.М. Быкова, А.В. Ельцов// Журнал общей химии. – 1992. – Т.62, № 7. – С. 1615-1625.
3. Превращения солей нафталиндиазония: II. Превращения солей 1- и 2-нафталиндиазония и их сульфатозамещенных в водной среде/ А.С. Малеваный, И.Л. Багал, А.В. Ельцов// Журнал общей химии. – 1995. – Т.65, № 4. – С. 637-646.
4. Роз А. Органические реакции. М.: ИЛ, 1951. – Т.5. – С.155-191.
5. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований / Пер. с англ. –Л.: Химия, 1980. – 179 с.
6. Zollinger H. Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds. – Weinheim-New York-Basel-Cambridge-Tokyo, 1994. – 457 с.
7. Реакц. способн. орг. соед./ В.А. Кетлинский, И.Л. Багал, Б.А. Порай-Кошиц. – 1971. - № 8. – С.475.

Волосянко М.Г. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Лучкевич Є.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Ляхнюк І.В. – магістр.

Рецензент

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

УДК 546.547.25 (075.8)

М.І. Хома, Я.Я. Яковина, Н.П. Федоришин Синтез та дослідження властивостей активної добавки Si-50 на основі кремнезему

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

Синтезовано активну добавку до полімерів на основі аморфного кремнезему з величиною питомої поверхні до 50 м²/г. За рахунок використання гексахлордисилоксану замість тетрахлорсилану та збільшення надстехіометричного надлишку водню, що подається на стадію полум'яного гідролізу, досягнуто збільшення розміру частинок SiO₂ та зниження ступеня гідроксилювання і гідратації його поверхні. Цим забезпечується вища, у порівнянні з аеросилом, ліофільність продукту.

Ключові слова: аморфний кремнезем, питома поверхня, ступінь гідроксилювання, ліофільність, властивості.

М.І. Homa, Ya.Ya. Yakovyna, N.P. Fedoryshyn The synthesis and investigation of properties of active addition Si-50 based on silica

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

The active addition to polymers based on amorphous silica with specific area to 50 m²/g is synthesized. Enlargement of dimensions of parts of SiO₂ and lowering of degree of hydration of its surface are attained with using hexachlorodysiliconoxygen. It is ensured higher lyophilic nature of product comparing with silica.

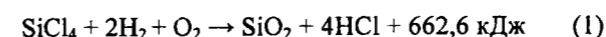
Key words: amorphous silica, specific area, degree of hydration, lyophilic nature, properties.

Стаття постуила до редакції 20.05.2008; прийнята до друку 24.09.2008.

Вступ

Синтетичний аморфний кремнезем – аеросил – широко використовується в наукових дослідженнях та практичному використанні.

Ефективність застосування аеросилу значною мірою залежить від дисперсності та ступеня гідратації його поверхні, які визначаються умовами синтезу. Технологія одержання аеросилу полягає у спалюванні гомогенізованої суміші парів SiCl₄ з воднем і повітрям за температури 1000-1400°C за схемою:



Фактично процес утворення наночастинок SiO₂ має досить складний механізм і включає багато стадій [1, 2, 3]. Структурною одиницею, з якої шляхом поліконденсації утворюються

частинки аморфного кремнезему, є Si(OH)₄, тому не дивно, що найбільший вплив на характер отриманого продукту має витрата водню і спосіб спалювання силанів [4, 5].

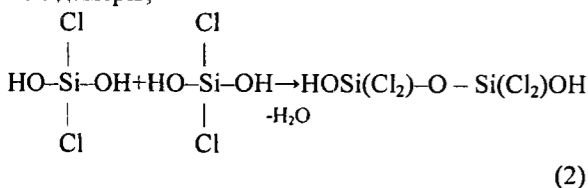
Тривалий час основна увага приділяється високодисперсним препаратам синтетичного SiO₂ з величиною питомої поверхні (S_{пит.}) 150-450 м²/г. Однак, як показує досвід широкого застосування аеросилів, високий ступінь гідроксилювання та гідратації їх поверхні не тільки є причиною гігроскопічності, але погіршує сумісність з ліофільними середовищами, негативно впливає на стабільність полімерів та інших композицій [6]. Цим обмежуються сфери застосування аеросилів.

Метою роботи був синтез активної добавки до полімерів на основі аморфного кремнезему з величиною питомої поверхні до 50 м²/г.

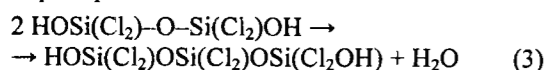
I. Експериментальна частина

Замість SiCl_4 – ректифікату – в якості вихідної сировини використано гексахлордисилоксан (Si_2OCl_6) та збільшено надстехіометричний надлишок водню в процесі полум'яного гідролізу на спеціальному спалюючому пристрої. Підвищена також температура випаровування силанів з 40°C до 140°C з врахуванням різниці їх температур кипіння.

Формально реакція відбувається за наведеною схемою (1), однак утворенні при гідролізі зв'язків – Si – Cl силандіолі і вищі похідні, конденсуються не з димерів,



а тримерів:



Зрозуміло, що процес йде не лише з утворенням продуктів лінійної будови. Внаслідок протікання паралельних реакцій формується тривимірна структура наночастинок. При цьому в процесах гідролізу беруть участь не тільки молекули води, утворенні при згоранні водню, але й вода, що виділяється в процесі поліконденсації силанолів.

Отримано синтетичний аморфний кремнезем

у вигляді активної добавки Si-50 з більшим розміром частинок і меншою гідрофільністю поверхні. На відміну від голубувато-білого аеросилу, Si-50 – це порошок насиченого білого кольору, не схильний до інтенсивного пилоутворення. Порівняльні технічні характеристики Si-50 та аеросилу наведені у табл.1.

На відміну від тетрахлорсилану SiCl_4 гексахлордисилан, як побічний продукт, містить невелику кількість TiCl_4 , відігнати який через близькість температур кипіння (135°C) важко. Цим пояснюється перевищення вмісту TiO_2 в зразках Si-50 порівняно з аналогічним показником для аеросилу.

Визначення питомої поверхні зразків проведені стандартним методом БЕТ за низькотемпературною адсорбцією азоту [7]. Крім хімічних методів аналізу залучені методи ІЧ-спектроскопії та гравіметрії. ІЧ-спектральні дослідження проведені на спектрофотометрії «Спекорд М-80». Для цього зразки порошоків в стандартних умовах пресували у прямокутні пластини розміром 22×5 мм вагою 10 мг.

II. Результати та обговорення

Як видно з рис.1 в спектрах аеросилу спостерігається інтенсивна смуга поглинання в ділянці $3400-3500 \text{ см}^{-1}$ (рис.1, крива 1), яка характеризує різні форми сорбованої води [8].

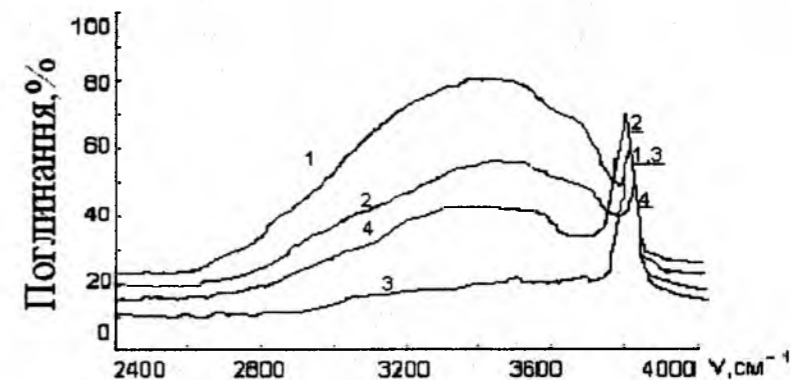


Рис.1. ІЧ-спектри аеросилу з величиною питомої поверхні $S_{\text{пнт}} = 420 \text{ мг/г}$ на повітрі (1) після вакуумування за 450°C (2) та 650°C (3) та вихідного продукту Si-50 з величиною питомої поверхні $S_{\text{пнт}} = 45 \text{ м}^2/\text{г}$ (кр.4).

Література

1. Wagner E., Brunner H.// *Angew. Chem.* – 1960. – 72, N 19-20. – S.744-750.
2. Айлер Р.К. Химия кремнезема. – М: Мир, 1982. – Ч. 1,2.
3. Чуйко О.О., Горлов Ю.І. Хімія поверхні кремнезему: Будова поверхні, активні центри, механізми сорбції. – К.: Наукова думка, 1992.
4. Соболев В.О., Хома М.І., Хабер М.В.// В зб. Адсорбція і адсорбенти. – 1975. – №3.
5. Вплив умов одержання на гідрофільність високодисперсного пірогенного кремнезему/ І.Ф. Миرونюк, Є.П. Воронін, Є.М. Пахлов, О.О. Чуйко// *Укр. хім. журн.* – 2000. – Т.66, №10-11. – С.81-83.
6. Хабер М.В. Розробка технологічних процесів одержання аеросилів з хімічно-модифікованою поверхнею // Дис. д. т. н. – Львів, 1987.
7. ГОСТ 14922 – 77. Аеросил. Технічні умови. – М.: Вид. Держстандарт, 1977.
8. Соболев В.О., Тьортих В.А., Чуйко О.О.// *Журнал прикладної спектроскопії.* – 1970. – 13, №4. – С.646 – 650.

Хома М.І. – кандидат технічних наук, професор кафедри органічної і аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Яковина Я.Я. – інженер кафедри органічної і аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Федоришин Н.П. – магістр.

Рецензент

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

Фізико-хімічні характеристики зразків аеросилу та Si-50

Таблиця 1

Назва показника	Значення	
	аеросил	Si-50
Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	420	45
Насипна густина, г/л	15	50
pH 4% - ної водної суспензії	3,95	3,80
Середній розмір частинок, нм	8,1	60
Вміст SiO_2 , %	99,90	98,50
Вміст TiO_2 , %	0,003	0,80
Вміст $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, %	0,025	0,30
Вміст HCl , %	0,025	0,027
Вміст H_2O ($105^\circ\text{C} \times 3$), %	1,20	0,92
Втрати при прожарюванні ($700^\circ\text{C} \times 1$), %	2,80	0,60
Концентрація груп – OH, мкмоль/м^2	2,50	0,50

Інтенсивність смуги 3750 см^{-1} поглинання вільних силанольних груп на поверхні SiO_2 також висока, однак зростає в міру прогрівання зразка до 450°C (рис.1, крива 2) і стає практично симетричною після 650°C (рис.1, крива 3) низькочастотне плече при цьому майже зникає.

Поверхня зразків Si-50 гідратована менше (рис.1, крива 4), тобто кількість утримуваної води менша навіть у порівнянні з аеросилом, прожареним при 450°C . Концентрація

структурних OH-груп за абсолютною величиною значно нижча, тому більшою буде різниця кількості груп $\equiv\text{C}-\text{OH}$ віднесеної до 1 м^2 поверхні.

Висновки

Встановлено, що отриманий продукт характеризується значно меншою, в порівнянні з аеросилами, гідрофільністю поверхні та гігроскопічністю.

УДК 543.217(031)

О.М. Верста-Ядлош¹, В.Л. Старчевський², В.В. Левінський¹

Дослідження вмісту токсичних металів у поверхневих водах Івано-Франківщини

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12, м. Львів-13, 79013, Україна

Забруднення водойм отруйними стічними водами збільшується. До числа особливо отруйних металів в стічних водах відносяться: миш'як, барій, кадмій, хром, свинець, ртуть, ванадій. Деякі з цих металів не тільки токсичні, але й канцерогенні. Вміст цинку у поверхневих водах Івано-Франківщини перевищує ГДК. Розчинність металів та їх сполук у воді залежить від температури та впливає на їх токсичність у водоймах.

Ключові слова: поверхневі води, токсичні метали, людський організм, отрута.

O.M. Versta-Yadlosh, V.L. Starchevsky, V.V. Levinsky

The Investigation of Content of the Toxic Metals in the Surface water of Ivano-Frankivsk region

Vasyl Stefanyk¹ Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The toxic metals in the sewage (waste water) are: arsenic, barium, cadmium, chromium, lead, mercury, vanadium. Some of these metals are cancer-producing. It is shown that the content of zinc in the surface water of Ivano-Frankivsk is confined to maximum permissible concentration. The solubility of metals in the water depends on temperature and has an effect on their toxicity in the water tank.

Key words: sewage, toxic metals, human's organism, poison, solubility.

Стаття постуила до редакції 15.09.2008; прийнята до друку 27.10.2008.

Вступ

Токсична дія багатьох металів збільшується під впливом фізико-хімічних властивостей самих металів (розчинність у воді), кумулятивної дії на організм деяких з них, наприклад, свинцю, особливостей водойм, куди вони потрапляють (мала жорсткість води, збільшення температури влітку, зниження вмісту кисню).

Гігієністи, а також хіміки, біологи, інженери проводять багато дослідів, в яких визначається забруднення водойм, зміни в складі води, ставлять досліди з вивчення впливу шкідливих речовин на водні організми, рослини, процеси самоочищення

річок, очисні споруди, каналізації.

Під час використання забруднених промислових стічних вод для зрошування сільськогосподарських культур отрута накопичується в землі і в рослинах, може зі стравою потрапляти в організм людини, викликати отруєння (селен, літій).

Токсичність різних металів та їх неорганічних сполук для тварин і рослин різна. Найбільш токсичні метали – це берилій, золото, кадмій, кобальт, літій, марганець, миш'як, нікель, ртуть, свинець, сурьма, талій, телур, торій, хром та інші. Ці речовини шкідливі для організмів навіть при концентраціях менших, ніж 1 мг/л. Наприклад,

деякі метали (цинк, залізо, титан та інші) малотоксичні для людини та теплокровних тварин, але в невеликих кількостях дуже шкідливі для риб, гальмують процеси самоочищення водойм. А це робить воду непридатною не лише для пиття, але й для господарських цілей.

Метою даної роботи є виявлення токсичних металів у поверхневих водах Івано-Франківщини.

I. Експериментальна частина

Для санітарного контролю за вмістом у стічних водах і водоймах токсичних металів застосовують сучасні фізико-хімічні методи дослідження, в тому числі колориметричні, полярографічні, спектрографічні. Для охорони водойм від забруднення отруйними металами, які знаходяться в стічних водах, необхідно замінити отруйні метали менш шкідливими, зменшити кількість стічних вод, застосувати водооборот, вилучити шкідливі метали (хром та ін.) в самому виробництві (осадження лугами, застосування йонного обміну і т.п.), здійснювати очистку стічних вод, нормувати допустимі концентрації йонів у воді після спуску стічних вод у водоймах.

Відбір проб відбувався в першій декаді лютого за середньомісячної температури 0°C у річках Івано-Франківської області: Бистриці Солотвинській (м. Івано-Франківськ), Бистриці Надвірнянській (м. Івано-Франківськ) та в річці Прут (м. Коломия).

II. Результати та обговорення

У природних водах метали містяться в розчинному або нерозчинному стані в невеликих кількостях. Тому, випадки отруєння людей та тварин, а також організмів, які містяться в природних водах, зустрічаються рідко. Лише підвищений вміст у деяких геохімічних провінціях фтору, селену, свинцю та інших металів буде причиною епідемічних захворювань та хронічних отруєнь [1-4].

З промисловими стічними водами у водойми можуть потрапити численні метали у вигляді хімічних сполук з різною токсичністю та високою концентрацією. Дослідженнями багатьох авторів встановлено неоднакову токсичність у різних сполук металів навіть в перерахунку на йон металу [2-7].

Р.Е. Хазарадзе [4] на підставі експериментів встановив, що сполуки Mn^{2+} у 10 разів більш токсичні, ніж Mn^{4+} [3-5].

Для білих мишей середня смертельна доза натрій телуриту становить 20 мг/кг ваги в перерахунку на йон металу, а натрій телурату – 145 мг/кг, тобто в 7,2 рази більше. Для білих щурів ці дози становлять відповідно 83 і 385 мг/кг ваги [4-7].

Доза для щурів (LD_{50}) в перерахунку на лантан складає для окису лантану 8500 мг/кг ваги,

лантан оцтовокислого – 1440 мг/кг ваги, лантан сульфату – 2450 мг/кг ваги, лантан нітрату – 1450 мг/кг ваги. Таким чином, у перерахунку на йон металу лантан нітрат виявився в 6 разів більш токсичним за оксид лантану [5-7].

Для дафнії летальна концентрація арсену у воді у вигляді натрій арсенату складає 20 мг/л, а для натрій арсеніту – 9,1 мг/л, тобто в 1,99 разів менша (Anderson, 1944) [7-9].

Токсичність натрій арсеніту виявилась значно більшою в порівнянні з натрій арсенатом [9-12].

Летальні дози різних сполук міді для 50% щурів із розрахунку на йон металу при вживанні всередину складають [11-12]:

купрум (I) хлорид	140 мг/кг ваги;
купрум (II) карбонат	159 мг/кг ваги;
купрум (II) сульфат	300 мг/кг ваги;
купрум (II) нітрат	940 мг/кг ваги

Купрум (I) хлорид виявився більш токсичним, ніж нітрат в 6,7 разів, сульфат – у 2,1 рази, карбонат – в 1,3 рази [12-14].

Для моллюсків купрум (II) хлорид у 2 рази токсичніший, ніж оксид.

Отже, летальні концентрації різних сполук одного і того ж металу для одних і тих же риб неоднакові [14]. В табл. 1 наведено вплив різних сполук ніколу, хрому і стибію на життєдіяльність риб.

Розчинність у воді металів та їх неорганічних сполук може вплинути на їх токсичність у водоймах. Потрапляючи в шлунково-кишківниковий тракт людини і теплокровних тварин з питною водою, неочищені сполуки погано всмоктуються слизовою оболонкою, і їх менше надходить в кров і тканини [15-16].

Але деякі з них в тканинах організму можуть добре розчинятись і перетворюватись на сильно токсичні речовини [17].

У водоймах розчинність сполук впливає на їх вміст у воді. Поганорозчинні сполуки металів в значній кількості випадають в осад у відстійниках на локальних і загальноміських очисних спорудах.

Добре розчинні у воді сполуки можна добути із стічних вод осадженням хімічними методами, або із застосуванням йонобмінних смол [19-20].

Розчинність багатьох неорганічних сполук металів збільшується з підвищенням температури і навпаки [18-20].

У річках влітку за температури води 20-23°C розчинність таких сполук підвищується, а взимку за температури води до 2°C – різко знижується і токсичні речовини осаджуються на дні ріки. Так, при зменшенні температури води різко знижується розчинність натрій біхромату, натрій хромату, нікол сульфату, барій нітрату, цинк сульфату і багатьох інших солей металів. Тому, вимоги до допустимих концентрацій добре розчинних у воді солей металів повинні бути більш суворі в порівнянні з малорозчинними або важкорозчинними.

Таблиця 1
Вплив різних сполук ніколу, хрому і стибію на життєдіяльність риб

Метал	Вміст металу, мг/л	Сполука	Піддослідні риби	Дія сполук ніколу, хрому, стибію на риби	Автор, рік досліджу
Нікол	0,8	нікол нітрат	Колушка	Летальна	Jones, 1939
Нікол	50,0	нікол сульфат	Колушка	Летальна	Doudorff Katz, 1953
Хром	4,1	калій сульфат	Карась	Летальна через 96 годин	Pickering, Henderson, 1966
Хром	37,5	калій біхромат	Карась	те ж	Pickering, Henderson, 1966
Стибій	12,0	стибій виннокалієвий	Пімелеметопон	те ж	Tarzwel, Henderson, 1960
Стибій	80,0	оксид стибію -III	Пімелеметопон	те ж	Pickering, Henderson, 1960

Таблиця 2
Вміст катіонів цинку в поверхневих водах Івано-Франківської області за температури 0°C

Місце відбору проби	Дата відбору проби	Час відбору проби	Об'єм проби, мл	Оптична густина	Вміст цинку, знайдений за градувальним графіком, мг/мл	Концентрація цинку, мг/л
Бистриця Солотвинська (м.Івано-Франківськ)	10.02.07	10.00	200	0,39	0,11	0,55
Лімниця (м.Калуш)	10.02.07	16.00	200	0,37	0,10	0,50
Прут (м.Коломия)	11.02.07	12.00	200	0,31	0,06	0,30
Дністер (м.Галич)	12.02.07	11.30	200	0,34	0,08	0,40
Бистриця Надвірнянська (м.Надвірна)	13.02.07	14.20	200	0,36	0,09	0,45

Досліджено також вміст йонів цинку Zn^{2+} у поверхневих водах Івано-Франківської області: в Бистриці Солотвинській (м.Івано-Франківськ), в Бистриці Надвірнянській (м.Івано-Франківськ) та в річці Прут (м.Коломия) (табл. 2). Встановлено, що концентрація цинку в цих ріках знаходиться в межах 0,3–0,55 мг/л. Одержані результати показують, що вміст цинку в поверхневих водах Івано-Франківського регіону не перевищує ГДК.

Висновки

1. Результати експерименту показують, що вміст цинку у поверхневих водах Івано-Франківщини незначний і не перевищує ГДК.
2. Огляд літературних даних показав, що різні сполуки одного і того ж металу проявляють неоднакову токсичну дію на живі організми.
3. Розчинність металів та їх сполук у воді залежить від температури та впливає на їх токсичність у водоймах.

Література

1. Алектин О.А., Моричева Н.П. К изучению сорбции микроэлементов карбонатной системы природных вод// Докл.Ан СРСР. - 1960.
2. Бабинец А.Е., Гордиенко Е.Е., Денисова В.Р. Лечебные минеральные воды и курорты Украины. - К.: Наук.думка,1963. - 165с.
3. Бабинец А.Е., Мариус В.И., Койнов И.М. Минеральные и термальные воды Советских Карпат. - К.: Наук.думка,1978. - 157с.
4. Билак С.П., Кирей Е.Я., Чекотило В.М. Микроэлементы в минеральных водах Закарпатья// Микроэлементы в медицине: Материалы Первой Всесоюзной науч. конф. - Ивано-Франковск,1969.

5. Билак С.П., Кирей Е.Я., Чекотило В.М. Физико-химическая характеристика минеральных вод Закарпатья// Материалы итоговой науч.-практ. конф. Одесского НИИ курортологии. - К.: Здоров'я,1970.
6. Билак С.П. Геохимия минеральных вод Закарпатья// Материалы XI конгр. КУГА. - К.: Наук.думка, 1970.
7. Бикова Л.М., Сочка А.А., Тронь Г.Л. Курорты Закарпаття. - К.: Здоров'я, 1977.
8. Валяшко М.Г. Основы геохимии природных вод// Сб.научн.ст. - М.,1971.
9. Вартачан Г.С. Месторождение углекислых вод горно-складчатых регионов. - М.: Недра,1977.
10. Войнар А.О. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. - М.: Высш.шк.,1960.
11. Горев Л.М., Пелешенко В.И., Хільчевський В.К. Гідрохімія України: Підручник.
12. Государственные стандарты союза ССР. Вода питьевая. Методы анализа. Изд. Официальное. - М., 1984.
13. Иванов В.В., Невраев Г.А. Классификация подземных минеральных вод. М.: Недра,1964.- 168с.
14. Колодий В.В., Койнов И.М. Происхождение подземных вод Карпатського регіону в свете изотопных исследований// Резюме докл.XII конгр.Карпато-Балкан. геол. асоц. - Бухарест,1981.
15. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. - М.:Недра, 1973.
16. Крайнов С.Р., Королькова М.Х. Распространение лития в подземных минеральных водах// Бюл. научн.-техн. информ. М.: ОНТИ ВИЭМС,1960.
17. Красничева В.В. О накоплении бора в минеральных водах в результате выделения его из осадочных пород// Пробл. гидрогеологии: Сб. научн. ст. - М.,1960.
18. Лазаренко Е.О. Метасоматичні утворення у вулканічних породах Закарпаття. - Львів: Вид. Львів. ун-ту,1960. - 140с.
19. Лазаренко Е.К., Лазаренко Э.А. Минералогия Закарпатья. - Львов: Изд-во Львов.ун-та,1963. - 612с.
20. Мищенко В.М. Минеральные источники Закарпатья. - Ужгород: Закарпатское областное изд-во, 1956. - 59с.

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

Старчевський В.Л. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка»

Левінський В.В. – студент V курсу спеціальності «хімія» Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

А.О. Шийчук, Г.О. Сіренко

Спектральні зміни при адсорбції барвника basic blue 41 на поверхні алюмосилікатів

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

Робота присвячена змінам у спектрах барвника Basic Blue 41, викликаними сорбцією на алюмосилікатних поверхнях. Досліджено дев'ять сорбентів: бентоніт, монтморилоніт, каолін, фулєрова земля, інфузорна земля, силікат алюмінію, оксиди алюмінію з кислотою і основною поверхнею, силікагель. Встановлено, що фулєрова земля, бентоніт, монтморилоніт і силікат алюмінію добре сорбують барвник і викликають візуально видимі зміни кольору. Решта сорбентів гірше сорбують барвник і не викликають помітних змін кольору.

Ключові слова: адсорбція, глини, бентоніт, монтморилоніт, каолін, фулєрова земля, силікат алюмінію, оксид алюмінію, силікагель, барвник Basic blue 41.

A.O. Shyichuk, H.O. Sirenko

Alternations in Spectra of Cationic Dye Basic Blue 41 Adsorbed on Aluminosilicate Minerals

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

This article is dedicated to alternations in spectra of cationic dye Basic Blue 41 adsorbed on aluminosilicates. Nine sorbents have been studied: bentonite, montmorillonite, kaolinite, fuller's earth, infusorial earth, aluminium silicate, acid-surfaced and basic-surfaced Aluminum oxides, silica gel. The dye adsorbed on particles of fuller's earth, bentonite, montmorillonite and aluminium silicate has obviously different color. Other minerals are worse adsorbents and they do not cause noticeable color changes.

Key words: adsorption, clay, bentonite, montmorillonite, kaolin, fuller's earth, aluminum silicate, aluminum oxide, silica gel, Basic blue 41.

Стаття постуила до редакції 15.05.2008; прийнята до друку 18.09.2008.

Вступ

У науковій літературі [1-11] є різноманітна суперечлива інформація про барвники, які здатні змінювати свої спектральні властивості під час адсорбції на алюмосилікатах. Багато досліджень присвячено взаємодії барвника метиленовий синій (Methylene Blue) з глинами класу смектитів [5], в тому числі і з різними монтморилонітами [5-7]. У статтях [7,9] досліджено властивості тіоніну (гомологічного попередника метиленового синього), сорбованого на поверхні смектитів.

Можливо застосувати явище зміни забарвлення метиленового синього для оцінки густини поверхневого заряду наночастинок глини з класу смектитів [8]. Досліджено адсорбцію і взаємодію барвника псевдоізоціаніну з синтетичними натрієвими смектитами [10].

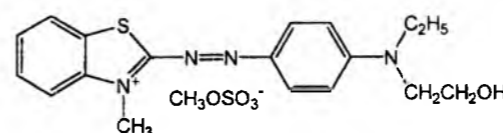
Дані про спектральні зміни барвників класу родаміни на монтморилоніті і сепіоліті представлено в роботах [11,12]. Менш дослідженими є зміни в спектрі поглинання барвника катіонового синього 41 (Basic Blue 41), адсорбованого на алюмосилікатних поверхнях,

таких як монтморилоніт, бентоніт і перліт [2] тощо.

У попередній роботі [1] було виявлено, що барвник катіонний синій 41 суттєво змінює колір при адсорбції на бентоніті. Натомість, при адсорбції на каоліні зміни були менш помітні. У даній роботі досліджено ряд речовин, близьких до класу глини, а саме силіцій оксид та алюміній оксиди з кислотою та основною поверхнями, які є формальними „складовими“ глини, алюміній силікат, монтморилоніт, фулєрова земля, інфузорна земля, а також бентоніт та каолін, для виявлення впливу їх структури на спектральні характеристики адсорбованих молекул барвника Basic blue 41.

III. Експериментальна частина

Катіонний барвник C.I. Basic Blue 41 (далі – барвник) має таку структурну формулу:



Технічний барвник (Boruta Kolor, Польща) використано без додаткового очищення. В якості сорбентів використано технічні глинопорошки: бентоніт (BAT «Завод утяжелителей», Константи́нівка, Україна [а]) і каолін (марка КОМ, Surmin-Kaolin, Польща [б]), а також сорбенти хроматографічного призначення: монтморилоніт (марка K-10, Aldrich), фулєрова земля (BDH Chemicals Ltd, Великобританія), інфузорна земля (Riedel-de-Haën, Німеччина), силікат алюмінію складу $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (марка MW 162.05, Roth), оксид алюмінію з кислотою поверхнею (WSR, Польща), алюміній оксид з основною поверхнею (тип Т, Merck) та силікагель (марка MN-Kieselgel 60, Macherey Nagel&Co, Німеччина). Сорбент масою 10 мг додавався до 50 мл $3 \cdot 10^{-5}$ М розчину барвника. Приготовлена суспензія перемішувалась протягом 1 год. і відстоювалась протягом двох діб для рівновагової адсорбції. Цифровий запис спектрів здійснено в кюветі товщиною 1,00 см на спектрофотометрі Hitachi в діапазоні 350-700 нм з кроком 1 нм. Із суспензій, колір яких не змінився, проби на спектральний аналіз відбирались з поверхні розчину (акуратно, без збовтування). Із суспензій, колір яких змінився, на аналіз відбирались дві проби: з поверхні розчину і з повної (збовтаної) суспензії. Після зняття спектра першої проби вона переливалась знову до колби, після чого суміш збовтували і брали другу пробу. Під час запису спектрів збовтаних суспензій кювету збовтували ще раз безпосередньо перед вимірюванням. Час між запуском і результатом складав приблизно 1 с. Час осідання частинок зависів в кюветі був значно довший – найменший час осідання (1 хв.)

спостерігався у випадку монтморилоніту.

IV. Результати і обговорення

Досліджені суспензії візуально відрізнялись за забарвленням осаду і розчину над осадом – порівняно з базовим розчином барвника, який мав інтенсивне синє забарвлення. Найбільш помітні відмінності зареєстровано у випадку бентоніту – утворилася стійка мутна суспензія фіолетового кольору. Частинок монтморилоніту і фулєрової землі із сорбованим на них барвником (фіолетового кольору) випадали в осад, а розчини над осадами були майже прозорими. Частинок каоліну і силікату алюмінію із сорбованим барвником (фіолетового кольору) випали в осад, а розчини зберегли синє забарвлення (більш насичене у випадку каоліну і слабке у випадку силікату алюмінію). У суспензіях інфузорної землі, оксидів алюмінію з кислотою і основною поверхнями та силікагелю видимих змін кольору не спостерігалось – і осад частинок сорбентів, і самі розчини були забарвленими в інтенсивний синій колір. Відповідні зміни спостерігали також у спектрах досліджених розчинів і суспензій (рис.1-3).

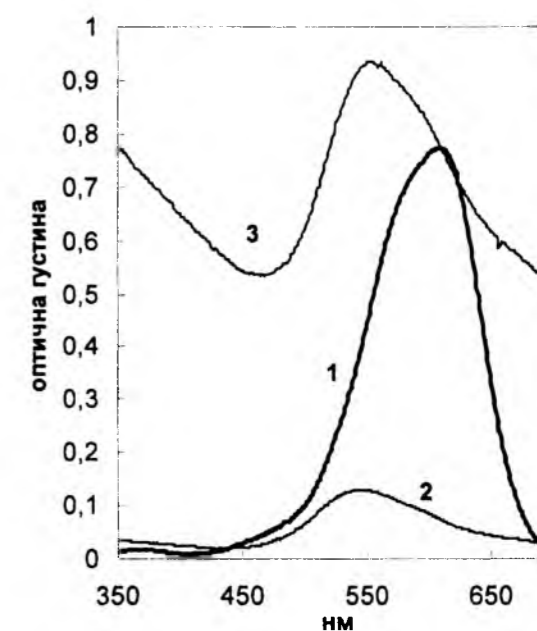


Рис. 1. Спектри поглинання $3 \cdot 10^{-5}$ М розчину барвника (1), відстоюної (2) і збовтаної (3) суспензій бентоніту.

Найбільші відмінності від базового розчину барвника зареєстровано у спектрах розчину над відстоюним осадом бентоніту і збовтаної суспензії бентоніту (рис.1). Поорівняно з базовим розчином, який містить інтенсивний пік при 610 нм (лінія 1 на рис.1), спектри обох суспензій бентоніту зсуваються в більш короткохвильову ділянку і містять піки при 542 нм (лінії 2 і 3 на рис.1). Власне, саме таке зміщення візуально виражається

у зміні кольору із синього на фіолетове. Вказані спектри також містять широкі смуги в ділянці 350 – 450 нм, які виникають внаслідок розсіювання на дрібних частинках колоїдних розчинів. Цілком закономірно, ця смуга є більш інтенсивною у спектрі збовтаної проби (рис.1). У спектрі відстояної проби ця смуга має значно меншу інтенсивність поглинання, тобто завись в ній присутня, але залишаються лише дуже дрібні частинки. Зареєстровані спектральні зміни свідчать про те, що бентоніт утворює стійку завись у воді; а барвник змінює колір, сорбуючись на поверхні частинок бентоніту. Піки обох проб чіткі і одинарні (рис.1), що свідчить про практично повну сорбцію барвника. Таким чином, підтверджено описане в літературі явище зміни забарвлення барвника Basic Blue 41 внаслідок сорбції на поверхні бентоніту.

Серед інших досліджених сорбентів у чотирьох випадках візуально спостерігались явні відмінності між фіолетовим забарвленням осаду і забарвленням розчину відстояної суспензії – майже безбарвним (монтморилоніт, фуллерова земля), ледь синім (силікат алюмінію) і синім (каолін). Важливо відмітити, що спектри відстояної і збовтаної суспензії даних сорбентів відрізняються доволі суттєво (рис. 2 і 3) – на відміну від суспензії бентоніту (рис.1). Так, спектр відстояної суспензії каоліну (лінія 2 на рис.2) виявився дуже схожим на спектр барвника в концентрації, втричі меншій від концентрації базового розчину (лінія 1 на рис. 2 – пік при 610 нм). Це однозначно свідчить про наявність в розчині неадсорбованого барвника.

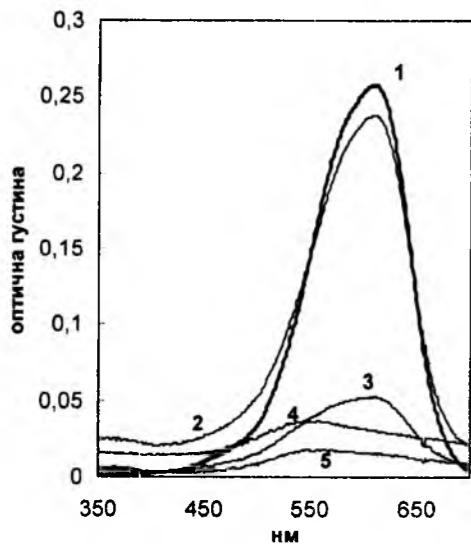


Рис. 2. Спектр поглинання $1 \cdot 10^{-5}$ М розчину барвника (1) і спектри поглинання відстояних суспензій: каоліну (2), силікату алюмінію (3), фуллерової землі (4), монтморилоніту (5).

Натомість, спектр збовтаної суспензії каоліну (лінія 2 на рис.3) містить розширений

(роздвоєний) пік у ділянці 560-630 нм, а також широку смугу колоїдних частинок (350-450 нм).

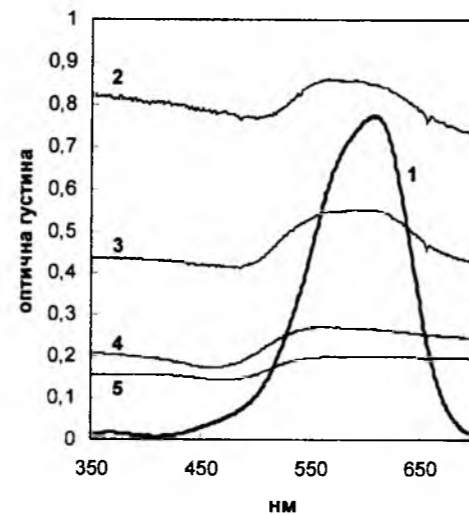


Рис. 3. Спектр поглинання $3 \cdot 10^{-5}$ М розчину барвника (1) і спектри поглинання збовтаних суспензій: каоліну (2), алюміній силікату (3), фуллерової землі (4), монтморилоніту (5).

Такий спектр свідчить про присутність у збовтаній суспензії частинок каоліну із сорбованим барвником, який змінив колір (552 нм), а також несорбованого барвника (610 нм). Інакше кажучи, кількість каоліну в суспензії була недостатньою для рівноважної сорбції барвника. Дуже подібна картина спостерігається в спектрах суспензій силікату алюмінію (лінії 3 на рисунках 2 і 3). Відрізняється лише інтенсивність піка відстояної суспензії (менша, ніж в каоліну), що свідчить про більш повну сорбцію барвника (рис.2). Власне, ця різниця помітна і візуально.

Лінії 4 і 5 на рис.2 і 3 характеризують спектри суспензій фуллерової землі і монтморилоніту, які мають подібну будову і, відповідно, показали подібні результати. В обох випадках зареєстровано доволі розмиті піки, однак добре видно їх зміщення відносно спектра барвника. Менше поглинання в короткохвильовій ділянці свідчить, що вказані зависі містять більші частинки і є малостійкими. Цікаво, що автори [1] отримали протилежні результати: зависі монтморилоніту виявляли більшу стійкість, ніж зависі, утворені бентонітом. Такі відмінності можна пояснити значним розмаїттям представників цього класу глин (сметитів). Розчини над незбовтаними осадами фуллерової землі і монтморилоніту були майже безбарвними, що свідчить про практично повну сорбцію барвника з розчину.

У суспензіях таких сорбентів, як інфузорна земля, оксиди алюмінію з кислою і основною поверхнями та силікагель, видимих змін кольору не зареєстровано. Осади частинок сорбентів були забарвленими в інтенсивний синій колір, що свідчить про адсорбцію барвника, однак без зміни

забарвлення. В спектрах розчинів над осадами вказаних сорбентів також не виявлено значних відмінностей від спектру чистого барвника (рис.4). Деяке зміщення графіків по вертикалі може бути пов'язане з присутністю колоїдних частинок сорбента, які не осідають під дією сили тяжіння.

Висновки

1. Перевірено дані про зміну кольору BB41 при його сорбції глинами.
2. Встановлено можливість використання BB41 для розрізнення каоліну і бентоніту.
3. Досліджено на предмет згадуваного явища ряд сорбентів.
4. Встановлено, що барвник змінює колір, сорбуючись на поверхні частинок глин, які утворюють завись, так як глини не є розчинними в воді.

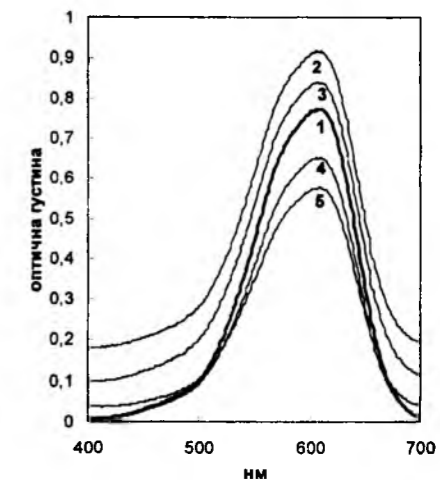


Рис. 4. Спектри поглинання $1 \cdot 10^{-5}$ М розчину барвника (1) і відстояних суспензій: оксиду алюмінію з основною поверхнею (2), інфузорної землі (3), оксиду алюмінію з кислою поверхнею (4) та силікагелю (5).

Література

1. Шийчук А.О. Спектральні зміни під час адсорбції барвника Basic Blue 41 на поверхні частинок каоліну і бентоніту// Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія хімія. – 2008. – Вип. V. – С. 28-30.
 2. Rouliа M., Vassiliadis A.A. Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents// Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – 291. – P. 37 – 44.
 3. Stathatos E., Petrova T., Lianos P. Study of the Efficiency of Visible-Light Photocatalytic Degradation of Basic Blue Adsorbed on Pure and Doped Mesoporous Titania Films. Langmuir. – 2001. – 17. – P.5025-5030.
 4. Jacobs K. Y., Schoonheydt R. A. Time Dependence of the Spectra of Methylene Blue-Clay Mineral Suspensions. Langmuir. 2001. – 17. – P. 5150-5155.
 5. Czimerová A., Jankovič L., Bujdák J. Effect of the exchangeable cations of the spectral properties of methylene blue in clay dispersions// Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – 274. – P. 126-132.
 6. Neumann M. G., Gessner F., Schmitt C. C., Sartori R. Influence of the Layer Charge and Clay Particle Size on the Interactions between the Cationic Dye Methylene Blue and Clays in an Aqueous Suspension// Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – 255. – P.254-259.
 7. Czimerová A., Bujdák J., Gáplovský A. The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion// Colloids and Surfaces.A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2004. – 243. – P. 89-96.
 8. Czimerová A., Bujdák J., Dohrmann R. Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites// Applied Clay Science. – 2006. – 34. – P. 2-13.
 9. Neumann M. G., Schmitt C. C., Gessner F. Time-Dependent Spectrophotometric Study of the Interaction of Basic Dyes II: Thionine on Natural and Synthetic Montmorillonites and Hectorites// Journal of Colloid and Interface Science. – 1996. – 177. – P.495-501.
 10. Miyamoto N., Kawai R., Kuroda K., Ogawa M. Adsorption and aggregation of cationic cyanine dye on layered clay minerals// Applied Clay Science. – 2000. – 16. – P.161-170.
 11. López Arbeloa F., Chaudhuri R., Arbeloa López T., López Arbeloa I. Aggregation of Rhodamine 3B Adsorbed in Wyoming Montmorillonite Aqueous Suspension// Journal of Colloid and Interface Science. 2002. – 246. – P.281-287.
 12. López Arbeloa F., López Arbeloa T., López Arbeloa I. Spectroscopy of Rhodamine 6G Adsorbed on Sepiolite Aqueous Suspension// Journal of Colloid and Interface Science. – 1997. – 187. – P.105-112.
- Шийчук А.О. – студент IV курсу, кафедра теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.
Рецензент
Лучкевич Є.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

С.А. Курта, С.В. Федорченко Синтез і властивості емульсійних поліролей

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

Синтезовано ряд водо-оливних емульсій – автомобільно-меблевих поліролей – на основі різних полімерів і розчинників та досліджено їх властивості. Показано, що найкращими розчинниками для полірування металевих, шкіряних і дерев'яних поверхонь є живичний скипидар, уайт-спірит (нефрас) і гас, що підтверджується даними з вимірювання блиску відполірованих поверхонь на фотоблискомірі.

Ключові слова: поліролі, водні емульсії полімерів, уайт-спірит, скипидар, гас, в'язкість, час желатинізації, блиск відполірованих поверхонь.

S. A. Kurta, S. V. Fedorchenko Synthesis and properties of emulsion polishes

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

The line of oil emulsion – motor-furniture polishes – based on different polymers and solvents are synthesized and there is researched their properties. It is shown that turpentine oil, whitespirit and burning oil are the most successful solvents for iron, leather and wooden surfaces; and this everything is confirmed by the facts of glance measure of the buffed surfaces on photo-glance tester.

Key words: polishes, polymers water emulsion, whitespirit, turpentine oil, burning oil, viscosity, the time of gelation, the glance of buffed surfaces.

Стаття поступила до редакції 10.09.2008; прийнята до друку 27.10.2008.

Вступ

Ще в біблійних текстах згадуються оливи, бальзами і мазі, які використовувались не тільки як пахучі натирання, а також для надання глянцею і полірування дерев'яних, кам'яних та інших поверхонь.

Блиск (глянець або відбиття світла полірованою поверхнею) пов'язаний з певними оптичними і фізичними законами. Промені світла, які падають на поверхню, можуть:

- розсіюватися (як на матовій чорній поверхні, коли кванти світла переходять у теплову енергію);
- проходити через прозоре середовище (як через воду, коли менше 2% падаючого світла відбивається);
- відбиватися на 90% і більше. Саме це

спостерігається для технологічно обробленої полірованої дзеркальної поверхні.

Огляд літератури про суміші для полірування меблів, підлоги, взуття і автомашин (політури) свідчить про значну зацікавленість споживачів до їх виробництва. У теперішній час вони мають дуже велике значення для побутового і промислового споживання.

Для одержання максимального оптичного відображення полірованою поверхнею необхідно, щоб вона була рівною, і, наскільки це можливо, вільною від подряпин, нерівностей або плям. У тих випадках, коли поверхня втрачає здатність до відбивання світла внаслідок зношування або атмосферних впливів, воскова політура відновлює поверхню за рахунок утворення нової плівки із твердого відбиваючого матеріалу. Нова плівка при

поліруванні майже зразу ж надає поверхні її первинний блиск [1].

Для несорбуючих поверхонь, таких як емальована, фарбована, поверхня пластмасових плиток, каменю, полірованих меблів, потрібно значно менше воску в політурі, ніж для сорбуючих пористих поверхонь, наприклад, шкіри.

Звідси, політури з низьким вмістом воску більш підходять для твердих непроникних поверхонь, в той час як політури з високим вмістом воску і креми краще застосовувати для шкіри і інших пористих матеріалів. У політурі для шкіри розчинник при поліруванні поступово випаровується, залишаючи все більш концентровану плівку воску, яка заповнює невеликі тріщини і пори шкіри, даючи, врешті-решт рівну поверхню. Залишкова товщина плівки становить 0,1-2 мкм [2]. Додавання силіційорганічних сполук до твердих політур з низьким вмістом воску забезпечує інтенсивніший блиск плівки.

Вимоги до розроблюваних сумішей політур зводяться до простоти їх використання і покращення адгезії, а також витривалості і блиску плівок. Останнім часом розвивається виробництво полірувальних емульсій на основі синтетичних високомолекулярних смол і восків з додаванням до них силосанів.

Політури за їх призначенням можна розділити на шість основних типів [3]:

- пасти на основі воску і розчинників (включаючи напіврідкі пасти в тубиках);
- водо-емульсійні воскові політури;
- стійкі емульсії і креми на основі воску, води і розчинника;
- емульсії на основі воску, води і розчинника, які швидко руйнуються;
- політури на основі водних емульсій полімерів;
- аерозольні політури.

Політури на основі воску і розчинника є в основному сумішами твердих восків, які надають блиску м'яким виробам і забезпечують пластичність, текстуру і адсорбцію розчинника в пасті. Серед політур цього типу запропоновано пасту для чищення і полірування, яка містить глинозем, аеросил, вазелінову та рицинову олії, уайт-спірит. Для підвищення якості полірувальної поверхні і покращення технологічних властивостей додатково вводять портландцемент і парафін. Такий склад застосовують для шліфування мармуру, хромованих виробів і металевих деталей авто [4].

Політури такого складу (мас. частка): 15-30 мікрокристалічного воску з температурою топлення 50-100°C і (або) парафінового воску з температурою топлення 40-70°C, 1-5 аміду жирної кислоти, 30-90 парафінового розчинника з температурою кипіння 100-250°C і 1-20

диметилсилоксану, застосовують для полірування поверхні кузовів авто [5]. Відома композиція для очищення і полірування дерева, яка складається з рафінованої лляної олії, очищеного скипидару і яблучного оцту (в кількості не менше 1/5 за об'ємом) [6].

Водо-емульсійні воскові політури характеризуються невеликим розміром частинок і високою стабільністю; їх зовнішній вигляд може змінюватись від непрозорих до майже прозорих емульсій. До цього класу належать емульсії карнаубського воску, які при висиханні дають ефект "сухого блиску" [7].

Стійкі емульсії і креми для меблів на основі воску, води і розчинників потребують більшого полірування, ніж системи на основі розчинника і воску, але дають більш тверду і блискучу плівку. До їх складу, крім поліруючих компонентів, входять очищувачі, які забезпечують видалення з поверхні бруду і плям. Розроблено полірувальний засіб цього типу політур, який має підвищену полірувальну здатність, і в якості бактерицидної присадки містить оксигенвмісні терпени [8], полірувальну суміш для лакофарбових покриттів, яка складається з синтетичного цезерину, монтанвоску, полідиметилсилоксанової і полідиметилсилоксанової рідини, абразивного матеріалу, поверхнево-активних речовин, розчинника, води і алкілфенольної смоли [9].

В емульсіях на основі воску, води і розчинників, які швидко руйнуються внаслідок нестійкості, розчинний віск легко виділяється на полірованій поверхні. Особливо ефективним виявляється використання в цих політурах силосанів, які надають їм чудового ковзання.

До переваг політур на основі водних полімерних емульсій можна віднести сталість властивостей у порівнянні з традиційними восковими сумішами, так як вони складаються головним чином із синтетичних продуктів, і не залежать від якості природних матеріалів. Політури цього типу особливо добре використовувати для полірування лінолеуму, вінільних, гумових та інших пластикових покриттів підлоги. Водні полімерні емульсії являють собою суміш дисперсій синтетичних полімерів на основі стиролу, акрилової кислоти, емульгованого воску і розчину лужнорозчинної смоли; готова політура містить 12-18% твердих речовин. Полімерна смола надає сильний блиск, твердість і довговічність плівці, віск використовується в якості полірувального компонента, а лужнорозчинна смола сприяє вирівнюванню поверхні. Змінюючи співвідношення трьох компонентів можна одержати політури з різними властивостями.

Запропоновані силіконові емульсійні склади, які не містять воску та звичайних полірувальних матеріалів, і придатні для внутрішнього і зовнішнього полірування вікон та гладких

поверхонь транспортних засобів. До таких складів входять: 3-6% силіконового полімеру у вигляді водної суміші, декілька відсотків лимонного соку і 10-20% нижчого спирту, який змішується з водою, наприклад, ізопропанолу. В якості силіконового полімеру використовують вторинний полісілоксан, який містить незначні кількості алкоксильних, карбоксильних і гідроксильних груп. До складу вводять також невеликі кількості органічних кислот [10].

Мета роботи полягала у виявленні найефективнішого розчинника для авто-меблевих поліролей за результатами вивчення впливу природи і кількості розчинника на полірувальну здатність приготовлених композицій, а також вимірювання таких властивостей полірувальних сумішей як в'язкість, водневий показник, час желатинізації та блиск відполірованих поверхонь.

V. Експериментальна частина

Опис процесу одержання поліролі для меблів та авто.

Процес одержання автомобільно-меблевої поліролі складається із таких стадій.

Таких:

- 1) приготування полірувальної твердої основи;
- 2) приготування розчинника (розчинників у випадку емульсії безводної основи);
- 3) приготування емульгуючої основи;
- 4) приготування водної основи;
- 5) одержання емульсії.

Опис лабораторної установки для одержання емульсії. Одержання водо-оливних емульсій проводять на лабораторній установці (рис.1), яка складається з круглодонної тригорлої колби (1) ємністю 500 мл, обладнаної термометром (2), ділільною лійкою (3) ємністю 250 мл і мішалкою (4) з приводом від лабораторного електродвигуна (5). Весь апарат збирають на стандартних шліфах або на коркових пробках. Колбу-реактор термостатують на оливній бані (6), яку нагрівають на електроплитці (7).

Приготування полірувальної твердої основи. В склад полірувальної твердої основи входять парафін, віск, полідиметилсилоксан і метилаеросил МАС-200. Тверді воски надають поверхні блиску, м'які забезпечують пластичність, текстуру і адсорбцію розчинника. Парафін справляє повний мастильний і полірувальний ефект. Внесення полідиметилсилоксану додає низького ковзання, змащування і блиску.

Спочатку обережним нагріванням розтоплюють віск. Коли віск стане рідким, додають парафін, далі – полідиметилсилоксан, введення якого забезпечуються наступні переваги: гарний глянець з меншою схильністю до плямутворень; легкість нанесення плівки;

тривалу збереженість полірувальної плівки; покращене водовідштовхування; тепло- і світлостійкість; легкість очищення поверхні, а також додають МАС-200, який використовують в якості наповнювача та загущувача емульсії.

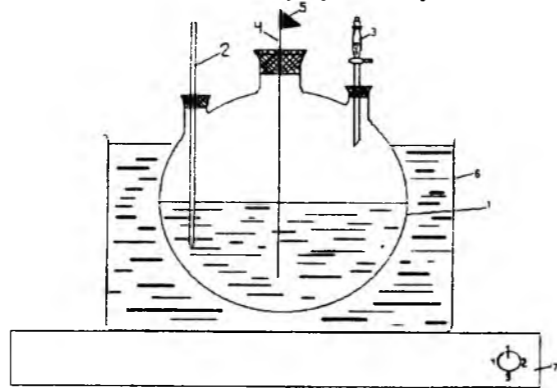


Рис.1 Установа для приготування водо-оливних емульсій: 1 – круглодонна тригорла колба; 2 – термометр; 3 – ділільна лійка; 4 – мішалка; 5 – лабораторний електродвигун; 6 – оливна баня; 7 – електроплитка.

Приготування розчинників. Розчинник відіграє важливу роль у створенні текстури пасті і спрощує її застосування. В якості розчинників переважно використовують уайт-спірит ($T_{\text{кип}}=140-200^{\circ}\text{C}$) з додаванням скипидару або без нього ($T_{\text{кип}}=150-180^{\circ}\text{C}$). Уайт-спірит є кращим розчинником, ніж скипидар. Він надає пасті гомогенності, утворює плівки, які мають добру відбиваючу здатність, і забезпечують одержання паст, подібних до мазі. У дослідах використовувались різні розчинники: уайт-спірит, гас, розчинник 646, розчинник 647 і суміш розчинників уайт-спірит:гас у співвідношенні 3:2. Нагрівали розчинник (суміш розчинників) на бані з піском за температури 80°C .

Як тільки компоненти полірувальної твердої основи розплавляються і гомогенізуються, температуру маси піднімають до 90°C (~30 хв.) і вводять при перемішуванні попередньо нагрітий розчинник (суміш розчинників). Підтримують температуру на рівні $85-90^{\circ}\text{C}$ при постійному перемішуванні впродовж 30 хв.

Приготування емульгуючої основи. Для приготування цього розчину використовують неплівкоутворюючі речовини. Змішують ріпокс з моноетаноламіном, температуру доводять до 70°C , при якій витримують суміш впродовж 1 год., тоді поступово додають ріпакову та трансформаторну оливи. Температуру доводять до $85-90^{\circ}\text{C}$ і витримують суміш 1 год. при інтенсивному перемішуванні.

Цю суміш додають до попередньо одержаної (полірувальна тверда основа і розчинник(-и)) при температурі $80-85^{\circ}\text{C}$ і нагрівають впродовж 1 год. Введення емульгуючої основи забезпечує стійкість емульсії від кількох днів до декількох

місяців. У випадку приготування безводної емульсії процес одержання поліролі закінчується на цьому етапі.

Приготування водної основи. Розчиняють поліакриламід в дистильованій воді та додають аеросил А-300. Нагрівають цю суміш речовин до температури $95-98^{\circ}\text{C}$ і витримують при цій температурі до повного розчинення поліакриламід.

Суміш, яку одержали з полірувальної твердої основи, розчинника та емульгуючої основи, додають маленькими порціями до водної основи з невеликими інтервалами при ретельному перемішуванні кожної частини. Останню третину розчину додають з більшою швидкістю і також при безперервному перемішуванні.

Емульсії з введеною водною основою при випаровуванні утворюють плівку з блиском. Водостійкість її швидко зростає і невдовзі досягає максимального значення.

Одержану емульсію охолоджують до $20-25^{\circ}\text{C}$ при постійному перемішуванні щоб емульсія не розшарувалася. Тоді, визначають в'язкість, рН,

час желатинізації і блиск, який дає відполірована поверхня.

Для приготування поліролей використовували різні співвідношення компонентів, які входять до складу емульсії. При цьому одержували емульсії, які відрізнялись за властивостями.

Фотоелектричний метод визначення блиску.

Апаратура. Вимірювання блиску лакофарбових покриттів проводиться з допомогою фотоелектричного блискоміра ФБ-2. Принципова схема фотоелектричного блискоміра ФБ-2 зображена на рис.2. Він складається з двох тубусів А і Б з оптичними системами (1), освітлювача (2), фотоприймача (3), вимірювального приладу (4), підсилювача (5) (при необхідності) і пристосовувача (6) для настроювання електричної схеми.

При замірі блиску оптичні осі систем освітлювача і фотоприймача повинні бути під рівними кутами ($\alpha=\alpha_1$) відносно перпендикуляра до вимірюваної поверхні. Точка пересічення вісей повинна лежати на поверхні вимірюваного зразка.

Таблиця 1

Склад поліролей для меблів та авто

Компоненти	№1(уайт-спірит)		№2 (гас)		№3 розчинник 646		№4 розчинник 647		№5 (уайт-спірит + гас)	
	м,г	%	м,г	%	м,г	%	м,г	%	м,г	%
Парафін	4	2	4	2	4	2	4	2	10	5
Віск бджоли-ний	4	2	4	2	4	2	4	2	8	4
ПМС-300	4	2	4	2	4	2	4	2	8	4
МАС-200	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2
Ріпокс	3	1,5	3	1,5	3	1,5	3	1,5	0,4	0,2
Моноета-ноламін	1	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5	0,2	0,1
Ріпакова олія	4	2	4	2	4	2	4	2	10	5
Трансформаторна олива	4	2	4	2	4	2	4	2	10	5
Розчин-ник	60	30	60	30	60	30	60	30	93	46,5
ПАА-300	2,4	1,2	2,4	1,2	2,4	1,2	2,4	1,2	--	--
А-300	4	2	4	2	4	2	4	2	--	--
Вода дист.	109,72	54,7	109,72	54,7	109,72	54,7	109,72	54,7	--	--
Всього	200,32	100	200,2	100	200,24	100	200	100	200	100

Проведення дослідження. Для вимірювання блиску лакофарбових покриттів фотоелектричним методом, в якості підкладки застосовують скляні пластинки. Зразки для дослідження готують у

відповідності зі стандартними технічними умовами на досліджувані матеріали. Зразки лакофарбових покриттів, підготовлені до заміру блиску, повинні мати рівну, гладку і однорідну

поверхню без пропусків, підтікань, зморшок, сторонніх включень і механічних пошкоджень.

Величину блиску зразка визначають на різних ділянках його поверхні. Від трьох визначень блиску беруть середнє арифметичне значення.

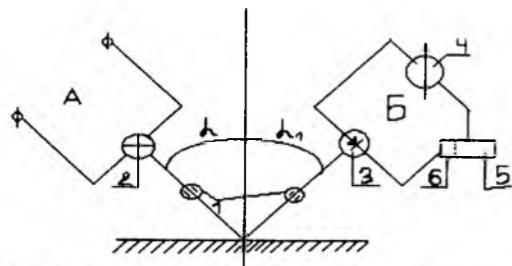


Рис.2. Принципова схема фотоелектричного блискоміра ФБ-2.

VI. Результати та обговорення

Під час проведення експерименту для визначення впливу природи розчинника на якість полірувальної здатності композиції, було приготовлено ряд поліролей, які відрізнялися вмістом і природою розчинника. Були використані наступні розчинники: уайт-спірит, гас, розчинники 646 і 647. Склади полірувальних композицій представлені в табл. 1.

Одержані емульсійні поліролі були проаналізовані за величиною відносної в'язкості на віскозиметрі ВЗ-4 з діаметром сопла $d=5,4$ мм і водневого показника рН. Як видно з табл. 2, найменшу в'язкість має полірувальна композиція на основі уайт-спіриту і гасу без водної основи, а також – водоемульсійна композиція №1 з уайт-спіритом. Це говорить про те, що уайт-спірит, гас і скипидар являються найбільш оптимальними розчинниками для поліролей.

Таблиця 2

Значення відносної в'язкості поліролей

Розчинники для поліролі	Відносна в'язкість, с
№1(уайт-спірит)	23,52
№2(гас)	29,8
№3 розчинник 646	109,34
№4 розчинник 647	60
№5(уайт-спірит + гас)	4,9

Визначення рН полірувальних композицій показало (табл. 3), що уайт-спірит, гас і скипидар утворюють слабокислі поліролі з рН 5,5-5,6, що також є характерним для полірування натуральних шкір і дерев'яних поверхонь. Поліролі з розчинниками 646 і 647 мають значення рН 8,55 і 8,34 відповідно, а тому потребують більш стабільної поверхні для лужного середовища при поліруванні.

Таблиця 3

Значення рН поліролей

Розчинники для поліролі	рН
№1(уайт-спірит)	6,1
№2(гас)	6,56
№3 розчинник (646)	8,55
№4 розчинник (647)	8,34
№5(уайт-спірит + гас)	5,5

Додатково в роботі визначали час желатинізації (час полірування емульсією поверхні) в залежності від природи розчинника, результати якого представлені в табл. 4.

Таблиця 4

Залежність часу желатинізації поліролі від природи розчинника

Розчинники для поліролі	Час желатинізації, с
Стандартний	55
№1(уайт-спірит)	33,6
№2(гас)	45,8
№3 розчинник 646	19
№4 розчинник 647	43,2
№5(уайт-спірит + гас)	97,2

дерев'яна поверхня



Рис.3. Залежність часу полірування дерев'яної поверхні емульсією від вмісту в ній полірувальної основи.

Як видно із представлених даних, найменший час желатинізації має поліроль на основі розчинника 646 – 19 с (табл. 4). Але це не є її перевагою, оскільки за такий короткий час ми не встигаємо рівномірно нанести поліроль на поверхню. За часом желатинізації найбільш оптимальною для рівномірного нанесення і полірування поверхонь є поліроль з уайт-спіритом як розчинником (33,6 с). Але в порівнянні з даними попередніх досліджень [11], час желатинізації зріс, що зумовлено збільшенням

вмісту розчинників в середньому в 1,5-2 рази, тобто від 14 (25)% до 30%. Крім того, вміст

полірувальної основи знизився з 6% до 4%.

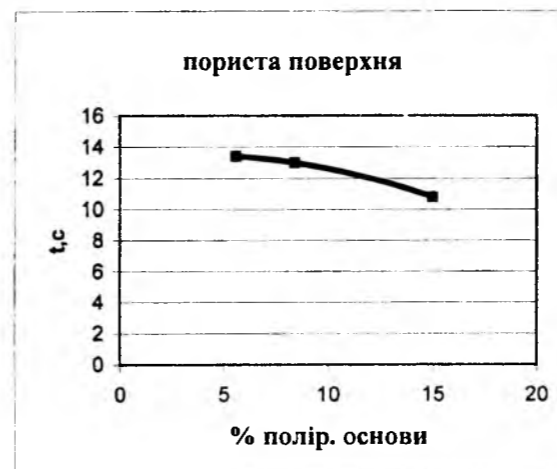


Рис.4. Залежність часу полірування пористої поверхні емульсією від вмісту в ній полірувальної основи.



Рис.5. Залежність часу полірування металевої поверхні емульсією від вмісту в ній полірувальної основи.



Рис.6. Залежність блиску металевої поверхні від вмісту полірувальної основи в поліролі.



Рис.7. Залежність блиску лакованої дерев'яної поверхні від вмісту полірувальної основи в поліролі.

Таблиця 5

Значення блиску поверхонь при обробці різними поліролями

№ поліролі	Блиск, %							
	Металева поверхня		Шкіряна поверхня		Дерев'яна поверхня		Лакована дерев'яна поверхня	
	неполі-рована	полі-рована	неполі-рована	полі-рована	неполі-рована	полі-рована	неполі-рована	полі-рована
0 (промислова)	34	35	10	16	8	12	55	77
1	42	75	8	10	7	8	54	69
2	46	80	9	10	9	11	55	59
3	55	81	8	9	9	11	66	68
4	41	77	7	9	6	8,5	67	69
5	50	85	8	10	6	8	64	68

Додатково були приготовлені зразки металевих, дерев'яних полірованих і неполірованих та шкіряних поверхонь, які були оброблені одержаними поліролями шляхом нанесення і полірування поверхні. Всі дані за блиском і часом желатинізації порівнювались зі значеннями для стандартної полірувальної композиції, яка випускається у промисловості. Дані за визначенням блиску відполірованих поверхонь на фотоблискомірі ФБ-2 представлені в табл. 5.

Як видно із наведених даних (рис. 3-9 та табл. 5), найбільший блиск мала лакофарбова металева поверхня, покрита композицією на основі уайт-спіриту і гасу, блиск якої збільшився після полірування в середньому на 30-35%, що значно перевищувало значення всіх інших поліролей, в тому числі і стандартної промислової. Покращення результатів спостерігалось для дерев'яних лакованих поверхонь, хоча в цьому випадку ми не досягли

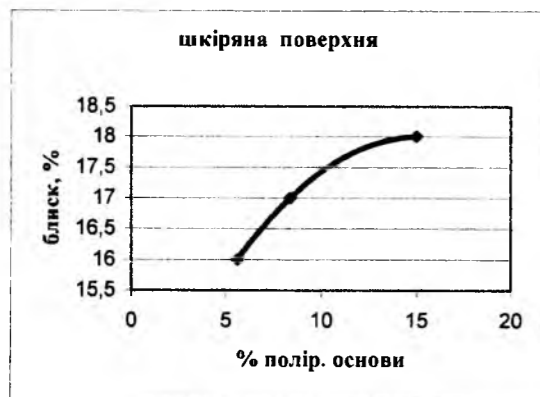


Рис.8. Залежність блиску шкіряної поверхні від вмісту полірувальної основи в поліролі.

такого високого значення, як при поліруванні лакованої дерев'яної поверхні стандартною промисловою поліроллю. Блиск поверхонь, відполірованих приготовленими композиціями, зростає в середньому на 10-15 одиниць.

Для дерев'яних нелакованих поверхонь, результати яких також представлені в табл. 5, найбільший блиск спостерігається при використанні промислової поліролі, за нею йдуть поліролі на розчинниках 646 і 647, а тоді поліролі на уайт-спіриті і гасі. Очевидно, це пов'язано з більш високою проникливою здатністю розчинників у структуру дерев'яної нелакованої поверхні.

Для шкіряної поверхні, відполірованої приготовленими композиціями, спостерігались неоднорідні результати, що викликались нерівномірністю лакофарбового покриття шкіряної поверхні, хоча найбільший блиск спостерігався для композиції №1 і №5 на основі уайт-спіриту і гасу.

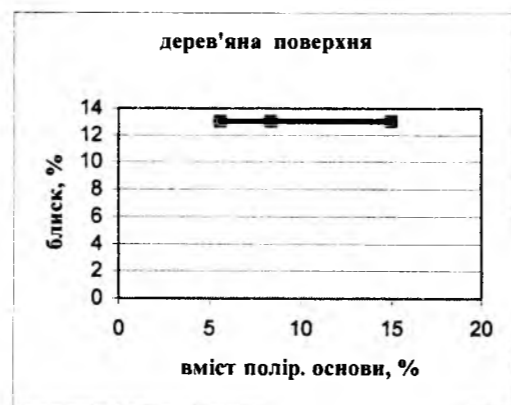


Рис.9. Залежність блиску дерев'яної поверхні від вмісту полірувальної основи в поліролі.

Висновки

1. Одержано водооливні емульсії на основі різних розчинників, які можуть використовуватись в якості полі ролей для меблів та авто.
2. Вивчено фізико-хімічні характеристики одержаних водних полімерних емульсій та визначено блиск поверхонь, відполірованих приготовленими емульсіями з використанням блискоміра ФБ-2. За результатами досліджен блиск поверхні зростає в середньому на 10-15 одиниць із збільшенням вмісту полірувальної

основи в емульсії з 5 до 14%.

3. Вивчення швидкості полірування і часу досягнення найкращого блиску поверхонь показали, що для твердих поверхонь час полірування зі збільшенням вмісту полірувальної основи зростає, а для пористої поверхні (шкіри) час полірування зі збільшенням полірувальної основи зменшується.

4. Одержані результати дозволяють впроваджувати наведені способи одержання полірувальних полімерних емульсій в промислове виробництво.

Література

1. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. – М.: Химия, 1980. – 216 с.: ил.
2. Бедрик Б.Г., Чуркои П.В., Калашников С.И. Растворители и составы для очистки машин и механизмов: [Справочник] – М.: Химия, 1989. – 176 с.: ил.
3. Чалмерс Л. Химические средства в быту и промышленности. – М.:Химия, 1969. –528 с.

4. Wax polish: Пат. 2227753, Великобритания. МКИ C09G1/08 / Grant Cleaveance Washington. - №8828536.6; Заявл. 07.12.88; Оpubл. 08.08.90, МКИ C5W. – 5 с.
5. Wax for low gloss resin exterior parts of an automobile: Пат. 44644499, США. МКИ C08K5/09, C08L1/06 / Umemoto Yohiro, Janmija Tsugumi, Kato Mituno (Япония). – №495995; Заявл. 19.05.83, НКИ 524/230. – 4 с.
6. Wood polish: Пат.4732611, США. МКИ C09G1/06 / Raney Ralph (США); Formula "R" Corp. – №598485; Заявл. 9.04.84; Оpubл. 22.03.88, НКИ 106/9. – 3 с.
7. Полировочный состав: Пат. 61-246274, Япония. МКИ C09G1/16 / Мацумато Ясухико, Мари Йосиака, Даяма Тадахаси; Пэнгин Ваккусу (Япония). – №6088/83; Заявл. 24.04.85; Оpubл. 1.11.86. – 5 с.
8. Полирующее средство: А.с. 1073269, СССР. МКИ C09G1/10 / Горин Г.В., Мицкунас А.М., Замацкене Э.А., Ходоровская И.П., Пальчяускине И.И.; ПТБ Всес. пром. об-ния по пр-ву товаров быт. химии. – №3381046/23-05; Заявл. 11.01.82, Оpubл. 05.06.84, Бюл. № 12. – 4 с.
9. Полировочный состав: А.с. 328729, СССР. МКИ C09J1/00. / Мечинская М.Ф., Спирикавичине Р.Д., Стракшене В.Ф. – №1628317/23-05; Заявл. 15.03.71; Оpubл. 22.05. 81, Бюл. № 46. – 5 с.
10. Silikone polishes and their formulation: Пат. 490877, США, МКИ C09D3/06/ Vadasz Jeffery L.; Rojef Distributors, Inc. – №83972; Заявл. 11.08.87; Оpubл. 13.12.88, МКИ 106/3. – 4 с.
11. Курта С.А. Синтез і дослідження властивостей емульсійних поліролей// Звітна наукова конференція викладачів, докторантів, аспірантів: секція хімії. – Калуш, 26 березня 2007 р. – Івано-Франківськ: ЦІТ Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаніка, 2007. – С. 11.

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

Федорченко С.В. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаніка.

Рецензент

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

Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук

Вплив параметрів розподілу вуглецевих волокон на фізико-механічні властивості композитного матеріалу на основі політетрафторетилену

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

Приведений математичний опис процесу подрібнення і змішування вуглецевих волокон і термостійких полімерів при надвисоких швидкостях до утворення суміші їх порошків з об'ємним розподіленням розмірів частинок за законом Вейбулла або гамма-законом. Показано, що міцність при розтягу, відносно подовження при розриві та питома ударна в'язкість композиту на основі політетрафторетилену залежать від параметрів розподілу вуглецевих волокон за довжинами та технології отримання композиції.

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

L.V. Bazyuk, H.A. Sirenko, O.V. Shyichuk

The Influence of Parameters Distribution of the Carbon Fibers on the Physic-mechanical Properties from for Composite on the base of the Polytetrafluoroetelene

'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, 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 polytetrafluoroetelene are shown to be depended on parameters distribution for long of the carbon fibers and technology receiving of the composite.

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

Стаття поступила до редакції 11.09.2008 ; прийнята до друку 23.10.2008.

Вступ

Вуглецеві (карбонові) волокна (ВВ), які застосовують для наповнення антифрикційних полімерів та металів за хіміко-механо-активаційною технологією [1,2], мають велику радіальну і осьову гетерогенність і дуже чутливі до різного роду поверхневих і об'ємних дефектів та деформацій. Відносна подовженість вуглецевих волокон при розтягуванні знаходиться в межах 0,3–3,5%

(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 в об'ємі волокон [3]. Це позначається на високих значеннях коефіцієнтів варіації механічних показників у жмуті, площі поперечного перерізу і по довжині волокон [4–8].

Міцність і модуль пружності ВВ залежать від довжини і площі поперечного перерізу [7].

Ця гетерогенність пов'язана з неоднорідністю і технологією вихідних волокон і додатково збільшується при їх термообробці [9,10]. 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 [6,10]. Розподіл модуля пружності ВВ підпорядковується нормальному або Вейбулла законам [6].

Оцінка щільності ймовірностей числового розподілу вуглецевих волокон за довжинами карбоволоконіту на основі епоксидної смоли + 55% стрічки ЛУ-2 після випробувань мікропластика на розтягування та карботекстоліту на основі епоксидної смоли + 60% вуглецевої тканини УТ-2 після тертя показала, що розподіли волокон за довжинами при руйнації розривом та зношуванням близькі і підпорядковуються ймовірному числовому розподілу Вейбулла або гамма-законом.

Згідно з [11], можна прийняти процеси зміни довжин вуглецевих волокон в часі при дробленні в дробарках, млинках, дисембраторі і дезінтеграторі ланцюжковими марковськими. Рішення зводиться до знаходження ймовірного закону розподілу волокон частинок за розмірами при дробленні. Граничний розподіл за довжинами вуглецевих волокон при дробленні є двопараметричним і за формою близький до розподілу Вейбулла або гамма-розподілу [2,11].

Мета даної роботи полягала в тому, щоби встановити залежність показників фізико-механічних властивостей композитного матеріалу на основі політетрафторетилену від параметрів об'ємного (масового) теоретичного розподілу вуглецевих волокон.

1. Розподіл волокон за довжинами

Оскільки властивості полімерного композиту визначаються об'ємним (масовим) розподілом волокон за довжинами, то знайдемо зв'язок між числовим і об'ємним (масовим) розподілом Вейбулла і гамма-розподілом.

1. Щільність ймовірностей числового розподілу Вейбулла за довжинами вуглецевих волокон визначається за [12,13]:

$$\varphi_1(l) = \frac{\delta}{\alpha} \left(\frac{l}{\alpha}\right)^{\delta-1} \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right], l \geq 0, \quad (1)$$

де α, δ – параметри розподілу Вейбулла.

Математичне сподівання величини $E_1(l)$ і дисперсія $\sigma_1^2(l)$ числового розподілу за довжинами вуглецевих волокон становлять [12,13]:

$$E_1(l) = \alpha \Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right), \quad (2)$$

$$\sigma_1^2(l) = \alpha^2 \left\{ \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right) - \left[\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right) \right]^2 \right\}, \quad (3)$$

де $\Gamma(x)$ – гамма-функція [12].

Із (1) випливає щільність ймовірностей об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами волокон:

$$P_1(l) = \frac{l}{E_1(l)} \varphi_1(l) = \frac{\delta}{\alpha} \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right], l \geq 0. \quad (4)$$

Введемо нову змінну

$$t = \left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta; \quad dl = \frac{\alpha}{\delta} t^{\frac{1}{\delta}-1} dt. \quad (5)$$

Тоді $\psi(t) dt = P_1(l) dl$;

$$\psi(t) = \frac{P_1(l) dl}{dt} = \frac{1}{t^{\frac{1}{\delta}}} \exp(-t), \quad t \geq 0; \quad (6)$$

t розподілена за гамма-законом з параметрами

$$\lambda = 1; \quad \theta = 1 + \frac{1}{\delta}; \quad (7)$$

математичним сподіванням

$$\begin{aligned} M_1(l) &= \int_0^\infty l P_1(l) dl = \frac{\delta}{\alpha} \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \int_0^\infty \left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta \left\{ \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right] \right\} dl = \\ &= \frac{\alpha}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \int_0^\infty t^{\frac{2}{\delta}} \exp(-t) dt = \frac{\alpha \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} = \\ &= \frac{\alpha^2 \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right)}{E_1(l)} = \frac{2\alpha \Gamma\left(\frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{\delta}\right)} \end{aligned} \quad (8)$$

та дисперсією

$$\begin{aligned} D_1(l) &= M_1(l)^2 - [M_1(l)]^2 = \frac{\delta}{\alpha} \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \times \\ &\times \int_0^\infty t^2 \left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right] dl - [M_1(l)]^2 = \\ &= \frac{\alpha^2}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \int_0^\infty t^{\frac{3}{\delta}} \exp(-t) dt - \left[\frac{\alpha \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \right]^2 dl = \end{aligned}$$

$$\left[\frac{\alpha}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \right]^2 \left\{ \Gamma\left(1 + \frac{3}{\delta}\right) \Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right) - \left[\Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right) \right]^2 \right\}. \quad (9)$$

малому часу подрібнення не змінює закон розподілу, причому частка довгих волокон швидко зменшується із зростанням часу подрібнення. При зростанні часу подрібнення від 3 до 30хв. відбувається зменшення середньої довжини і середнього квадратичного відхилення ВВ від 243 до 78мкм і від 180 до 62мкм відповідно. При введенні довгих волокон змінюється закон розподілу за довжинами від нормального до гамма-розподілу і розподілу Вейбулла, при цьому зростання часу подрібнення від 3 до 30хв. приводить до зменшення середньої довжини і середнього квадратичного відхилення ВВ від 260 до 94мкм і від 200 до 76мкм відповідно.

Як видно з рис.3, при змішуванні довгих вуглецевих волокон з ПТФЕ за 30хв. не досягається граничний розподіл, в той же час при змішуванні коротких волокон для композиції з граничним розподілом волокон (30хв.) за 5хв. досягається граничний розподіл.

В присутності порошку твердого полімеру фенілон С-2 подрібнення волокон в МРП-1 відбувається інтенсивніше, ніж в присутності м'якого полімеру ПТФЕ (рис.4). Після 15хв. подрібнення практично досягається граничне подрібнення ВВ. Таким чином, параметри розподілу залежать від часу подрібнення і змішування та послідовності введення волокон в композицію.

Так, при введенні вихідних довгих вуглецевих волокон (3–15мм) в ПТФЕ і наступного змішування композиції в МРП-1 на протязі 3–30хв. параметри об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами зв'язані з часом змішування t_1 [хв.] рівняннями:

$$\alpha [\text{мкм}] = 534,9 - 41,59t_1 + 1,873t_1^2 - 0,029t_1^3; \quad (20)$$

$$\delta = 1,529 + 1,468 \cdot 10^{-1}t_1 - 1,103 \cdot 10^{-2}t_1^2 + 2,143 \cdot 10^{-4}t_1^3. \quad (21)$$

Ці ж параметри пов'язані з часом попереднього подрібнення t_2 [хв.] волокон в МРП-1 на протязі 3–30хв. і подальшого їх змішування 5хв. з порошком ПТФЕ рівняннями:

$$\alpha [\text{мкм}] = 528,4 - 31,34t_2 + 0,915t_2^2 - 0,011t_2^3; \quad (22)$$

$$\delta = 1,583 + 1,143 \cdot 10^{-1}t_2 - 7,981 \cdot 10^{-3}t_2^2 + 1,351 \cdot 10^{-4}t_2^3. \quad (23)$$

Відповідно, і властивості композицій повинні таким же чином залежати від часу подрібнення і його параметрів. Тому результати, отримані в лабораторних умовах, будуть відрізнятися від результатів аналогічних досліджень, проведених у промислових умовах або на різних типах промислових агрегатів, у той же час, як параметри розподілу волокон є інваріантними до типу дробарки та змішувача.

3. Зв'язок властивостей композиції з параметрами теоретичного розподілу.

Рівняння зв'язку питомої ударної в'язкості (A_k , кДж/м²), міцності при розтягу ($\sigma_{вк}$, МПа) та відносного подовження при розриві (ϵ_k , %)

композиту на основі ПТФЕ і 20% (мас.) ВВ УТМ-8 з параметрами числового та об'ємного розподілу Вейбулла та гамма-розподілу волокон знайдені за методом множинної регресії Брандона [19]. Рівняння множинної регресії отримували за методом Брандона [20,21] у вигляді:

$$y = a \cdot f_1(x_1) \cdot f_2(x_2), \quad (24)$$

де $f_j(x_j)$ – будь-яка функція величини x_j .

Так як порядок розташування факторів x_1 і x_2 у виразі (24) впливає на точність обробки результатів експерименту, то виходили з того, що, чим більший вплив параметру x_j на y , тим менший був порядковий номер j . Силу впливу x_j на y визначали за абсолютною величиною коефіцієнта кореляції (табл.). Виявилося, що розмірні параметри розподілу Вейбулла α [мкм] і гамма-розподілу λ [мкм⁻¹] сильніше впливають на y (A_k [кДж/м²]; $\sigma_{вк}$ [МПа]; ϵ_k [%]), ніж безрозмірні розподілу Вейбулла δ і гамма-розподілу θ .

Вигляд функції $f_j(x_j)$ і коефіцієнт a визначали за такою процедурою. За даними результатів експериментів будували емпіричний розподіл, осереднення якого здійснювали за теоретичним розподілом Вейбулла і гамма-розподілом. Розходження між емпіричним та теоретичним розподілом перевіряли за критерієм Пірсона [14]. Таким чином знаходили значення параметрів числового і об'ємного (масового) розподілу Вейбулла α , δ та гамма-розподілу λ , θ дискретних вуглецевих волокон за довжинами.

Вигляд функції f_j вибирали за допомогою побудови емпіричних ліній регресії у такій послідовності. За даними (A_k , $\sigma_{вк}$ і ϵ_k та α , δ і λ , θ) будували залежність y від x_1 (α , λ). Емпірична лінія регресії показала, що у всіх випадках функцію $f_1(x_1)$ варто шукати у вигляді параболи другого порядку:

$$y(x_1) = f_1(x_1) = b_0 + b_1x_1 + b_{11}x_1^2, \quad (25)$$

де коефіцієнти b_0 , b_1 , b_{11} знаходили за методом найменших квадратів.

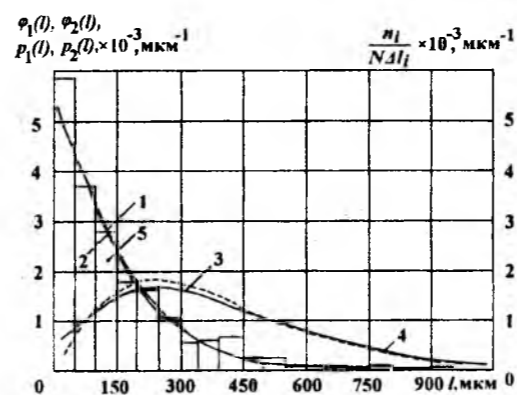


Рис.1. Гістограма (5), числовий розподіл Вейбулла (1) та гамма-розподіл (2) за довжинами та об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (3) та гамма-розподіл (4) за довжинами вуглецевого волокна УТМ-8 після подрібнення в дробарці МРП-1 протягом 80с.

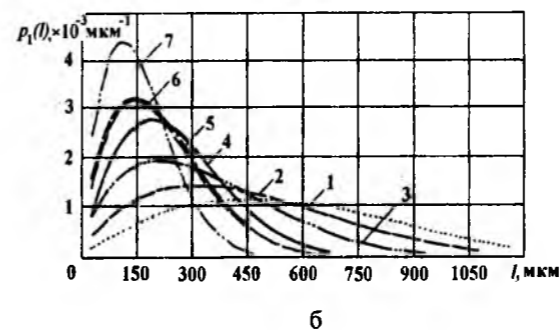
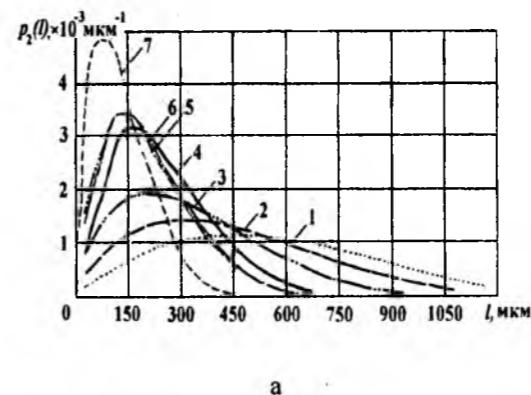


Рис.2. Об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (а) і гамма-розподіл (б) за довжинами вуглецевого волокна УТМ-8 після подрібнення довгих (3–15мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30хв.

Далі за формулою

$$y_1 = \frac{y}{f_1(x_1)} \quad (26)$$

розраховували вибірку величини y_1 і будували кореляційне поле і емпіричну лінію регресії $y_1 = f(x_2)$.

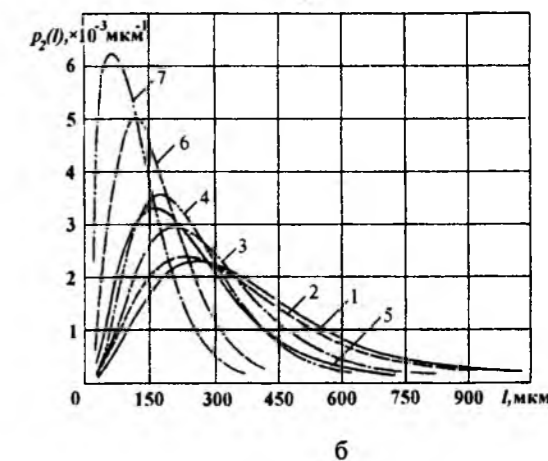
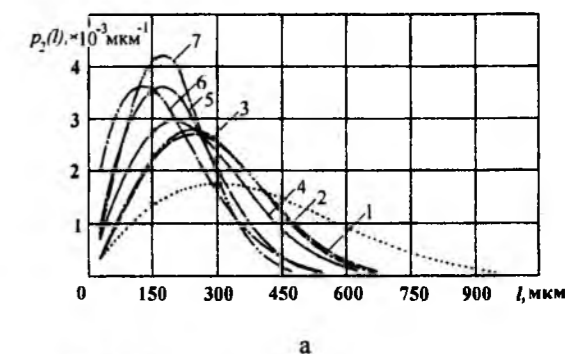


Рис.3. Об'ємний (масовий) гамма-розподіл за довжинами вуглецевого волокна УТМ-8 після змішування порошку ПТФЕ з 20% довгих (3–15мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом 3–30хв. (а) і після 5хв. змішування композиції в МРП-1 з попередньо подрібненими (б) в МРП-1 волокнами протягом, хв.: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30.

Для неї добрим наближенням є лінійне рівняння регресії:

$$y(x_2) = f_2(x_2) = a_0 + a_1x_2, \quad (27)$$

де коефіцієнти a_0 , a_1 знаходили за методом найменших квадратів.

Така процедура була продовжена до отримання вибірки величини y_2 :

$$y_2 = \frac{y_1}{f_2(x_2)} = \frac{y}{f_1(x_1) \cdot f_2(x_2)}. \quad (28)$$

Отримана величина y_2 не залежала від факторів x_1 , x_2 і визначала коефіцієнт a вихідного рівняння:

$$y_2 = a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_{ki}, \quad (29)$$

де N – обсяг вибірки.

У підсумку отримували залежність:

$$y = a(b_0 + b_1x_1 + b_{11}x_1^2) \cdot (a_0 + a_1x_2). \quad (30)$$

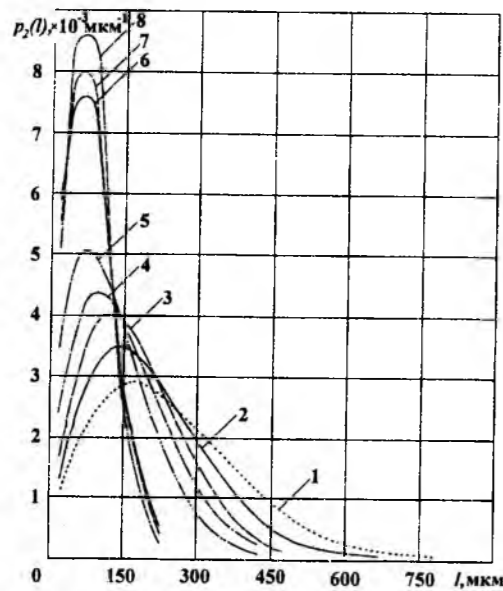


Рис.4. Об'ємний (масовий) гамма-розподіл за довжинами вуглецевого волокна після 80с змішування волокон довжиною 0,6–6мм в дробарці МРП-1 і наступним змішуванням з 80% порошку ароматичного поліаміду фенілон С-2 5хв. змішування в МРП-1 протягом, хв.: 1 – 3; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8; 5 – 10; 6 – 15; 7 – 20; 8 – 30; 9 – 0.

Рівняння мають такий вигляд:

а) при змішуванні довгих ($l = 3-15$ мм) волокон з порошком ПТФЕ в МРП-1 на протязі 3–30хв.:

числовий розподіл Вейбулла

$$A_k = (229,35 - 1,708 \alpha + 3,503 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (1,343 - 0,258 \delta); \quad (31)$$

$$\sigma_{вк} = (-0,996 + 0,2073 \alpha - 3,806 \cdot 10^{-4} \alpha^2) \times (0,731 + 0,196 \delta); \quad (32)$$

$$\epsilon_k = \exp\{\exp[(3,0886 - 1,7067 \cdot 10^{-2} \alpha + 2,2392 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (1,1643 - 0,1354 \delta)]\}; \quad (33)$$

об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла

$$A_k = 1,0011(199,74 - 0,864 \alpha + 1,045 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (3,964 - 1,518 \delta); \quad (34)$$

$$\sigma_{вк} = 0,9999(-0,312 + 0,129 \alpha - 1,504 \cdot 10^{-4} \alpha^2) \times (-0,365 + 0,7 \delta); \quad (35)$$

$$\epsilon_k = \exp\{\exp[(3,309 - 1,273 \cdot 10^{-2} \alpha + 1,224 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (2,494 - 0,774 \delta)]\}; \quad (36)$$

об'ємний (масовий) гамма-розподіл

$$A_k = (79,573 - 1,061 \cdot 10^4 \lambda + 4,944 \cdot 10^5 \lambda^2) \times (1,249 - 6,245 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (37)$$

$$\sigma_{вк} = (25,093 + 6,773 \cdot 10^2 \lambda - 4,74 \cdot 10^4 \lambda^2) \times (0,835 + 4,226 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (38)$$

$$\epsilon_k = \exp\{\exp[(-0,658 + 68,307 \lambda + 1,325 \cdot 10^3 \lambda^2) \times (-0,466 + 0,372 \theta)]\}; \quad (39)$$

б) при змішуванні 5хв. композиції попередньо подрібнених ВВ (3–30хв.) з порошком ПТФЕ в МРП-1:
числовий розподіл Вейбулла

$$A_k = (224,36 - 1,769 \alpha + 3,882 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (0,820 + 0,134 \delta); \quad (40)$$

$$\sigma_{вк} = (10,919 + 9,525 \cdot 10^{-2} \alpha - 1,462 \cdot 10^{-4} \alpha^2) \times (0,946 + 3,912 \cdot 10^{-2} \delta); \quad (41)$$

$$\epsilon_k = \exp\{\exp[(2,0583 - 0,3868 \cdot 10^{-2} \alpha - 0,9684 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (0,9948 + 0,3968 \cdot 10^{-2} \delta)]\}; \quad (42)$$

об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла

$$A_k = (258,8 - 1,347 \alpha + 1,906 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (1,498 - 0,254 \delta); \quad (43)$$

$$\sigma_{вк} = (7,833 + 8,231 \cdot 10^{-2} \alpha - 9,588 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (0,729 + 0,142 \delta); \quad (44)$$

$$\epsilon_k = \exp\{\exp[(2,4869 - 5,7509 \cdot 10^{-3} \alpha + 2,1824 \cdot 10^{-6} \alpha^2) \times (1,0455 - 2,3848 \cdot 10^{-2} \delta)]\}; \quad (45)$$

об'ємний (масовий) гамма-розподіл

$$A_k = (84,851 - 1,15 \cdot 10^4 \lambda + 5,26 \cdot 10^5 \lambda^2) \times (0,939 + 2,113 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (46)$$

$$\sigma_{вк} = (25,24 + 2,273 \cdot 10^2 \lambda - 2,33 \cdot 10^4 \lambda^2) \times (0,848 + 4,666 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (47)$$

$$\epsilon_k = \exp\{\exp[(-0,221 + 88,818 \lambda - 0,3211 \cdot 10^3 \lambda^2) \times (0,9887 + 3,5211 \cdot 10^{-3} \theta)]\}; \quad (48)$$

Аналіз рівнянь (31–48) показує, що дійсно з двох параметрів розподілу розмірні параметри тісніше пов'язані з вихідними величинами, ніж безрозмірні.

На рис.5 зображено залежність міцності при розтягу композиту на основі ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б, в) розподілу Вейбулла (б) та гамма-розподілу (в) за довжинами ВВ після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6–6мм в дробарці МРП-1 протягом 3–30хв. (суцільні лінії) і після 5хв. змішування в МРП-1 композиції з попередньо подрібненими в МРП-1 волокнами на протязі 3–30хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини міцності при розтягу у МПа.

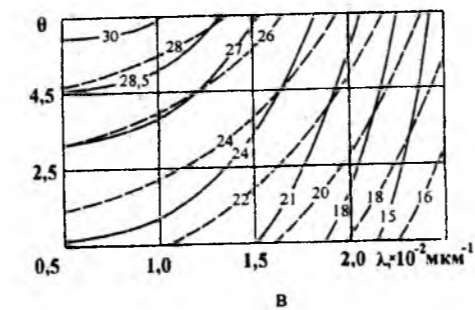
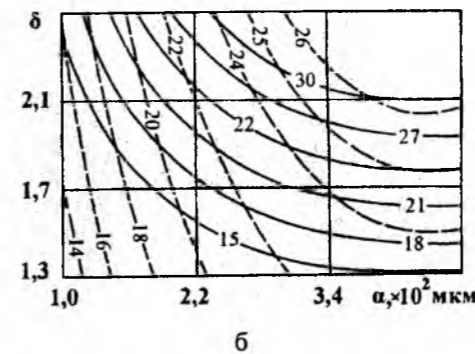
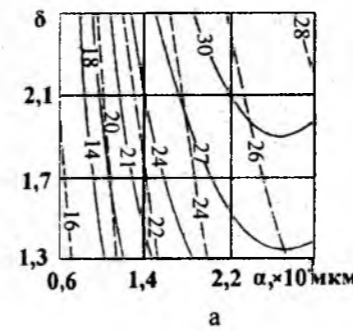


Рис.5. Залежність міцності при розтягу композиту на основі ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б, в) розподілу Вейбулла (б) та гамма-розподілу (в) за довжинами ВВ після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6–6мм в дробарці МРП-1 протягом 3–30хв. (суцільні лінії) і після 5хв. змішування в МРП-1 композиції з попередньо подрібненими в МРП-1 волокнами на протязі 3–30хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини міцності при розтягу в МПа.

Як видно з рис.5а при введенні в ПТФЕ коротких волокон, які мають гамма-розподіл, в процесі змішування міцність при розтягу залежить від одного розмірного параметру числового розподілу Вейбулла за довжинами ВВ. Чим більший цей параметр, тим вищі значення міцності при розтягу. При введенні довгих волокон, які мають нормальний розподіл за довжинами, і переході їх до гамма-розподілу

в процесі змішування з ПТФЕ міцність при розтягу спочатку залежить від одного розмірного параметру числового розподілу Вейбулла за довжинами ВВ, зі зростанням значень $\sigma_{вк}$ залежність від двох параметрів розподілу також зростає. Залежність міцності при розтягу від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами ВВ (рис.5б) має інший характер. Спочатку залежність є однопараметрична, та зі збільшенням значення міцності при розтягу залежність від двох параметрів розподілу зростає. Залежність $\sigma_{вк}$ від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла є двопараметрична. Зі збільшенням обох параметрів міцність при розтягу зростає.

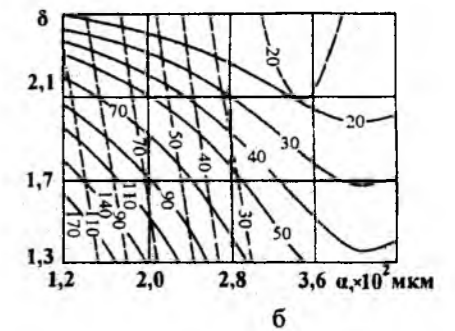
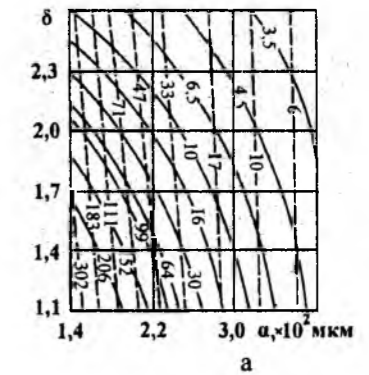


Рис.6. Залежність відносного подовження при розриві (а) і питомої ударної в'язкості (б) композиту на основі ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами ВВ після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6–6мм в дробарці МРП-1 на протязі 3–30хв. (суцільні лінії) та після 5хв. змішування в МРП-1 композиції, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 волокна на протязі 3–30хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень функцій відгуку приведені величини відносного подовження при розриві у % (а); питомої ударної в'язкості у кДж/м² (б)

Як видно з рис.5в, при введенні в ПТФЕ коротких волокон, які мають гамма-розподіл за довжинами, в процесі змішування міцність при розтягу залежить від двох параметрів об'ємного (масового) гамма-розподілу волокон за довжинами. Зі зростанням розмірного параметру $\sigma_{вк}$ зменшується, а із зростанням безрозмірного параметру – зростає. При введенні довгих волокон в ПТФЕ, в процесі змішування значення міцності при розтягу залежать також від обох параметрів розподілу. Зі зменшенням значень $\sigma_{вк}$ залежність від одного розмірного параметру зростає.

На рис.6 приведена залежність відносного подовження при розриві (а) і питомої ударної в'язкості (б) композиту на основі ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами ВВ після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6–6мм в дробарці МРП-1 на протязі 3–30хв. (суцільні лінії) та після 5хв. змішування в МРП-1 композиції, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 волокна на протязі 3–30хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини відносного подовження при розриві у % (а); питомої ударної в'язкості у кДж/м² (б).

Аналіз цих результатів показує, що при введенні в ПТФЕ коротких волокон, в процесі змішування відносне подовження при розриві (рис.6а) залежить тільки від одного розмірного параметру, із його зростанням ϵ_k різко зменшується. При введенні довгих волокон ця

залежність є двопараметрична та із зростанням обох параметрів ϵ_k зменшується.

Як видно з рис.6б, при введенні в ПТФЕ коротких ВВ, в процесі змішування питома ударна в'язкість більшою мірою залежить від розмірного параметру, чим він більший, тим менше значення A_k . При введенні довгих ВВ питома ударна в'язкість залежить від двох параметрів.

Висновки

1. Послідовність введення волокон у полімер суттєво впливає на параметри розподілу волокон і, отже, на залежність фізико-механічних властивостей від параметрів об'ємного (масового) розподілу.

2. При введенні в ПТФЕ коротких волокон, які мають гамма-розподіл, в процесі змішування міцність при розтягу і ударна в'язкість більшою мірою залежать від розмірного параметру розподілу, а відносне подовження при розриві – тільки від одного розмірного параметру. Зі збільшенням значення міцності при розтягу залежність від двох параметрів розподілу зростає.

3. При введенні довгих волокон, які мають нормальний розподіл, і переході їх до гамма-розподілу в процесі змішування з ПТФЕ всі механічні показники залежать від двох параметрів розподілу.

Література

1. Сиренко Г.А., Свицерский В.П., Герасимов В.Д., Никонов В.З. Антифрикционные термостойкие полимеры. – К.: Техника, 1978. – 246с.
2. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. – К.: Техніка, 1985. – 195с.
3. Браутман Л. Композиционные материалы. Разрушение и усталость. /Под ред. Л. Браутмана, Р.Крока. – М.: Мир, 1978. – Т.5. – 486с.
3. Волокнистые композиционные материалы /Пер. с англ. Г.С.Петеленой, И.Л. Светловой; Под ред. С.З. Бокштейна. – М.: Мир, 1967. – 284с.
4. Тиканиси Кунио. Коге дзайре. – Т.29, №5 – С.29–34;
5. Исикава Т.. Углеродные волокна. Хёмэн. – 1970. – Т.9, №8. – С. 543–560.
6. Кобец Л.П.// Механика полимеров. – 1978. – №3. – С. 430–436.
7. Кобец Л.П.// Механика полимеров. – 1978. – №6. – С.1005–1010.
8. Конкин А.А., Коннова Н.Ф. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им.Д.И. Менделеева. – 1978. – Т. 23. – №3. – С.259–263.
9. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974. – 376с.
10. Протодьяков И.А., Богданов С.Р. Статистическая теория явлений переноса в процессах химической технологии. – Л.: Химия, 1983. – 400с.
11. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1978. – 832с.
12. Сигорский В.П. Математический аппарат инженера. – К.: Техніка, 1977. – 768с.
13. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний. – М.: Машиностроение, 1972. – 232с.
14. Сиренко Г.О., Шийчук О.В. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для

- наповнених полімерів// Композиційні полімерні матеріали. – 2001. – Т. 25, № 1. – С.49 – 53.
15. Чегодаев Д.Д., Наумова З.К., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. – Ленинград: Госхимиздат, 1960. – 192с.
16. Горяинова А.В., Божков Г.К., Тихонова М.С. Фторопласты в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1971. – 232с.
17. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. – М.: Химия, 1975. – 256с.
18. Авдеенко М.А., Белогорский В.Д., Багров Г.Н. и др. Конструкционные материалы и изделия на основе углерода. – М.: Металлургия, 1970. – 64с.
19. Brandon D.V. I.S.A. Journal. – 1959. – Т.7 – №6.
20. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высш. шк., 1978. – 320с.

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

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

Шийчук О.В. – доктор хімічних наук, професор кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

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

УДК 621.891.22; 678.019: 665.3

О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко,
О.В. Шкрібляк, Г.І. Гринишин

Зношування металічних та полімерних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи

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

Досліджено залежність діаметра плями зносу для пари криця-криця та інтенсивностей зношування для пар спиж- криця і ароматичний поліамід – криця від вмісту компонентів мастильної композиції на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи.

Ключові слова: зношування, діаметр плями зносу, інтенсивність зношування, криця, ароматичний поліамід, олива, концентрація, ріпакова олія, сірка.

H.A. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, L.Ya. Midak, L.M. Kyrychenko, V.I. Kyrychenko,
O.V. Shcriblyak, G.I. Grynishyn

Wear ability of metal and polymer surfaces in lubrication with polycomponent compositions based on chemical-modification rape-oil

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

The dependences of diameter of pattern of wear for pair steel – steel and intensities of wear for pairs: bronze – steel and aromatic polyamide – steel on concentration of components of oil composition based on chemical-modification rape-oil are investigated.

Key words: wear ability, diameter of pattern of wear, intensity of wear, steel, aromatic polyamide, oil, concentration, rape-oil, sulfur.

Стаття поступила до редакції 29.08.2008; прийнята до друку 12.09.2008.

Вступ

Рослинні оливи перспективні як самостійні мастильні матеріали, так і як дисперсійні середовища для композиційних рідких і пластичних мастил для зменшення зношування металічних поверхонь [1-9]. Результати дослідження властивостей рослинних олій у важконавантажувальному металевому контакті показало, що ріпакова олія має найкращі

антифрикційні та протизносні властивості при мащенні сталі з 11 рослинних олій [3, 5]. Окрім того, базові мінеральні і синтетичні оливи (за виключенням полігліколей), більшість їх загущувачів і добавок спеціального призначення мають низьку швидкість біологічного розкладу, малий коефіцієнт хімічного і біологічного поглинання кисню та часто-густо токсичні [2, 10]. Рослинні, в т.ч. і ріпакова, оливи значно перевищують мінеральні і синтетичні оливи за

екологічними властивостями [4, 11].

Але ріпакова олива, хоча і важлива з позиції техніко-економічної доцільності її промислового використання, має низку суттєвих недоліків з точки зору як самостійного мастильного матеріалу, так і дисперсійного середовища для пластичних мастил: а) досить високу хімічну активність, отже, термодинамічну нестабільність за рахунок, перш за все, великої кількості ненасичених зв'язків в структурі тригліцеридів кислот; б) високий вміст ерукової кислоти; в) недостатню для дисперсійного середовища в'язкість; г) відносно низькі протизадирні і протизношувальні властивості та захист металевих поверхонь від зварювання в контактних точках при терті та зношуванні [12].

Відомі методи покращення цих властивостей ріпакової оливи:

- створення технологічних композицій на основі поліоксипропіленгліколей та ріпакової оливи [13];
- трибоактивація хімічних процесів на металічному контакті в присутності ріпакової оливи [14], наприклад, введенням трибополімеризаційної добавки на основі циклічного іміну [15];
- регулювання полярності і функціональних властивостей ріпакової оливи і її модифікацій при обробці електромагнітним полем [16];
- оксіетилювання ріпакової оливи або її хімічних модифікацій [17-19];
- хімічні модифікації ріпакової оливи, а саме: зниження ненасиченості шляхом димеризації і полімеризації, які приводять до отримання двоосновних кислот [4]; реакція переетерифікації [20] одноатомними спиртами (алкоголіз) та заміна ацильних груп складного ефіру (ацидоліз); можливі обмінні реакції між гліцеридами [20]; підвищення стабільності ненасичених молекул рослинних олій можна досягти шляхами геометричної ізомеризації подвійних зв'язків та оксидацією її нестабільних компонентів з наступною очисткою активованим вугіллям або бентонітами [4]; окремим напрямком є багатостадійна хімічна переробка ріпакової оливи з утворенням складних ефірів, моно- та дикарбонових кислот тощо; ефективним способом модифікації гліцеридів ріпакової оливи є введення в їх структуру трибохемоактивних елементів S, P, Cl, які разом з наданням їм високих протизадирних і протизносних властивостей, покращують стійкість мастил до оксидації [2, 4];
- оптимізацією багатоконцентних композицій на основі ріпакової оливи або її хімічних модифікацій [21-23].

Технологія сульфидування ріпакової оливи розглянута в [12, 21, 24, 25], властивості отриманих продуктів – в [26-30], вплив

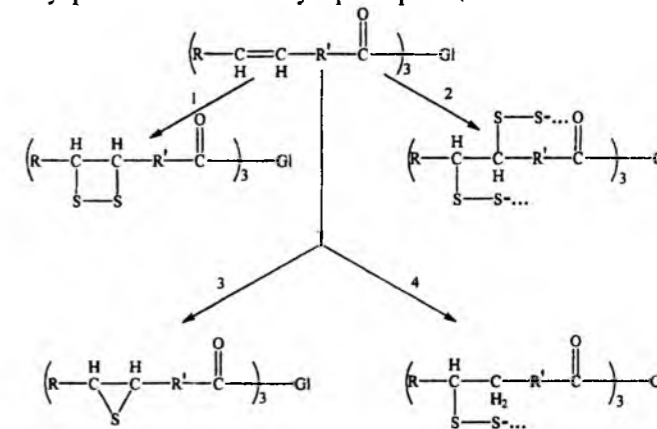
концентрації сірки на властивості продуктів – в [12, 21, 24, 25, 31, 32], а склад композицій – в [33-36].

Мета дослідження полягала в тому, щоби знайти залежність зношування поверхні сталі, а також інтенсивностей зношування поверхні оловофосфорного спижу та ароматичного поліаміду фенолону С-2 під час тертя по сталі 45 від взаємного впливу компонентів хімічно-модифікованої ріпакової оливи.

I. Експериментальна частина

1. Технологія сульфидування ріпакової оливи. Запропонований простий і економічно доцільний метод хімічної модифікації ріпакової оливи [12], в основі якого лежить процес сульфидування її при нагріванні до 205-220°C протягом 1,5-3 год. Такий метод дозволяє вирішити низку технологічних завдань: по-перше, усунути деякі суттєві недоліки ріпакової оливи (досить високу хімічну активність та недостатню в'язкість); по-друге, ввести в структуру оливи активні в зоні тертя сульфідні –S–, дисульфідні –S–S– і полісульфідні групи і отже надати оливі властивості сульфатної присадки. Кінетика та тривалість даного процесу залежить від вмісту сірки, яка вводиться в ріпакову оливу. Сульфидування структури ріпакової оливи дозволяє використовувати модифіковану оливу і як дисперсну фазу нових мастил, і як присадку до базових мастил (нафтових та синтетичних).

В процесі сульфидування має місце модифікація вуглецевокислотних залишків гліцеридів ріпакової оливи, яка досягається різними шляхами: а) перетворенням ненасичених залишків в насичені реакціями приєднання; б) зшиванням певної частки кислотних залишків як внутрішньо- так і міжмолекулярно, підвищуючи молекулярну масу тригліцеридів ріпакової оливи, а, отже, і її в'язкість; в) введенням до структури кислотних залишків атомів сірки. Отже, суть хімічної модифікації тригліцеридів оливи можна наближено представити такими схемами внутрішньо- і міжмолекулярних реакцій:



де G1 – гліцеринові залишки тригліцеридів оливи.
Залежно від масової частки сірки, що

для питомої інтенсивності зношування пари фенілон С-2– криця 45:

$$\text{при } X_1=-2; i X_3=0: S(0,4; 1,3); \alpha=0^0; \\ Y-0,2030 = -0,026X_2^2 + 0,0164X_4^2 \quad (15)$$

$$\text{при } X_1=0; i X_3=0: S(0,4; -0,7); \alpha=0^0; \\ Y-0,1556 = -0,026X_2^2 + 0,0164X_4^2 \quad (16)$$

$$\text{при } X_1=+2; i X_3=0: S(0,4; -2,7); \alpha=0^0; \\ Y+0,0202 = -0,026X_2^2 + 0,0164X_4^2 \quad (17)$$

$$\text{при } X_1=0; i X_3=-2; X_3=+2: S(0,4; -0,7); \alpha=0^0; \\ Y-0,0040 = -0,026X_2^2 + 0,0164X_4^2 \quad (18)$$

На рис.1 зображено двовимірні перерізи функції відгуку діаметру плями зносу для пари криця ШХ-15 – криця ШХ-15 від вмісту дифенілтіосечовини С(ДФТМ) (%) і бензотриазолу С(БТА) (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки С(S): 1% ($X_1=-2$); 6% ($X_1=0$); 11% ($X_1=+2$) та трифенілфосфіну С(ТФФ): 0,1% ($X_3=-2$); 0,9% ($X_3=0$); 1,7% ($X_3=+2$).

При мінімальному вмісті сірки (рис.1а) мінімальні значення функції відгуку спостерігаються для композицій з високим вмістом ДФТМ і низьким вмістом БТА. При одночасному збільшенні X_4 і зменшенні X_2 значення діаметру плями зносу збільшуються, тобто визначний вплив на функцію цілі має взаємодія даних факторів. Координати нового центра знаходяться за межами факторного простору. При збільшенні вмісту сірки (рис.1б) характер залежності змінюється, мінімальні значення діаметру плями зносу збільшуються в 2 рази, а максимальні зменшуються. Мінімальні значення функції відгуку спостерігаються при С(БТА)=0,1-0,15% і С(ДФТМ)=0,2-1,2%. Одночасне збільшення X_2 і X_4 приводить до збільшення значень функції відгуку (до С(БТА)=0,9%). При збільшенні С(БТА)>0,9% діаметр плями зносу зростає при одночасному зменшенні С(ДФТМ).

При максимальному вмісті сірки новий центр зміщується в сторону менших значень X_2 і більших значень X_4 (рис.1в), мінімальні та максимальні значення діаметру плями зносу зменшуються. Ділянка мінімальних значень функції відгуку спостерігаються при низьких значеннях X_2 і для широкої ділянки факторного простору X_4 . При збільшенні X_2 значення функції відгуку збільшується і майже не залежить від X_4 . При максимальному вмісті X_2 зменшення X_4 приводить до збільшення функції цілі.

При мінімальному вмісті ТФФ (рис.1г) мінімум діаметру плями зносу спостерігається при високому вмісті ДФТМ і БТА.

Одночасне зменшення цих факторів приводить до збільшення функції відгуку. При низьких значеннях X_4 діаметр плями зносу не залежить від вмісту ДФТМ. При збільшенні вмісту ТФФ (рис.1б) ділянка мінімальних значень зміщується в сторону низького вмісту ДФТМ і БТА. Максимуми функції цілі збільшуються в 1,3 рази.

При максимальних значеннях X_3 (рис.1д) мінімальні значення діаметру плями зносу спостерігаються при низьких значеннях X_4 (<0,3%) для всієї ділянки факторного простору X_2 . Збільшення X_4 приводить до збільшення функції цілі, при С(БТА)<1,3% від X_2 вона не залежить. Максимальні значення діаметру плями зносу спостерігаються при максимальному вмісті БТА і низькому вмісті ДФТМ. Координати нового центру знаходяться за межами факторного простору.

На рис.2 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку питомої інтенсивності зношування для пари спиж Бр. ОФ 4-0,25 – криця 45 від вмісту дифенілтіосечовини С(ДФТМ) (%) та бензотриазолу С(БТА) (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки С(S): 1% ($X_1=-2$); 6% ($X_1=0$); 11% ($X_1=+2$) і фіксованому вмісті трифенілфосфіну С(ТФФ): 0,1% ($X_3=-2$); 0,9% ($X_3=0$); 1,7% ($X_3=+2$).

Аналіз цих перерізів при мінімальному значенні вмісту сірки (С(S)=1%) показує, мінімальні значення інтенсивності зношування спостерігаються при мінімальному вмісті БТА (0,1-0,2%) і високому вмісті ДФТМ у композиції, проте ділянка низьких значень функції відгуку $Y=0,05-0,1$ є дуже широкою і залежить від взаємодії двох факторів: С(ДФТМ) і С(БТА), при чому лінії рівних значень мінімальних значень функції відгуку відповідають композиціям з високим вмістом ДФТМ і низьким – БТА або навпаки. Одночасне збільшення X_2 і X_4 приводить до збільшення функції відгуку. Збільшення вмісту сірки у композиції приводить до збільшення мінімальних значень питомої інтенсивності зношування в 10-20 разів (рис. 2б-в), координати нового центру при цьому не змінюються. Характер залежності також не змінюється, але ділянка мінімальних значень звужується і відповідає композиціям з високим вмістом ДФТМ і мінімальним вмістом БТА.

При мінімальному значенні вмісту ТФФ (рис.2г) мінімальні значення функції відгуку спостерігаються для композицій з високим вмістом ДФТМ і вмістом БТА 0,1-0,5%. Зменшення вмісту ДФТМ і збільшення вмісту БТА приводить до збільшення функції цілі. При низькому вмісті ДФТМ у композиції (0,5-1,3%) інтенсивність зношування не залежить від вмісту БТА, а при високому вмісті БТА у композиції (1,0-1,5%) – не залежить від вмісту ДФТМ.

Збільшення вмісту ТФФ при фіксованому вмісті сірки приводить до зміни координат нового центру та збільшення інтенсивності зношування. При С(ТФФ)=1,7% (рис.2д) мінімальні значення функції відгуку спостерігаються для композицій з мінімальним вмістом ДФТМ і високим вмістом БТА. При С(ДФТМ)=1-2% і С(ТФФ)=1,7% інтенсивність зношування майже не залежить від вмісту БТА. Максимальні значення функції

відгуку спостерігаються для композицій з максимальним вмістом ДФТМ і БТА (в межах факторного простору).

Для низьконаповнених дифенілтіосечовиною і бензотриазолом композицій функція цілі майже не залежить від вмісту трифенілфосфіну.

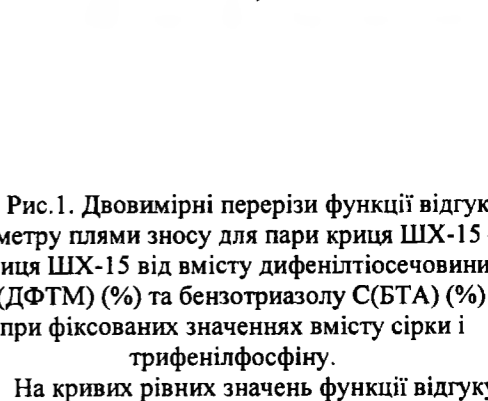
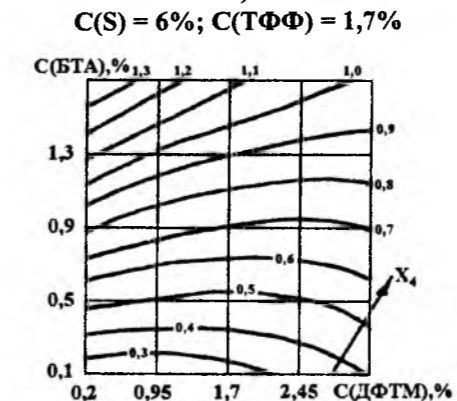
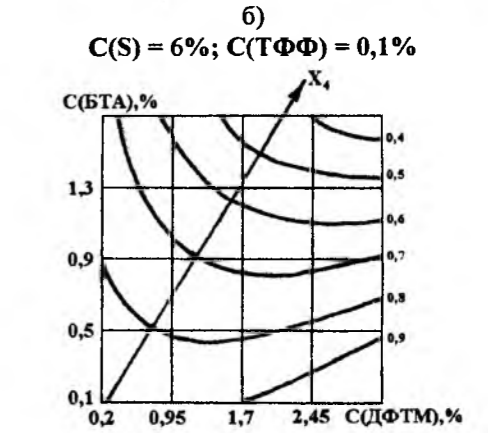
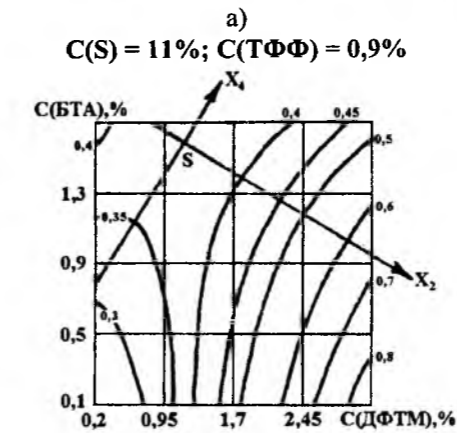
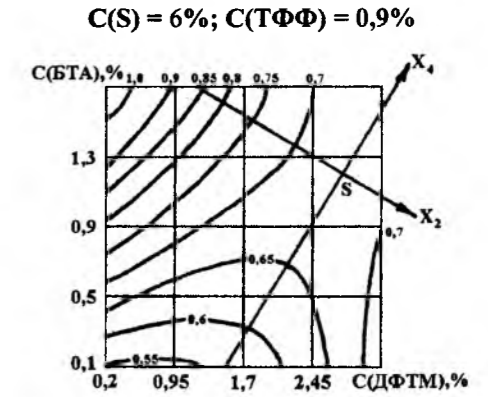
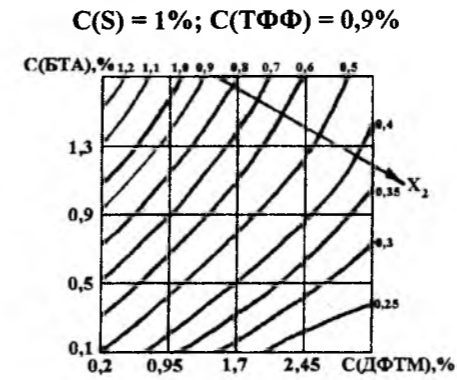


Рис.1. Двовимірні перерізи функції відгуку діаметру плями зносу для пари криця ШХ-15 – криця ШХ-15 від вмісту дифенілтіосечовини С(ДФТМ) (%) та бензотриазолу С(БТА) (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки і трифенілфосфіну.

На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини діаметру плями зносу, мм.

На рис.3 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку питомої інтенсивності зношування для пари фенілон С-2 – криця 45 від вмісту дифенілтіосечовини С(ДФТМ) (%) та бензотриазолу С(БТА) (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки С(S): 1% ($X_1=-2$); 6% ($X_1=0$); 11% ($X_1=+2$) і фіксованому вмісті трифенілфосфіну С(ТФФ): 0,1% ($X_3=-2$); 0,9% ($X_3=0$); 1,7% ($X_3=+2$).

Аналіз цих перерізів при мінімальному вмісті сірки у композиції показує (рис.3а), що мінімальні

значення інтенсивності зношування спостерігаються для низьконаповнених ДФТМ композицій з вмістом бензотриазолу більше 0,8%. Для низьконаповнених БТА композицій значення функції відгуку є максимальними на широкій ділянці факторного простору за вмістом ДФТМ. Лінії рівних значень функції цілі спостерігаються для композицій з вмістом ДФТМ 0,2-1,7% та 2,2-3,2% на широкій ділянці факторного простору вмісту БТА. Збільшення вмісту сірки у композиції приводить до зменшення мінімальних значень

функції відгуку, а її максимальні значення при цьому майже не змінюються (рис.3б-в). Для низьконаповнених ДФТМ композицій інтенсивність зношування не залежить від вмісту БТА. Для композицій з $C(S)=11\%$ (рис.3в) характер залежності змінюється: лінії рівних значень функції відгуку спостерігаються для всієї ділянки факторного простору вмісту ДФТМ. Мінімальні значення функції цілі зменшуються, порівняно з низьконаповненими сіркою композиціями, в 1000 разів і спостерігаються для композицій з вмістом БТА 0,2-1%.

Для високонаповнених БТА композицій інтенсивність зношування не залежить від вмісту дифенілтіосечовини.

При мінімальному та максимальному вмісті трифенілфосфіну у композиції (в межах факторного простору): $C(S)=6\%$, $C(ТФФ)=0,1\%$ і $C(ТФФ)=1,7\%$ (рис. 3г) залежність функції відгуку від X_2 і X_4 однакова (рис. 3г). Мінімальні значення інтенсивності зношування зменшуються, порівняно з композиціями, наповненими 0,9% ТФФ (рис. 3б), в 100 разів, а максимальні – в 2,5 рази.

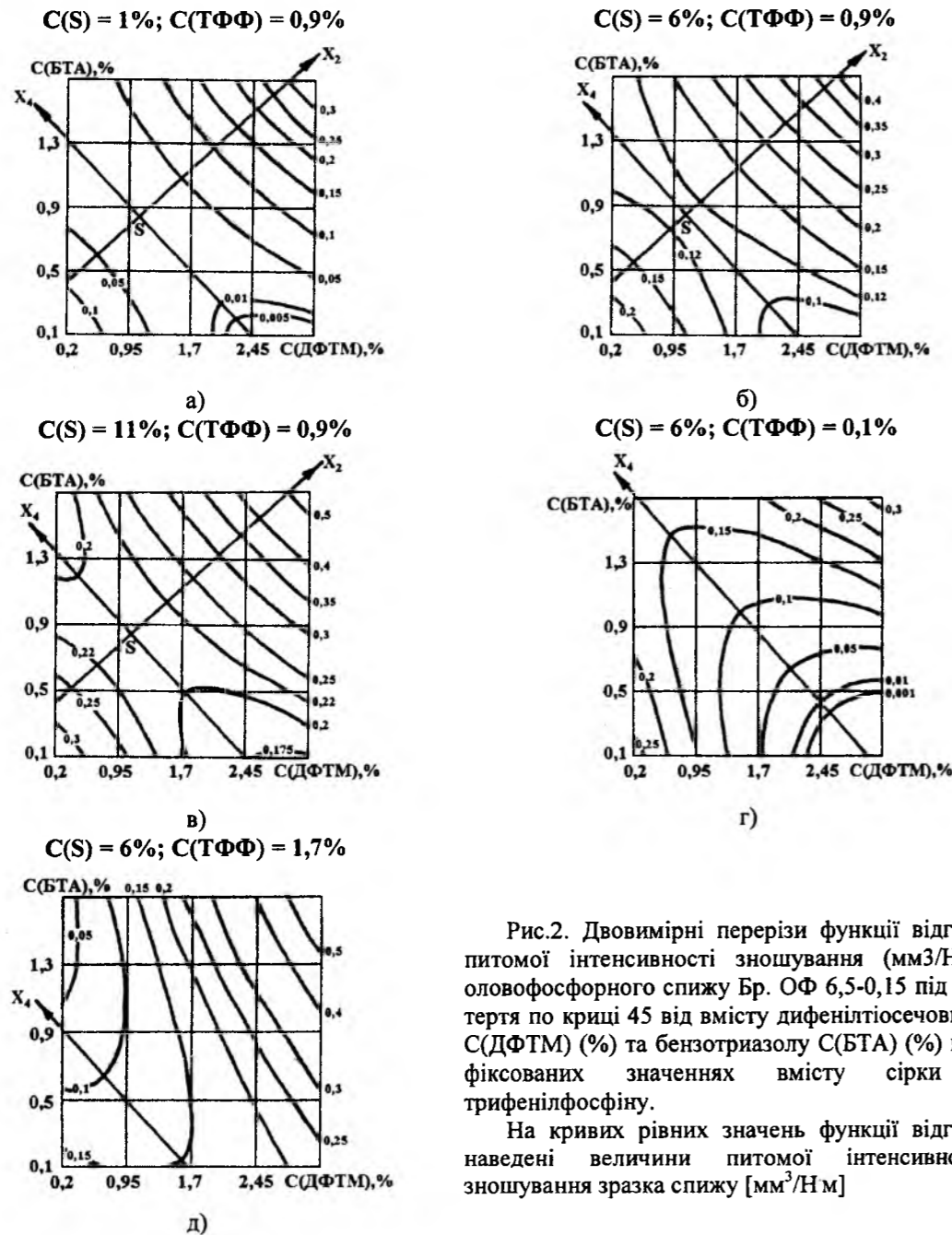
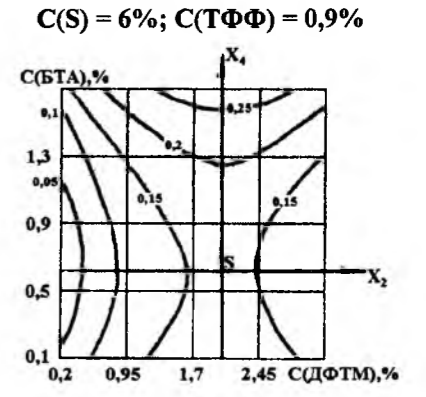
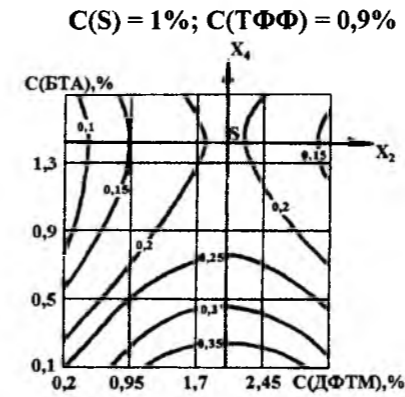


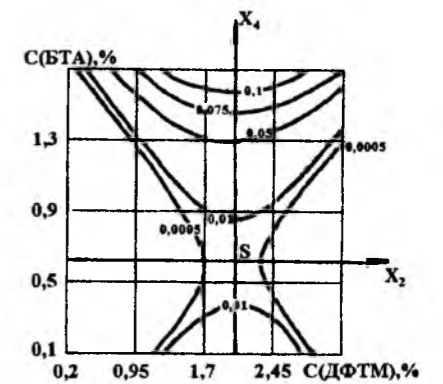
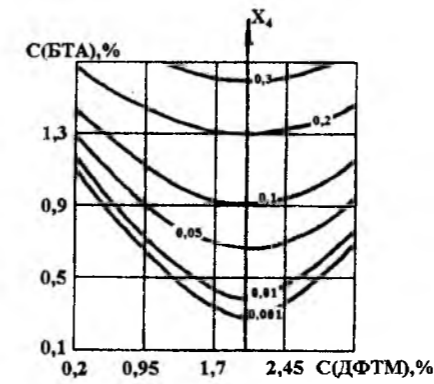
Рис.2. Двовимірні перерізи функції відгуку питомої інтенсивності зношування (мм³/Н·м) оловофосфорного спижу Бр. ОФ 6,5-0,15 під час тертя по криці 45 від вмісту дифенілтіосечовини С(ДФТМ) (%) та бензотриазолу С(БТА) (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки і трифенілфосфіну.

На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини питомої інтенсивності зношування зразка спижу [мм³/Н·м]



а) $C(S) = 11\%$; $C(ТФФ) = 0,9\%$

б) $C(S) = 6\%$; $C(ТФФ) = 0,1\%$
 $C(S) = 6\%$; $C(ТФФ) = 1,7\%$



в)

г)

Рис.3. Двовимірні перерізи функції відгуку питомої інтенсивності зношування (мм³/Н·м) зразка фенілону С-2 під час тертя по криці 45 від вмісту дифенілтіосечовини С(ДФТМ) (%) та бензотриазолу С(БТА) (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки і трифенілфосфіну.

На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини питомої інтенсивності зношування зразка фенілону С-2 [мм³/Н·м]

Висновки

1. Встановлено, що мінімальні значення діаметру плями зносу криці ШХ-15 спостерігаються при низькому вмісті сірки (1-2%), а також при її високому вмісті та низькому вмісті ДФТМ. Функція відгуку не залежить від фактора X_2 при $C(ДФТМ) > 1\%$ і низькому вмісті сірки та при $C(ДФТМ) < 1\%$ і високому вмісті сірки. При високих значеннях вмісту ДФТМ ($> 2\%$) та сірки ($> 6\%$) діаметр плями зносу від фактора X_1 не залежить. Встановлено, що мінімальні значення функції відгуку характерні для композицій з низьким вмістом БТА і високим вмістом ТФФ або, навпаки, з низьким вмістом ТФФ і високим вмістом БТА. Максимальні значення діаметру плями зносу характерні при низькому вмісті БТА і ТФФ.

2. Мінімальні значення інтенсивності зношування оловофосфорного спижу під час тертя по криці 45 спостерігаються при мінімальному вмісті сірки, трифенілфосфіну та бензотриазолу

(0,1-0,2%) і високому вмісті ДФТМ у композиції. Збільшення вмісту сірки у композиції приводить до збільшення мінімальних значень питомої інтенсивності зношування в 10-20 разів, а збільшення вмісту ТФФ при фіксованому вмісті сірки – у 100 разів та до звуження їх ділянки. При $C(ДФТМ) = 1,3-2\%$ інтенсивність зношування не залежить від вмісту ТФФ.

3. Збільшення вмісту сірки у композиції приводить до зменшення мінімальних значень інтенсивності зношування зразків з ароматичного поліаміду фенілону С-2 під час тертя по криці 45. Мінімальні значення інтенсивності зношування спостерігаються для низьконаповнених ДФТМ композицій з вмістом бензотриазолу більше 0,8%. При мінімальному вмісті ДФТМ у композиції максимальні значення інтенсивності зношування зразків з фенілону С-2 спостерігаються для низько- або високонаповнених сіркою та бензотриазолом композицій.

Література

1. Виноградова И.Е. Противозносные присадки к маслам. - М.: Химия, 1972. - 272с.
 2. Фукс И.Г. Добавки к пластичным смазкам. - М.: Химия, 1982. - 248с.
 3. Крачун А.Т., Морарь В.Е., Крачун С.В. Исследование смазочных свойств некоторых растительных и животных жиров// Трение и износ. – 1990. – Т.11, №(5). - С. 929-932.
 4. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Багдасаров Л.Н. Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров. - М.: ЦНИИТЭИМС, 1992. - 47с.
 5. Сіренко Г., Сав'як О. Рослинні оливи як альтернативні мастильні матеріали і присадки// Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. "Хімія". – 2002. – Вип. III. - С.117-141.
 6. Сав'як О.Л. Рослинні оливи як альтернативні мастильні матеріали// Тези допов. IV Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 2003. - С. 106.
 7. Сав'як О.Л. Дослідження антифрикційних властивостей рослинних олив// Тези допов. V регіональної конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – 2003. - С. 41.
 8. Сав'як О. Мастильні матеріали на основі ріпакової оливи// Вісник Прикарпатського університету. Серія «Хімія». – 2004. – Вип. IV. - С. 63-66.
 9. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л. Дослідження рослинних олив у якості мастильних матеріалів// Полімерний журнал. – 2006. – Т.28, №(1). - С.69-78.
 10. Синицын В.В. Подбор и применение пластичных смазок. - М.: Химия, 1969. - 376с.
 11. Фукс И.Г., Евдокимов А.Ю., Джамалов А.А. Экологические аспекты использования топлив и смазочных материалов растительного и животного происхождения// Химия и технология топлив и масел. – 1992. - № 6. - С. 36-38.
 12. Кириченко Л.М., Сіренко Г.О., Кириченко В.І. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи// Наук. зб.:«Всеукр.наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського». – 1998. - № 8. - С. 25-39.
 13. Дмитрієва Т.В., Сироватка Л.О., Боргницький В.І. Властивості технологічних композицій на основі поліоксипропіленгліколів і ріпакового масла// Композиційні полімерні матеріали. – 2003. – Т.25, №1. - С. 66-71.
 14. Кириченко В.І., Сіренко Г.О., Кириченко Л.М. Трибоактивація хімічних процесів у нових високоефективних композиціях// Тези допов. наук.-практ. конф. "Наукомісткі технології подвійного призначення". – 1994. - С. 76.
 15. Т.В. Дмитриева, Л.А. Сыроватка, Р.Л. Гайдук. Физико-химические свойства бинарных систем на основе полимеризующейся присадки и рапсового масла// Полімерний журнал. 26(2), сс. 139-143 (2004).
 16. Регулювання полярності і функціональних властивостей мастильних матеріалів на основі ріпакової оливи в результаті обробки їх електромагнітним полем/ Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В. Ковтун// 36. "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах". – 2002. – Т.1. №9. - С. 100-103.
 17. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л. Вплив ступеня оксидування на антифрикційні властивості ріпакової оливи// Тези допов. V Міжнародної науково-технічної конференції «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин (ЗНМ-2003)». – 2003. - С. 64-65.
 18. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л. Створення мастильних матеріалів на основі сульфидованої оксидуваної ріпакової оливи// Тези допов. Десятої української конференції з високомолекулярних сполук. – 2004. – С. 162.
 19. Сав'як О.Л. Залежність антифрикційних властивостей ріпакової оливи від ступеня оксидування// Тези допов. V Української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук. – 2003. – С. 39-40.
 20. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. - М.: Пищепром, 1974. - 448с.
 21. Кириченко Л.М., Сіренко Г.О. Оптимізація технології мастильних матеріалів на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи// Наук. зб.:«Всеукр.наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського». – 1998. - № 8. - С. 40-47.
 22. Рациональный метод оптимізації нових мастильних композицій/ Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський// Матеріали 39-го Міжнарод. семінару по моделюванню та оптимізації композитів "Рациональный эксперимент у матеріалознавстві". – 2000. - С. 54-55.
 23. Вітчизняні мастильні матеріали: нові базові компоненти для якісних мастильних композицій/ В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський// Тези допов. Міжнарод. наук.-техн. конференц. "Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин". – 2001. - С. 49-51.
 24. Дослідження трибомеханічної ефективності нових мастильних композицій на основі модифікованої ріпакової оливи в контексті протизношувально-протизадирних її властивостей/ Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В. Ковтун// Праці Міжнародного симпозіуму "Трибофатика". – 2002. - № 2. - С. 733-738.
 25. Сіренко Г.О., Кириченко Л.М. Хімічна модифікація ріпакової оливи// Тези доповід. Укр. конф. "Актуальні питання органічної та елементарноорганічної хімії та аспекти викладання органічної хімії у вищій школі". – 2002. - С. 15.
 26. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи/ Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський// Темат. зб. наук. праць техн.ун-ту Поділля «Проблеми сучасного машинобудування». – 1996. - С. 143-145.
 27. Кириченко Л.М., Кириченко В.І., Свідерський В.П. Нові мастильно-охолоджуючі засоби для механічної обробки металів: проблеми одержання і застосування// Вісник ТУП. – 2001. – Т.3, №1. - С. 95.
 28. Теплотехнічні, триботехнічні і технологічні характеристики мастильних матеріалів на основі нових базових олій/ Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, В.В. Ковтун// Проблеми трибології. – 2002. - № 1. - С. 34-38.
 29. Сав'як О.Л. Дослідження інгібіторного ефекту модифікованої ріпакової оливи// Тези допов. Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 2005. – С. 198.
 30. Інгібіторний ефект модифікованої ріпакової оливи та фенольних і хіноїдних похідних бензотриазолу/ Б.Л. Литвин, Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, Р.М. Вишневецький// Вопросы химии и химической технологии. – 2005. - № 4. - С. 144-147.
 31. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л., Шийчук О.В. Вплив концентрації сірки на властивості ріпакової оливи// Проблеми трибології. – 2005. - № 2. - С. 139-146.
 32. Сиренко Г.А., Сав'як О.Л., Шийчук А.В. Влияние концентрации серы на реологические и триботехнические свойства рапсового масла// Трение и износ. – 2006. – Т.27, №6. - С. 659-664.
 33. Сіренко Г.О., Кириченко В.І., Кириченко Л.М., Свідерський В.П. Мастильна композиція: Пат. 18077А (Україна), МКІ С10М1/28; С10М1/18. - №95031240. – Заявл. 20.03.95. – Опубл. 17.06.97. – Бюл. "Промислова власність". - №5. – 1997.
 34. Кириченко Л.М., Кириченко В.І., Свідерський В.П. Пластична паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів: Пат. №71073 (Україна), МКІ С10М 129/56, С 10М133/08, С10М 135/00. - №2003076712.- Опубл. 15.11.2004.- Бюл.№11.
 35. Кириченко Л.М., Кириченко В.І., Свідерський В.П. Спосіб одержання базової оливи для мастильних композицій: Пат. №65753 (Україна), МКІ С10М 177/00, С 10М111/06, С07С67/00, С07С319/24. - №2003043787.- Опубл. 15.08.2005.- Бюл.№8.
 36. Концентрат-паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів: Пат. №37362А.- П.р. від 5.03.1999р.
 37. Сиренко Г.А., Смирнов А.С. Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения// Труды Новочерк. политех. института «Вопросы теории трения, износа и смазки». – 1969. - №215. - С. 38-42.
 38. Гриневич Р.В., Цасюк В.В., Смирнов А.С. Специализированные машины трения// Применение полимерных материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. - С. 33-36.
 39. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. - М.: Наука, 1965. - 340с.
 40. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента. - М.: Легкая индустрия, 1974. - 262с.
 41. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. - М.: Мир, 1973. - 412с.
 42. Зажигаев Л.С., Кишьян А.А., Романиков Ю.И. Методы планирования и обработки физического эксперимента. – М.: Атомиздат, 1978. - 232с.
- Кузишин О.В.** – асистент кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.
Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.
Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.
Кириченко Л.М. – старший науковий співробітник Хмельницького національного університету.
Кириченко В.І. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Хмельницького національного університету.
Шкрібляк О.В. – студент V курсу спеціальності «хімія» Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.
Гринишин Г.І. – студент V курсу спеціальності «хімія» Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.
- Рецензент**
Шийчук О.В. – доктор хімічних наук, професор кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

П.П. Савчук¹, А.Г. Косторнов², В.П. Кашицький¹
Вплив технологічних параметрів на властивості епоксидних композиційних матеріалів

¹Луцький національний технічний університет, вул. Львівська, 75, м. Луцьк, 43018

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижанівського, 3, м. Київ, 03680

В роботі проаналізовано сучасні варіанти впливу на полімерні композиції при формуванні для покращення їх властивостей. Оптимізовано температурно-часові параметри обробки епоксидних композитів з різним ступенем наповнення. Показано ефективність трьохступеневої обробки композицій, а також доцільність термічної та фізичної модифікації систем на стадії їх отримання.

Ключові слова: епоксидний композиційний матеріал, властивості, структура, взаємодія, параметри, наповнювачі, в'язуче.

P.P. Savchuk¹, A.G. Kostornov², V.P. Kashytsky¹

Influence of technological parameters on properties of epoxy composition materials

¹Lutsk National Technical University, 75, Lvivska Str., Lutsk, 43018

²Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukrainian National Academy of Science, 3 Krzhyzhanovsky str., Kiev, 03680

The modern variants of influence are in-process analysed on polymeric compositions at their forming for the improvement of properties. The temperature-sentinel parameters of treatment of epoxy composites are optimized with the different degree of the filling. Efficiency of three-stage treatment of compositions, and also expedience of thermal and physical modification of the systems, is rotined on the stage of their receipt.

Keywords: epoxy composition material, properties, structure, co-operation, parameters, filling agents, astringent

Стаття поступила до редакції 16.09.2008; прийнята до друку 30.10.2008.

Вступ

Отримання композиційного матеріалу з наперед заданими високими експлуатаційними характеристиками є одним із найважливіших завдань сучасного матеріалознавства. Це забезпечується шляхом направленою регулювання структурної сітки епоксидної матриці, досягненням термодинамічної, кінетичної та механічної сумісності інгредієнтів системи, науково обгрунтованим введенням структурно активних компонентів, а також

ефективним зовнішнім впливом на систему на різних етапах її формування [1].

При цьому важливу роль відіграють силові фізичні й теплові поля, з допомогою яких змінюють структуру реактопластів і композиту в цілому. Залежно від етапу технологічного процесу силовий вплив здійснюють як на стадії формування епоксидного композиту, на стадії його тверднення, так і на етапі експлуатації [2, 3].

Доведено [4-7], що попередня обробка полімерної матриці у магнітному полі, ультрафіолетовим опроміненням або ультразвуком дає можливість зменшити внутрішні

напруження в системі, підвищити когезійну та адгезійну міцність матеріалу. Силові поля діють на рівні субструктури [8], змінюючи при цьому конформаційний набір молекул, що забезпечує створення оптимальної структурної сітки в'язучого.

Полімерні композиційні матеріали на сьогодні активно застосовуються в усіх сферах життєдіяльності людини. При цьому особливий науковий та практичний інтерес становлять композити на основі епоксидних смол. Цей зв'язувач, маючи розвинуту сировинну базу, здатний забезпечити високу адгезію на границі розділу полімер-наповнювач, є технологічним при формуванні композицій, а також у поєднанні з силіційорганічними складовими ініціює самоорганізовані процеси при фрикційній взаємодії [3, 6].

Аналіз структури епоксидних олігомерів, оброблених у магнітному полі, свідчить про зміни ступеня зшивання за рахунок перебудови глобул молекул та утворення додаткових вузлів зшивання внаслідок зближення реакційноздатних груп під дією додаткового моменту, який розвертає макромолекули і зміщує їх вздовж градієнту поля [9, 10].

Обробка епоксидної композиції в магнітному полі є ефективною при використанні наповнювачів феро- та парамагнітної природи. При цьому відбувається орієнтація макромолекул реактопласту навколо частинок наповнювача внаслідок електромагнітної взаємодії диполів полімеру з магнітним полем. Це забезпечує формування в композиті орієнтованих шарів в'язучого з підвищеною адгезійною міцністю [11].

У роботах [9, 12] відмічено про позитивний вплив ультразвукової обробки на структуру та фізико-механічні властивості епоксикомпозитів незалежно від магнітної сприйнятливості наповнювача. При цьому зафіксовано підвищення адгезійної міцності на 6-10 % та зниження внутрішніх напружень на 25-35 %. Ультразвукова обробка також прискорює процес тверднення системи внаслідок інтенсивного перемішування компонентів [12], що сприяє їх рівномірному розподілу в об'ємі композиту. При цьому відбувається краще змочування наповнювача внаслідок збільшення питомої площі поверхні дисперсних частинок, що призводить до зниження в'язкості обробленої ультразвуком (УЗ) композиції на 30 %, в порівнянні із необробленою [6]. Також УЗ-обробка інтенсифікує процеси дегазації в епоксидній матриці, що сприяє формуванню бездефектних покриттів, особливо при отриманні високонаповнених систем з великим вмістом газових включень і високою в'язкістю композиції [13]. Видаленню газових включень сприяє підвищення температури системи внаслідок її розігріву поглинутою

енергією.

Обробка композиції на стадії формування ультрафіолетовими променями призводить до руйнування ланцюгів макромолекул та утворення вільних макрорадикалів, здатних до хімічної взаємодії з поверхнею субстрату. Зокрема, авторами роботи [11] експериментально зафіксовано підвищення адгезійної міцності епоксидного в'язучого на 20 %. Опромінення дає позитивний результат у випадку обробки матриці без наповнювачів, які є бар'єром для проходження ультрафіолетових променів. На інтенсивність поглинутої енергії системи впливає товщина композиції, при збільшенні якої зменшуються кількість макрорадикалів та утворення додаткових вузлів зшивання через низьку здатність реактопласту пропускати промені.

У світовій практиці широкого розповсюдження набули способи тверднення епоксидних композитів із застосуванням струмів високої частоти [14], електронного опромінення та інфрачервоного нагріву. Авторами роботи [10] підтверджено факт інтенсивного розвитку реакції синтезу і збільшення ділянок упорядкування у разі тверднення полімерного в'язучого з використанням силових полів, порівняно з конвекторним нагрівом, що відбувається без якісної зміни кінцевих продуктів реакції. Це пов'язано з тим, що під впливом опромінення у процесі синтезу енергія активації сприймається молекулами безпосередньо, а не за рахунок теплопровідності системи.

У композитів, оброблених такими полями, зафіксовано більшу міцність зв'язків між макромолекулами та високий ступінь завершеності хімічного процесу взаємодії [7], який досягає близько 100%, порівняно з 88-95% при термічному твердненні. Опромінення впливає на швидкість утворення активних центрів та інтенсифікує процес протікання фізико-хімічної взаємодії між складовими системи, а також відбувається вільний та послідовний вихід летких речовин, що істотно впливає на підвищення міцності ЕКМ.

У разі опромінення процеси прогріву та тверднення реакційно здатних олігомерів суміщаються [7, 15], внаслідок чого час формування виробів скорочується у 10-20 разів. Радіаційне тверднення дає змогу точніше регулювати реакцію ініціювання полімеризації, швидкість й температуру процесу за рахунок зміни інтенсивності опромінення. Енергія, яка потрібна для радіаційного тверднення, у 3-4 рази нижча, ніж при термохімічному впливі, що дає змогу значно скоротити енергетичні витрати.

Широке застосування енергетичних полів для структурування полімерних в'язучих й формування наповнених систем в цілому зумовлене тим, що реалізація цих процесів не викликає технічних труднощів і може бути

використане для виготовлення виробів будь-якої товщини. Найперспективнішим напрямком є застосування комбінованих методів тверднення, що включають термохімічну і фізичну обробку у різних поєднаннях [16].

Таким чином, науково обґрунтоване застосування фізичних і термічних полів при формуванні епоксикомпозитних систем суттєво сприяє покращенню функціональних характеристик ЕКМ, керованості процесів, а отже їх поведінці при експлуатації. Актуальним у цьому напрямку досліджень також є визначення сукупної дії зовнішніх полів на покращення взаємодії на межі розділу фаз. Найбільш значимі результати можуть бути досягнуті при дії фізичних полів на стадії структуроутворення при формуванні композитів у виробі, або при нанесенні покриттів.

Метою досліджень є узагальнення результатів комплексного впливу технологічних параметрів енергетичної обробки на структуру й властивості ЕКМ.

III. Експериментальна частина

У роботі для формування композитів використано епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20, яку структурували поліетиленполіаміном (ПЕПА) в кількості 12 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли ЕД-20. Як модифікатори застосовано силіційорганічні сполуки КО-921, КО-08К, КО-978, КО-075, що являють собою розчини поліметилфенілсилоксанової смоли в толуолі, а також продукт часткової поліконденсації силіційорганічної смоли КО-08К (ТКОС). Як наповнювачі ЕКМ використано порошки фторопласту, лускатого графіту, купрум оксиду, а також подрібнене вуглецеве, базальтові тонке- та супертонке волокна.

Дослідження макро- та мікроструктур матеріалів, застосовуючи метод пластмасографії, проводили на оптичному мікроскопі МБС-9 при збільшенні ($\times 30$) та металографічному мікроскопі МИМ-10 ($\times 100 \dots 600$). Фрактограми зламу досліджували на скануючому електронному мікроскопі SUPERPROBE 733 (JEOL, Японія) при прискорюючій напрузі 25 кВ.

Фізико-механічні характеристики визначали за стандартними методиками. У роботі також використано установки для обробки епоксидних композицій на стадії формування ультразвуком та ультрафіолетовим опроміненням [3, 5, 7].

Композиції формували шляхом механічного суміщення інгредієнтів при почерговому введенні в епоксидні олігомери відповідно модифікаторів, твердника та підготовленої суміші наповнювачів з подальшою полімеризацією композицій за кімнатної та підвищеної (до 503 К) температурах при сталому та ступінчастому режимах обробки.

IV. Результати та обговорення

Важливий технологічний етап розробки епоксидних композитів – оптимізація температурно-часових режимів їх тверднення. Відомо [6], що недостатній час структуроутворення при кімнатній температурі не забезпечує утворення оптимальної кількості фізико-хімічних зв'язків між матрицею та частинками наповнювача, а при високій температурі має місце зниження фізико-механічних характеристик матеріалу внаслідок руйнування зв'язків у композиті через термодеструктивні процеси та ріст внутрішніх напружень в таких системах.

Процес тверднення епоксидної смоли ЕД-20 в присутності ПЕПА доцільно проводити за максимальної кінцевої температури 433 К. Однак ця температура є недостатньою для повної поліконденсації силіційорганічних сполук, термічне тверднення яких відбувається в діапазоні температур 473-523 К [6, 17]. Аналіз фрактограм зламу епоксисиліційорганічних полімерів, термічно оброблених при 433 К, підтверджує наявність в структурі матриці неструктурованих золь-частих (рис. 1).

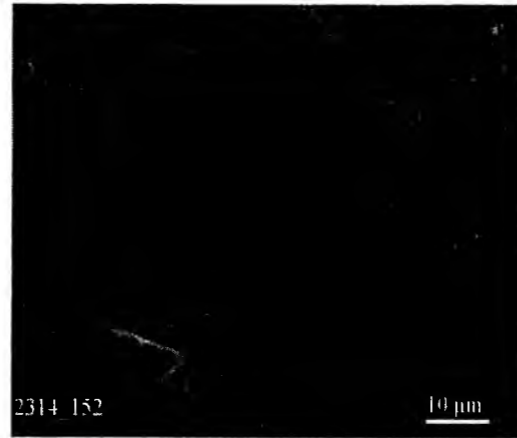


Рис.1. Фрактограма зламу епоксикремнійорганічного полімеру термічно обробленого за $T_k = 433$ К.

Для визначення оптимального режиму термічної обробки проведено дослідження впливу кількості та природи модифікаторів на адгезійно-міцнісні характеристики вихідного епоксидного полімеру за різних температур термічної обробки.

Експериментально встановлено, що найвищі значення адгезійної міцності при нормальному відриві ($\sigma_a = 16,5$ МПа) серед немодифікованих епоксиполімерів властиві матеріалам, сформованими за кінцевою температурою 483 К. Необхідно зауважити, що, порівняно з температурою обробки 453 К, відбулось суттєве підвищення досліджуваної характеристики, зокрема при введенні КО-921 – у 1,8 раз (рис. 2).

ЕКМ, термічно оброблені при 513 К, мають найнижчі значення адгезійної міцності ($\sigma_a =$

3,8...4,4 МПа). Це пояснюється тим, що за високими температурами суттєво примножується кількість дефектів структури [6, 18] через термічну деструкцію епоксидної матриці, що в комплексі найбільш катастрофічно впливає на систему.

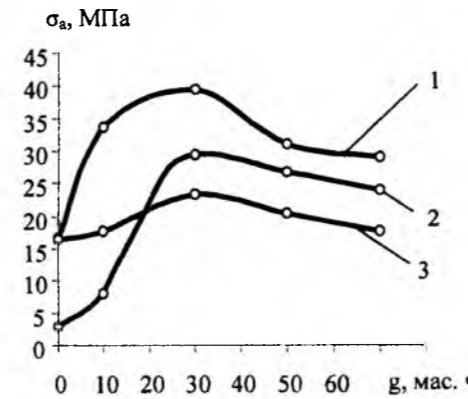


Рис. 2. Вплив модифікатора КО-921 на адгезійну міцність епоксидної матриці за кінцевої температури термічної обробки: 1 – 483 К; 2 – 513 К; 3 – 453 К.

Введення до епоксидної композиції силіційорганічних модифікаторів у кількості до 40 мас. ч. призводить до підвищення адгезійної міцності незалежно від режиму термічної обробки (див. рис. 2). Найвищі значення ($\sigma_a = 39,4$ МПа) отримано для епоксисиліційорганічних полімерів, термічно оброблених за 483 К, для яких зафіксовано найнижчі внутрішні напруження ($\sigma_{вн} = 0,17$ МПа). Встановлено, що досліджувана характеристика, термічно обробленого за $T_k = 483$ К епоксисиліційорганічного полімеру, із зростанням вмісту КО-921 зростає на 58,9 %, порівняно з немодифікованим епоксиполімером. Значення адгезійної міцності модифікованих полімерів симбатно зростають у 1,3 та 7,8 раз за температур термообробки 453 К та 513 К відповідно. Збільшення концентрації модифікаторів призводить до зниження адгезійної міцності композитів при усіх досліджуваних режимах термічної обробки.

Нами також показано [6, 19], що вищий ступінь зшивання ($G = 94,1$ %) мають епоксиполімери термічно оброблені за температури 483 К. Експериментально встановлено, що вміст гель-фракції в модифікованих епоксиполімерах термічно оброблених при температурах 513 К та 453 К є нижчим, порівняно з обробкою при температурі 483 К та поступово знижується пропорційно вмісту модифікатора. Зафіксовано, що різке зниження значень дослідних даних характерне для епоксисиліційорганічних полімерів з вмістом модифікатора понад 40 мас. ч.

Таким чином, термообробка за $T_k = 453$ К не

забезпечує достатнього теплового впливу на процеси структуроутворення в присутності силіційорганічної добавки, а висока температура (понад 513 К) призводить до ініціювання термодеструктивних процесів. Температура 483 К є оптимальною для епоксисиліційорганічних полімерів, оскільки при даному режимі термічної обробки досягається висока рухливість конгломератів макромолекул матриці, що призводить до зниження внутрішніх напружень у системі (рис. 3) та забезпечує найвищий ступінь структуроутворення композиту ($G = 94,2$ %), порівняно з іншими режимами, про що також свідчить погіршення фізико-механічних характеристик епоксисиліційорганічної матриці, обробленої за $T_k = 513$ К (табл. 1).

Експериментально встановлено, що введення модифікатора в інтервалі концентрацій 20...40 мас. ч. у термічно оброблену систему призводить до зниження у ній внутрішніх напружень. Так, підвищення вмісту КО-921 зумовлює подальше зниження характеристики в досліджуваному інтервалі концентрацій епоксисиліційорганічного полімеру, термічно обробленого за кінцевої температури 483 К. Це свідчить про достатню рухливість макромолекул матриці та високий ступінь протікання процесів релаксації. Термообробка за кінцевої температури 483 К забезпечує формування просторової сітки епоксисиліційорганічного полімеру з найнижчими внутрішніми напруженнями, порівняно з іншими режимами обробки. Поява піку на кривій 1 (рис. 3) пов'язана з локальним виникненням напружених ділянок в інтервалі концентрацій 40...60 мас. ч. за високої температури ($T_k = 513$ К) термообробки.

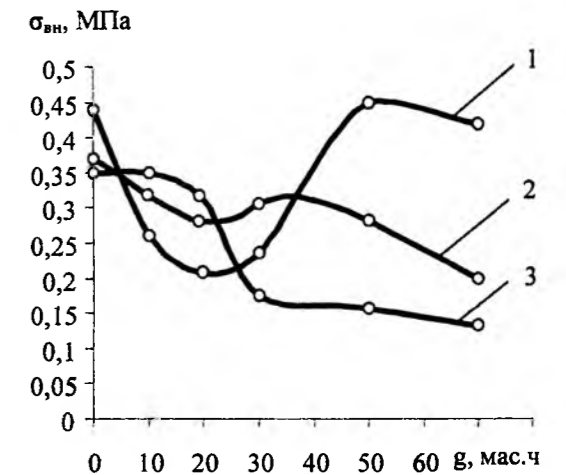


Рис.3. Вплив модифікатора КО-921 на внутрішні напруження епоксиполімеру за кінцевої температури термічної обробки: 1 – 513 К; 2 – 453 К; 3 - 433 К.

Таблиця 1

Фізико-механічні характеристики ЕКМ, термічно оброблених за $T_k = 483/513$ К

Вміст КО-921, мас.ч.	Ударна міцність, Дж	Модуль пружності, ГПа	Міцність при стиску, МПа	Міцність при згині, МПа
–	5,6/4,8	27,3/26,1	90,3/78,5	81,2/76,4
10	15,6/13,5	26,5/25,8	79,7/67,3	64,1/62,3
30	29,9/20,3	24,8/24,2	58,4/50,9	52,7/49,6
50	34,8/25,4	14,6/13,5	51,3/40,2	45,6/41,3
70	32,0/25,3	14,5/13,2	42,9/28,6	39,8/36,7

Підвищення вмісту модифікатора призводить до симбатного зниження модуля пружності, межі міцності при згині та стиску, що можна пояснити зростанням молекулярної рухливості та вільного об'єму, які в комплексі послаблюють міжмолекулярну взаємодію. При цьому, в досліджуваному інтервалі концентрацій відбувається підвищення ударної міцності, максимальне значення якої ($A = 34,8$ Дж) зафіксовано для композиту з вмістом модифікатора 50 мас. ч., термічно обробленого за 483 К. Термообробка за кінцевої температури 513 К також погіршує інші фізико-механічні характеристики системи порівняно з оптимальним режимом.

Введення силіційорганічного модифікатора забезпечує вищу термостабільність системи в інтервалі температур 323...463 К, порівняно з немодифікованим полімером, про що свідчить початок ендотермічного ефекту за температури 323 К для епоксиполімеру та 463 К – для епоксисиліційорганічної матриці [6]. Початок ендотермічного ефекту пов'язаний з частковим топленням системи через незавершеність процесів структурування, тому ЕКМ стабільніший до високих температур, порівняно з епоксиполімерами [20]. Експериментально встановлено, що максимуми на кривих термічних ефектів у діапазоні температур 533...573 К свідчать про процеси термоокиснювальної деструкції, які в основному пов'язані з руйнуванням епоксидної складової.

Для модифікованих композитів характерна поява піків у ділянці високих температур 723...823 К [21], що пов'язано з деструкцією органічних радикалів силіційорганічної складової. Це вказує на вищу термостійкість епоксисиліційорганічного полімеру порівняно з немодифікованим епоксиполімером, для якого в ділянці високих температур характерне катастрофічне руйнування системи.

Аналіз кривої 1 (рис. 4) свідчить про зростання вмісту гель-фракції пропорційно тривалості термообробки. Встановлено, що найвищий ступінь структурованості епоксисиліційорганічного полімеру термічно

обробленого ($T_{кін} = 483$ К) характерний при повільному нагріві матеріалу із швидкістю 7 К/хв. протягом 4 год. При нагріві зі швидкістю 42 К/хв. максимальне тверднення відбувається через 5 год. Це пов'язано з тим, що при швидкому нагріві частина епоксидної матриці залишається у неструктурованому стані через локальне утворення вузлів зшивання, які блокують структуроутворюючий процес. Нагрів понад п'яти год. є недоцільним, оскільки не спостерігається зростання досліджуваних характеристик.

Незалежно від тривалості термічної обробки найвищі внутрішні напруження ($\sigma_{вн} = 0,23...0,41$ МПа) зафіксовано для епоксисиліційорганічного

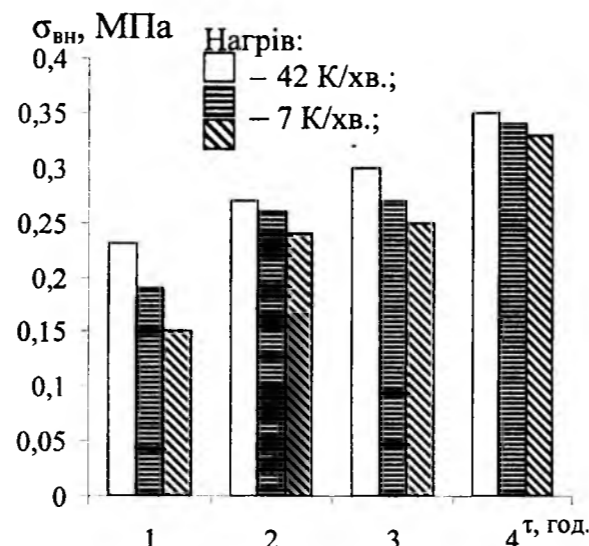


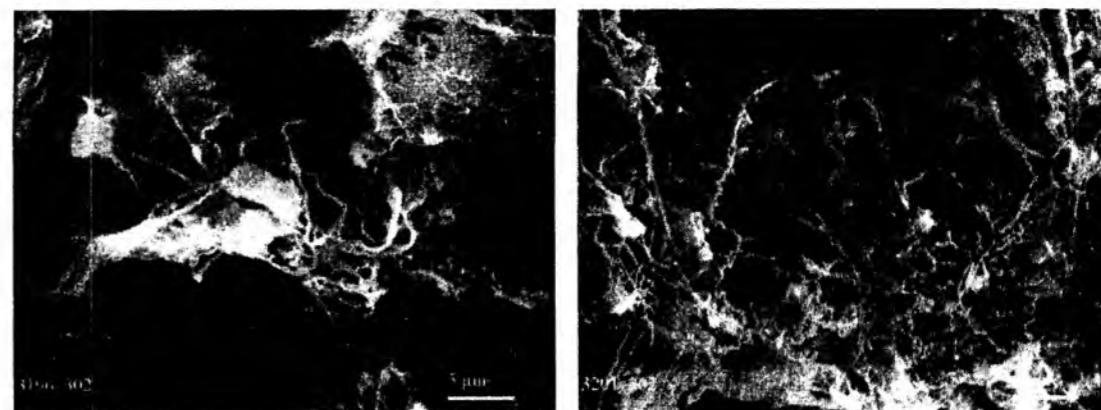
Рис. 4. Діаграма залежності внутрішніх напружень епоксисиліційорганічного полімеру від тривалості термічної обробки: 1 – 1 год.; 2 – 3 год.; 3 – 4 год.; 4 – 6 год.

полімеру при швидкому нагріві (див. рис. 4), а найнижчі – при ступінчастому ($\sigma_{вн} = 0,12...0,33$ МПа).

Високі значення досліджуваної характеристики пов'язані із локальним зшиванням макромолекул матриці, при цьому процес відбувається хаотично та нерівномірно, відповідно частина системи знаходиться у напруженому

стані. При нагріві зі швидкістю 7 К/хв. до кінцевої температури 483 К спостерігається обмежена рухливість конгломератів макромолекул через високий ступінь структурованості, і, як наслідок, зменшення когезійної міцності системи (гранича міцності на стиск та твердість зменшуються на 16,7% і 23,4% відповідно порівняно зі ступінчастим нагрівом) через сповільнені релаксаційні процеси.

Оптимальні характеристики ЕКМ отримано при ступінчастому нагріві, оскільки він забезпечує максимально повне структурування ($G = 94,3\%$), аналогічно до повільного нагріву, та створює умови для зниження внутрішніх напружень ($\sigma_{вн} = 0,18$ МПа), адже формування тривимірної сітки відбувається рівномірно з достатнім часом для конформаційних перетворень, що підтверджують результати фрактографічного аналізу (рис. 5).



а) б)

Рис. 5. Фрактограми зламу ЕКМ при сталому (а) і ступінчастому (б) режимах термічної обробки.

Таким чином, епоксидні полімери з вмістом модифікаторів 30-35 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли мають найвищий ступінь структурованості та найнижчі внутрішні напруження. Додаткова високотемпературна термічна обробка таких систем при ступінчастому нагріві до кінцевої температури 483 К є оптимальною для розроблених матеріалів, оскільки при цьому спостерігається максимальне підвищення фізико-механічних характеристик композитів.

Також вивчали ефективність комплексного впливу ультразвукової обробки, ультрафіолетового опромінення й магнітного поля на процеси структурування та фізико-механічні характеристики ЕКМ. Експериментально встановлено, що підвищення вмісту гель-фракції відбувається після обробки немодифікованих та модифікованих композицій на стадії формування ультразвуком та ультрафіолетовим опроміненням (рис. 6). Найвищий ступінь структурованості ($G = 94,8\%$) при обробці одиничним полем отримано після ультразвукової обробки. При обробці магнітним полем не відбувається суттєвого підвищення ступеня структурування через відсутність наповнювачів ферромагнітної природи в такого типу композиціях, тому подальше використання даної обробки було недоцільним. Виходячи з неефективності обробки композицій у магнітному полі запропоновано комплексну обробку проводити з використанням

ультразвукової обробки та УФ-опромінення. Це дозволило підвищити ступінь структурування епоксисиліційорганічного композиту ($G = 95,7\%$), внаслідок утворення додаткових вузлів зшивання між активними групами на поверхні наповнювача та функціональними групами епоксисиліційорганічної компоненти.

Обробка у фізичних полях забезпечила формування оптимальної структури та відповідне підвищення фізико-механічних характеристик композитів (рис. 6; табл. 2). Вищі значення адгезійної міцності, межі міцності при стиску та твердості отримано після обробки ультрафіолетовим опроміненням епоксисиліційорганічної матриці на стадії формування, порівняно з ультразвуковою обробкою. Це пов'язано з формуванням нових функціональних груп епоксидної та силіційорганічної складових внаслідок крекінгу макромолекул, що призводить до утворення додаткових вузлів зшивання. Отримані результати добре узгоджуються з даними робіт [7, 9].

Ударна міцність епоксисиліційорганічних композитів зростає при застосуванні ультразвукової обробки, яка забезпечує вищий ступінь однорідності композиту внаслідок інтенсифікації взаємодії складових системи та зниження дефектності структур в цілому.

Зростання фізико-механічних характеристик після комплексної обробки енергетичними полями пов'язане з підвищенням впорядкованості

системи, оскільки обробка ультразвуком забезпечила додаткове механічне перемішування складових на мікрорівні. Це привело до зменшення кількості пор в обробленому композиті, порівняно з необробленим (рис. 7). При цьому полімери без обробки енергетичними полями менш здатні до активної взаємодії компонентів на границях розділу фаз.

Таким чином, комплексна обробка у фізичних полях підвищила ступінь структурованості та в цілому фізико-механічні характеристики епоксисиліційорганічних композитів внаслідок формування оптимальної структури з мінімальною кількістю дефектів та високою адгезійною здатністю епоксисиліційорганічної матриці.

Висновки

1. Оптимізовано режими формування ЕКМ. Показано, що епоксисиліційорганічні полімери з вмістом модифікаторів до 40 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли мають найвищий ступінь структурованості та максимальні фізико-механічні характеристики.
2. Найвищі значення адгезійної міцності ($\sigma_a = 39,2$ МПа) отримано для епоксисиліційорганічних полімерів, термічно оброблених при 483 К з вмістом модифікатора 30-35 мас. ч., для яких зафіксовано найнижчі внутрішні напруження ($\sigma_{вн} = 0,17$ МПа) та найвищий ступінь зшивання ($G = 94,1$ МПа), що пов'язано з позитивним впливом силіційорганічної складової, особливо в діапазоні високих температур.
3. Встановлено, що додаткова термічна обробка систем, яка полягала у ступінчастому нагріві на кожному етапі (24 год при 293 К, 1 год при 333 К, 1 год при 393 К, 1 год при 453 К, 4 год при 483 К до кінцевої температури 483 К), є оптимальною для розроблених матеріалів, оскільки спостерігається підвищення фізико-механічних

характеристик ЕКМ в цілому за рахунок створення найбільш сприятливих умов для конформаційних перетворень в системі та більш

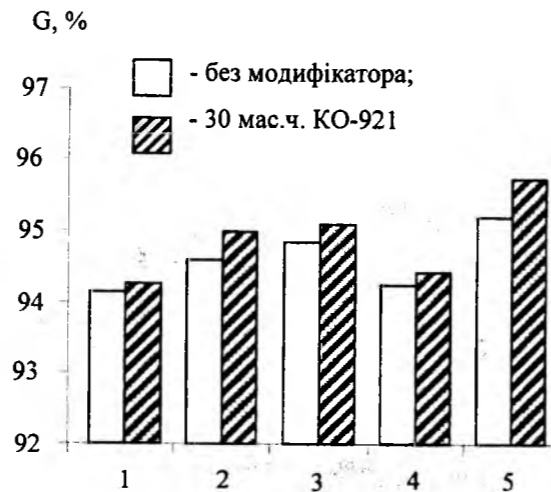


Рис. 6. Діаграма залежності вмісту гель-фракції від обробки у фізичних полях композитів: 1 – без обробки; 2 – обробка УФ-опроміненням; 3 – УЗ-обробка; 4 – обробка магнітним полем; 5 – комплексна обробка УЗ-та УФ-опроміненням.

рівномірного формування тривимірної сітки.

4. Додаткова комплексна обробка епоксидних композицій на стадії отримання сприяє їх структурованості за рахунок більш рівномірного розподілу структурних складових, активізації взаємодії на межі розділу фаз, а також зменшення дефектності систем. Це дозволило підвищити ступінь структурованості епоксисиліційорганічного композиту ($G = 95,7$ %) внаслідок утворення додаткових вузлів зшивання між активними групами на поверхні наповнювача та функціональними групами епоксисиліційорганічної компоненти.

Таблиця 2

Фізико-механічні характеристики ЕКМ, оброблених у фізичних полях

Вид обробки	Адгезійна міцність, МПа	Міцність при стиску, МПа	Твердість НВ, МПа	Ударна міцність, Дж
–	39,3/41,3	58,9/60,3	10,9/14,5	28,8/31,1
УЗ-обробка	40,4/44,6	60,5/61,8	14,4/16,0	34,9/37,9
УФ-обробка	41,2/45,9	63,4/62,2	15,3/16,8	30,4/35,6
Комплексна обробка	43,7/49,3	65,6/66,7	17,5/18,9	37,0/39,4

Примітка: чисельник – ЕКМ, модифіковане КО-08К, знаменник – ТКОС

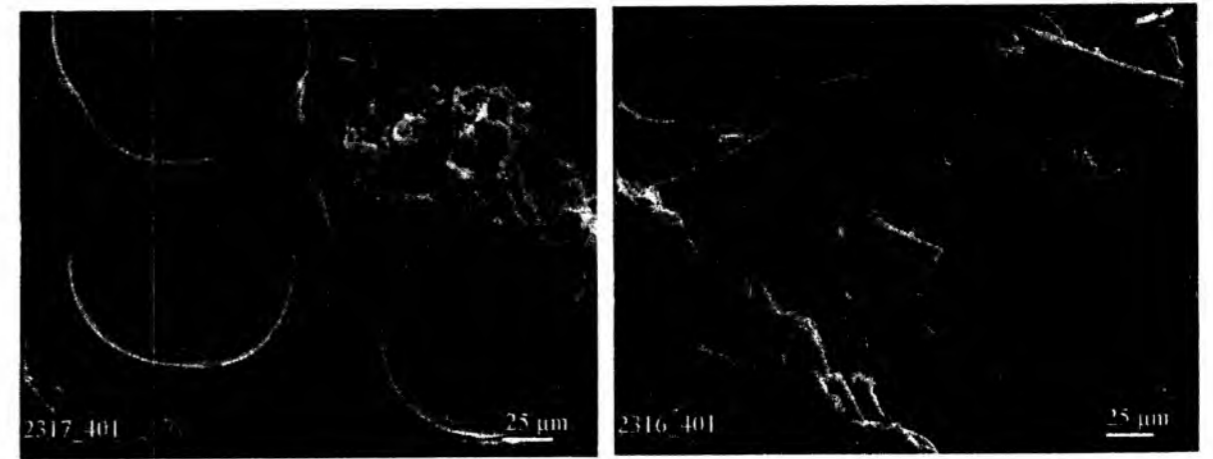


Рис. 7. Фрактограми зламу ЕКМ до (а) і після (б) комплексної обробки енергетичними полями.

Література

1. Неорганическое материаловедение: Энциклопед. изд.: В 2-х т. – Т.1: Основы науки о материалах / В.В. Скороход, Г.Г. Гнесин, В.М. Ажажа и др. – К.: Наукова думка, 2008. – 1152 с.
2. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1971. – 364 с.
3. Кашицкий В.П., Савчук П.П. Особенности обработки эпоксикомпозитных композиций на стадии формирования у физических полях // Научные нотатки Луцкого державного технічного університету: міжвузівський збірник. – Луцьк. – 2007. – Вип. 19. – С. 150–155.
4. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182 с.
5. Влияние внешних физических полей на свойства защитных покрытий / П. П. Савчук, С. М. Голотенко, Є. М. Кальба та ін. // Научные нотатки Луцкого державного технічного університету: міжвузівський збірник. – Луцьк. – 2007. – Вип. 20 (2). – С. 163–167.
6. Кашицкий В.П. Разработка защитных покрытий с повышенной износостойкостью на основе эпоксидных композитов, модифицированных кремнийорганическим лаком КО-921: Автореф. дис... к-та техн. наук: 05.02.01 – Луцьк: ЛДТУ, 2006. – 20 с.
7. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Добротвор І.Г. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.
8. Mikelson A.E., Karklin Ya, Kh. Control of crystallization processes by means of magnetic fields // J. Cryst. Growth. – 1986. – N 52. – P. 524–529.
9. Букетов А.В. Разработка полимеркомпозиционных защитных покрытий из самоорганизующей структурой: Автореф. дис... к-та техн. наук: 05.02.01 – Тернопіль: ТДПУ, 2001. – 20 с.
10. Полимерные композиционные материалы в ракетно-космической технике / Є.О. Джур, Л.Д. Кучма, Т.А. Манько та ін. – К.: Вища освіта, 2003. – 399 с.
11. Стухляк П.Д., Бадишук В.І., Чихіра І.В. Підвищення властивостей епоксикомпозитних матеріалів при ультрафіолетовому випромінюванні // Композиційні матеріали: тези доповідей III-ї міжнародної конференції. – К.: КПІ, 2004. – С. 128.
12. Отверждение эпоксидных компаундов при ультразвуковой обработке / М.С. Тризно, Л.П. Вишневская, Е.В. Москалев та ін. // Пластические массы. – 1982. – №5. – С. 60.
13. Монолитизация полимеров при ультразвуковом воздействии / Ю.М. Будницкий, А.Л. Голод, А.Н. Грибанов та ін. // Пластические массы. – 1991. – №1. – С. 33–35.
14. Штурман А.А., Черкашина А.Н. Ускоренное отверждение эпоксидных компаундов в поле ТВЧ // Пластические массы. – 1987. – №6. – С. 30–32.
15. Родин Ю.П., Молчанов Ю.М. Пространственное расположение элементов сетки компаунда ЭДТ-10 в слое, граничащем с проводящей поверхностью – источником неоднородного постоянного магнитного поля // Механика композитных материалов. – 1990. – №5. – С. 783–788.
16. Букетов А.В., Савчук П.П., Кальба Є.М. Синергетика комплексного влияния магнитного поля и

ультразвуку при формуванні епоксикомпозитів// Наукові нотатки Луцького державного технічного університету: міжвузівський збірник. – Луцьк. - 2003. – Вип. 12. – С. 27–31.

17. Применение кремнийорганических связующих для получения термостойких лакокрасочных материалов естественной сушки/ В.В. Северный, Н.В. Олейник, Ю.В. Голенко и др.// Пластические массы. – 1991. – №10. – С. 38-42.
18. Влияние условий формирования адгезионного соединения эпоксидно-тиокольный компаунд со сталью на его прочность/ А.В. Виксне, Л.К. Ренце, В.М. Корюкин и др.// Пластические массы. – 1988. – №9. – С. 31-33.
19. Савчук П. П., Отченашенко О. А., Гулай О. І. Вплив природи кремнійорганічного модифікатора і умов тверднення на властивості епоксидних композитів// Наукові нотатки Луцького державного технічного університету: міжвузівський збірник. – Луцьк. - 2007. - Вип. 20.– С. 429–431.
20. Гулай О.І. Вплив органічних та неорганічних модифікаторів на властивості термостійких кремнійорганічних протикорозійних покриттів: Автореф. дис... к-та техн. наук: 05.02.01 – Львів: ФМІ, 2000. – 18 с.
21. Круглицкий М.Н., Круглицкая В.Я. Структурообразование в органических и кремнийорганических средах. – К.: Наукова думка, 1981. – 316 с.

Савчук П.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри матеріалознавства та обробки металів тиском Луцького національного технічного університету.

Косторнов А.Г. – академік НАН України, доктор технічних наук, професор, зав. відділом Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Кашицький В.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри матеріалознавства та обробки металів тиском Луцького національного технічного університету.

Рецензент

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

УДК 621.893 (088.8)

Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, І.В. Кравець, І.М. Кузик

Вплив вмісту компонентів композиційного полімерного матеріалу на основі політетрафторетилену на його протизносні властивості

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

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

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

H.A. Sirenko, L.Ya. Midak, I.V. Kravets', I.M. Kuzyk

The Influence of components' concentration of composite material based on polytetrafluoretylene on its antiwear properties

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

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

Key words: composite material, polytetrafluoretylene, carbon fiber, friction, wear, solid oil, time of mixing of composition, time of its previous pounding.

Стаття постуила до редакції 3.09.2008; прийнята до друку 16.10.2008.

Вступ

Композиційні матеріали, які отримані за хемо-механо-активаційною технологією [1], що армовані низькомодульними вуглецевими карбонізованими або високомодульними графітованими волокнами і дисперсними наповнювачами набувають все більшого використання для створення деталей і вузлів машин і апаратури з високими вимогами щодо механічної міцності, антифрикційних властивостей та ін. [2]. Вони можуть бути застосовані у парі з титаном, крицями та їх стопами у рухомих і нерухомих ущільненнях рідинних хроматографів, ущільнювальних елементах реакторів, насосів хімічних

виробництв, які працюють у висококонцентрованих сольових розчинах або водних розчинах сильних кислот і лугів тощо [3].

Мета роботи полягала в тому, щоби виявити вплив вмісту твердого мастила (дисульфиду молібдену MoS₂) та спеціального вуглецевого волокна (ВВ), часу попереднього подрібнення ВВ та часу змішування композиції на високообертному агрегаті на тертя та зношування композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) методом математичного планування експерименту.

І. Експериментальна частина

Вуглецева тканина була виготовлена з гідратцелюлозної, шляхом попередньої обробки у

20% водному розчині антипіренів Na₂B₄O₇·10H₂O + (NH₄)₂HPO₄ (1:1) і відпалювання в середовищі природного газу послідовно при кінцевих температурах 723 ± 10 К та 1123 ± 20 К зі швидкістю протягування через руркову піч опору "Таммана" 10 м за годину.

Виготовлена вуглецева тканина УТМ-8 містила: 60-65% С, 1,1-4,5% Н, 3,5-4,5% О, 3,0-3,6% сполук В та 3,0-3,6% сполук Р, 21-26% зола [4] (за мінімальним вмістом Н і О елементний склад відповідав формулі C₃₆H₅O [5]). На поверхні волокна тканини містився піровуглець (внаслідок часткового розкладу метану), пекові та смоляні відкладення [1]. Вуглецева тканина УТМ-8 мала: розривну міцність 70-235 Н/см по основі та 20-100 Н/см по підканню, волокна тканини мали діаметр 10-12 мкм, міцність при розриві 0,52-0,60 ГПа, модуль пружності 27-47 ГПа [6].

Смужки тканини ~ 3x3 см попередньо подрібнювали в дробарці ножового типу МРП-1 при 7000 об/хв. (частота обертання ножа 117 с⁻¹, максимальна швидкість 78 м/с) на протязі від 4 до 28 хв., змішували з порошками ПТФЕ марки "фторлон-4" та дисульфиду молібдену марки МВЧ-1 (розмір частинок 5-14 мкм, основна фракція 7 мкм) і, разом з тим, подрібнювали композицію в цій дробарці з такими ж параметрами на протязі від 3,5 до 31,5 хв. до об'ємного (масового) розподілу волокон за довжинами l за ймовірним законом Вейбулла [7]:

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

де $\Gamma(x)$ – гама-функція

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

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

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

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

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

Протизносні властивості досліджували на трибометрі [1] за схемою "сфера – площина" в режимі змінних питомих навантажень при сталому нормальному навантаженні на один зразок $N_i = 100 \text{ Н}$. Три полімерні зразки були виконані висотою $15 \pm 0,1 \text{ мм}$ і діаметром $10 \pm 0,1 \text{ мм}$ з кінцевою сферою радіусом $6,35 \text{ мм}$. Зразки закріплювали у знімній головці, що дозволяло без порушення контакту вимірювати діаметр плями зношування на мікроскопі. Зразки контактували сферичною частиною по плоскій

поверхні контртіла зі криці 30Х13 (твердість НВ 4,3 МПа, вихідна шорсткість поверхні $Ra_0 = 0,08 \pm 0,02 \text{ мкм}$) діаметром $60 \pm 0,15 \text{ мм}$ і висотою $10 \pm 0,15 \text{ мм}$. Контртіло закріплювалося у гнізді підставки, через порожнину якої пропускалась вода для відведення тепла тертя. Швидкість ковзання дорівнювала $1,15 \text{ м/с}$, температура поверхні контртіла $323 \pm 2 \text{ К}$.

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

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

- об'ємної питомої інтенсивності зношування:

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

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

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

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

- об'ємної питомої інтенсивності зношування:

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

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

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

Зразки після пресування і термообробки витримували при 296-298 К не менше 14 днів, а потім їх 24 год. кондиціювали згідно ГОСТ 10681-75 при $296 \pm 1 \text{ К}$ і відносній вологості $65 \pm 2\%$. При цих же параметрах проводили випробування.

II. Результати і обговорення

Оптимізацію проводили за такими параметрами: інтенсивності зношування полімерних зразків (I_1 , I_2), коефіцієнта тертя ($\mu_{1п}$, $\mu_{1к}$, $\mu_{2к}$) при варіюванні таких факторів: вміст твердого мастила дисульфиду молібдену MoS₂ (C_{MoS2}), вміст низькомодульного вуглецевого волокна (C_{KB}), час попереднього подрібнення вуглецевого волокна в МРП-1 ($t_{\text{подр}}$), час змішування композиції в МРП-1 ($t_{\text{зм}}$) (табл.). Вплив твердого мастила (з одночасною зміною технологічних параметрів) на антифрикційні властивості композиційних матеріалів на основі ПТФЕ досліджено за чотирифакторним рототабельним планом другого порядку [11,12].

Позначення факторів, інтервали та рівні варіювання для такого плану приведені в табл. 1. Порядок реалізації точок плану був

рандомізований за таблицею випадкових чисел [13].

Таблиця 1

Позначення факторів, інтервали та рівні варіювання

Найменування фактора	Розмірність	Натуральне позначення	Кодоване позначення	Рівні варіювання					Інтервал варіювання
				-2	-1	0	+1	+2	
Вміст твердого мастила дисульфиду молібдену MoS ₂	мас.%	C(MoS ₂)	X ₁	1	5	9	13	17	4
Вміст низькомодульного вуглецевого волокна	мас.%	C(BB)	X ₂	7,5	12,5	17,5	22,5	27,5	5
Час змішування композиції	хв.	t _{зм}	X ₃	3,5	10,5	17,5	24,5	31,5	7
Час попереднього подрібнення вуглецевого волокна	хв.	t _{подр}	X ₄	4	10	16	22	28	6

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

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

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

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

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

Для обробки експериментальних даних і отримання математичних моделей функцій відгуку використали формули [11, 12], число повторних дослідів в кожній точці плану дорівнювало 3. Однорідність ряду дисперсій оцінювали за критеріями Фішера і Кохрана, для визначення значимості коефіцієнтів моделі використовували t-критерій Стьюдента, адекватності моделі – F-критерій Фішера [8, 14, 15], а побудову двовимірних перерізів поверхонь функцій відгуку здійснювали за процедурою [12]. Всі гіпотези приймали чи відкидали з рівнем значущості критерію 0,05.

У результаті реалізації плану одержані рівняння поверхні відгуку (5)-(9), які адекватно описують залежності інтенсивності зношування $I_{1к}$ ($S_1 = 0 \dots 2 \text{ км}$) [мм³/Н·м] і $I_{2к}$ ($S_2 = 2 \dots 12 \text{ км}$) [мм³/Н·м], коефіцієнтів тертя на початку тертя $\mu_{1п}$ ($S_1 = 5-10 \text{ м}$), і в кінці першого $\mu_{1к}$ ($S_2 = 2 \text{ км}$) і другого $\mu_{2к}$ ($S_1 = 12 \text{ км}$) режимів зношування від досліджуваних факторів.

$$I_1 = (64,3565 + 1,5979x_1 - 1,2657x_2 - 7,757x_3 +$$

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

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

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

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

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

Аналіз одержаних рівнянь за допомогою інваріантів означення центру фігури та виду поверхні [12] показав, що для інтенсивності зношування на першому етапі залежність функції відгуку від трьох факторів (X_1 , X_3 , X_4) при фіксованому значенні четвертого фактора ($X_2 = 0$) має вигляд еліптичного параболоїда ($J_3 \neq 0$; $K_4 \neq 0$; $K_4 < 0$), для інтенсивності зношування на другому етапі, коефіцієнтів тертя на початку першого та другого етапів тертя при фіксованому значенні четвертого фактора ($X_2 = 0$) – двопорожнинного гіперболоїда ($J_3 \neq 0$; $I_3 \leq 0$; $K_4 < 0$), для коефіцієнта тертя в кінці другого етапу залежність функції відгуку від трьох факторів (X_2 , X_3 , X_4) при фіксованому значенні четвертого фактора ($X_1 = 0$)

має вигляд еліпсоїда обертання ($J_3 \neq 0$; $J_1, J_2, J_3 > 0$; $K_4 < 0$).

При виборі оптимальних параметрів скористаємося двовимірними перерізами функцій відгуку (1) при фіксованому значенні двох факторів, що дає змогу одержати уявлення про закономірності зміни критерія оптимізації при варіюванні факторів. Для цього, фіксуючи кожен з факторів на певному рівні (-2; 0; +2 тощо), визначаємо координати нового центру S (X_1 ; X_2), кут повороту нових осей координат (α) і перетворюємо одержані рівняння регресії в канонічні у вигляді:

$$Y - Y_s = B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 \quad (10)$$

Одержали наступні результати:

для інтенсивності лінійного зношування на першому етапі:

при $x_2 = 0$ і $x_4 = -2$: $S(-0,25; 1,49)$; $\alpha = 0^\circ$;

$$Y - 56,1378 = 3,2505X_1^2 + 2,5978X_3^2; \quad (11)$$

при $x_2 = 0$ і $x_4 = 0$: $S(-0,25; 1,49)$; $\alpha = 0^\circ$;

$$Y - 58,3696 = 3,2505X_1^2 + 2,5978X_3^2; \quad (12)$$

при $x_2 = 0$ і $x_4 = 2$: $S(-0,25; 1,49)$; $\alpha = 0^\circ$;

$$Y - 60,6014 = 3,2505X_1^2 + 2,5978X_3^2; \quad (13)$$

для інтенсивності лінійного зношування на другому етапі:

при $x_2 = 0$ і $x_4 = -2$: $S(31,00; -3,54)$; $\alpha = -8^\circ$;

$$Y - 27,9594 = -0,0225X_1^2 + 1,1256X_3^2; \quad (14)$$

при $x_2 = 0$ і $x_4 = 0$: $S(-8,38; 1,86)$; $\alpha = -8^\circ$;

$$Y - 8,8233 = -0,0225X_1^2 + 1,1256X_3^2; \quad (15)$$

при $x_2 = 0$ і $x_4 = 2$: $S(-47,83; 7,27)$; $\alpha = -8^\circ$;

$$Y - 60,7325 = -0,0225X_1^2 + 1,1256X_3^2; \quad (16)$$

для коефіцієнта тертя на початку тертя:

при $x_2 = 0$ і $x_3 = -2$: $S(-6,36; 8,33)$; $\alpha = -44^\circ$;

$$Y - 0,0331 = 0,0014X_1^2 + 0,0099X_4^2; \quad (17)$$

при $x_2 = 0$ і $x_3 = 0$: $S(-1,9; 2,5)$; $\alpha = -44^\circ$;

$$Y - 0,2108 = 0,0014X_1^2 + 0,0099X_4^2; \quad (18)$$

при $x_2 = 0$ і $x_3 = 2$: $S(2,51; -3,29)$; $\alpha = -44^\circ$;

$$Y - 0,2125 = 0,0014X_1^2 + 0,0099X_4^2; \quad (19)$$

для коефіцієнта тертя в кінці першого етапу:

при $x_2 = 0$ і $x_3 = -2$: $S(0,87; 1,98)$; $\alpha = -22^\circ$;

$$Y - 0,1005 = -0,0085X_1^2 + 0,0009X_4^2; \quad (20)$$

при $x_2 = 0$ і $x_3 = 0$: $S(-0,97; 0,86)$; $\alpha = -22^\circ$;

$$Y - 0,2462 = -0,0085X_1^2 + 0,0009X_4^2; \quad (21)$$

при $x_2 = 0$ і $x_3 = 2$: $S(-2,82; -0,26)$; $\alpha = -22^\circ$;

$$Y - 0,2497 = -0,0085X_1^2 + 0,0009X_4^2; \quad (22)$$

для коефіцієнта тертя в кінці другого етапу:

при $x_1 = 0$ і $x_3 = -2$: $S(-1,15; 0,45)$; $\alpha = 0^\circ$;

$$Y - 0,1743 = 0,007X_2^2 + 0,0067X_4^2; \quad (23)$$

при $x_1 = 0$ і $x_3 = 0$: $S(-1,15; 0,45)$; $\alpha = 0^\circ$;

$$Y - 0,1957 = 0,007X_2^2 + 0,0067X_4^2; \quad (24)$$

при $x_1 = 0$ і $x_3 = 2$: $S(-1,15; 0,45)$; $\alpha = 0^\circ$;

$$Y - 0,2171 = 0,007X_2^2 + 0,0067X_4^2. \quad (25)$$

На рис. 1 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку інтенсивності зношування зразків композиту на першому етапі (I_1) від вмісту твердого мастила $C(\text{MoS}_2)$ (%) та часу змішування композиції $t_{\text{зм}}$ (хв.) при фіксованому значенні вмісту вуглецевого волокна $C(\text{ВВ}) = 17,5$ ($X_2 = 0$) та фіксованому часі попереднього подрібнення наповнювача $t_{\text{подр}} = 4$ ($X_4 = -2$), 16 ($X_4 = 0$), 28 ($X_4 = 2$) хв. Аналіз цих перерізів показує, що при вмісті вуглецевого волокна 17,5% і мінімальному часі подрібнення наповнювача (рис. 1а) на першому етапі випробувань мінімальна інтенсивність зношування буде спостерігатись в широкому діапазоні значень вмісту твердого мастила і високих значеннях часу змішування композиції. При зменшенні часу змішування композиції інтенсивність зношування буде зростати і не залежатиме від вмісту MoS_2 у композиції. При збільшенні часу попереднього подрібнення вуглецевого волокна і незмінному вмісті наповнювача характер залежності не змінюється, координати нового центру залишаються незмінними, але мінімальні значення функції відгуку зростають (рис. 1б, в). Максимальні значення інтенсивності зношування спостерігаються для низько- або високонаповнених дисульфідом молібдену композитів.

На рис. 2 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку інтенсивності зношування зразків композиту на другому етапі (I_2) від вмісту твердого мастила $C(\text{MoS}_2)$ (%) та часу змішування композиції $t_{\text{зм}}$ при фіксованому значенні вмісту карбонового волокна $C(\text{ВВ}) = 17,5$ ($X_2 = 0$) та фіксованому часі попереднього подрібнення карбонового волокна $t_{\text{подр}} = 4$ ($X_4 = -2$), 16 ($X_4 = 0$), 28 ($X_4 = 2$) хв. Аналіз цих перерізів показує, що при вмісті вуглецевого волокна 17,5% і мінімальному часі подрібнення наповнювача (рис. 2а) мінімальні значення інтенсивності зношування спостерігаються для низьконаповнених MoS_2 композитів при високому часі змішування. При збільшенні вмісту твердого мастила та одночасному зменшенні часу змішування композиції функція відгуку зростає. Для високонаповнених твердим мастилом матеріалів лінії рівних значень функції відгуку спостерігаються для широкого діапазону значень часу змішування композицій.

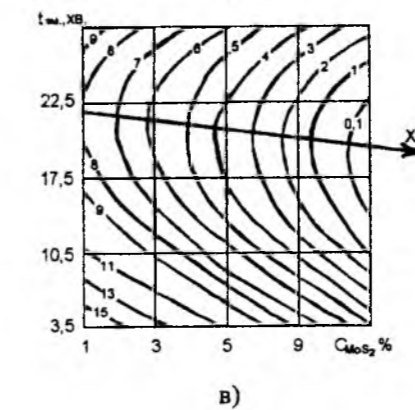
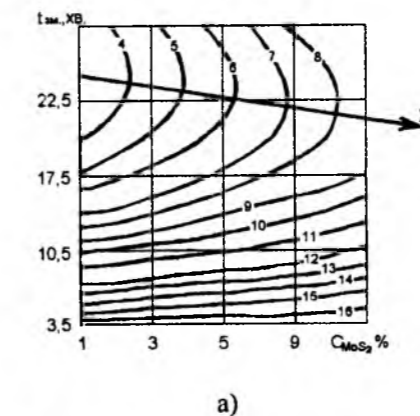
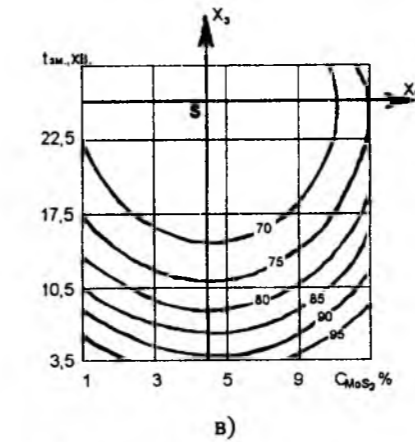
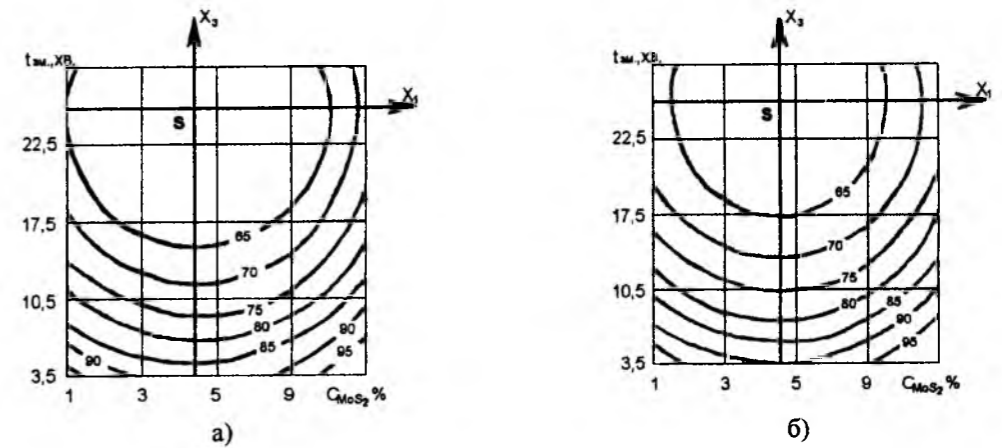


Рис. 1. Двовимірні перерізи функції відгуку питомої інтенсивності зношування на першому етапі при вмісті вуглецевого волокна $C(\text{ВВ}) = 17,5\%$ ($X_2 = 0$) і часі попереднього подрібнення наповнювача $t_{\text{подр}} = 4$ ($X_4 = -2$) (а), 16 ($X_4 = 0$) (б), 28 ($X_4 = 2$) (в) хв. На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини інтенсивності зношування I (10^{-7}) [$\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$]

Рис. 2. Двовимірні перерізи функції відгуку питомої інтенсивності зношування на другому етапі при вмісті вуглецевого волокна $C(\text{ВВ}) = 17,5\%$ ($X_2 = 0$) і часі попереднього подрібнення наповнювача $t_{\text{подр}} = 4$ ($X_4 = -2$) (а), 16 ($X_4 = 0$) (б), 28 ($X_4 = 2$) (в) хв. На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини інтенсивності зношування I (10^{-7}) [$\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$]

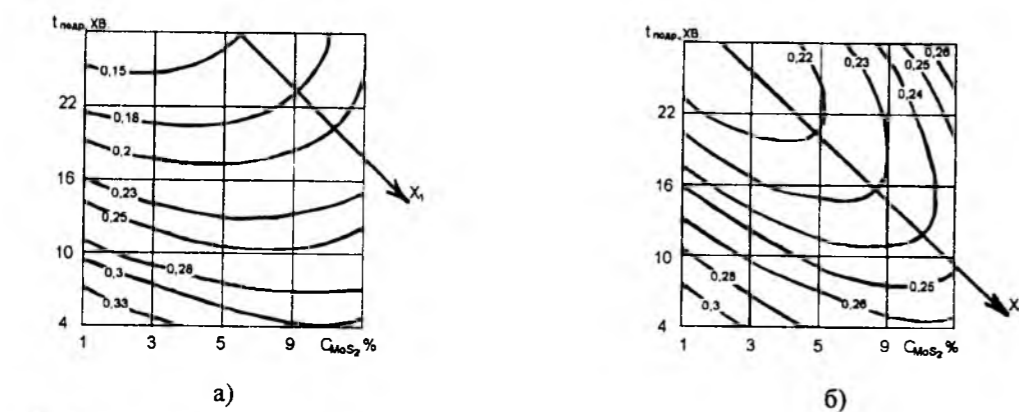


Рис. 3. Двовимірні перерізи функції відгуку коефіцієнта тертя на початку першого етапу при фіксованому значенні вмісту вуглецевого волокна $C(BB) = 17,5\%$ ($X_2 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції $t_{зм} = 3,5$ ($X_3 = -2$) (а), $17,5$ ($X_3 = 0$) (б), $31,5$ ($X_3 = 2$) (в) хв. На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини коефіцієнтів тертя.

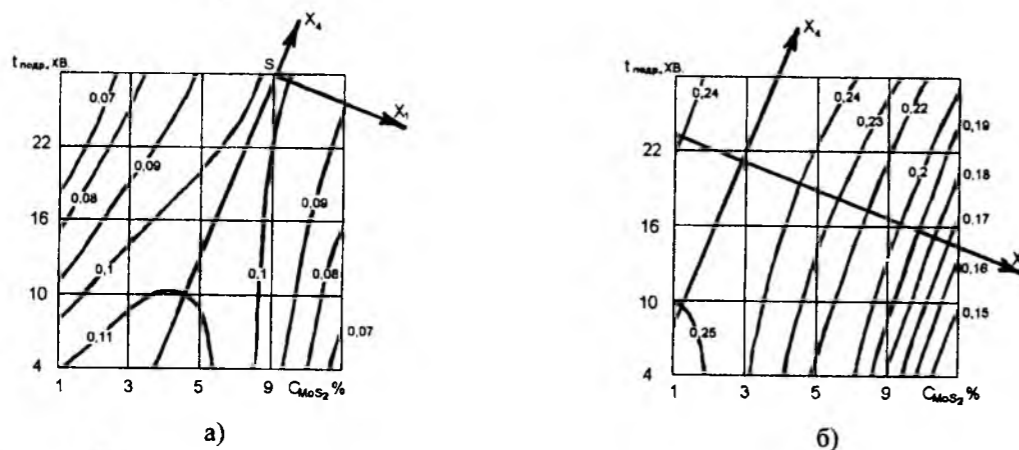
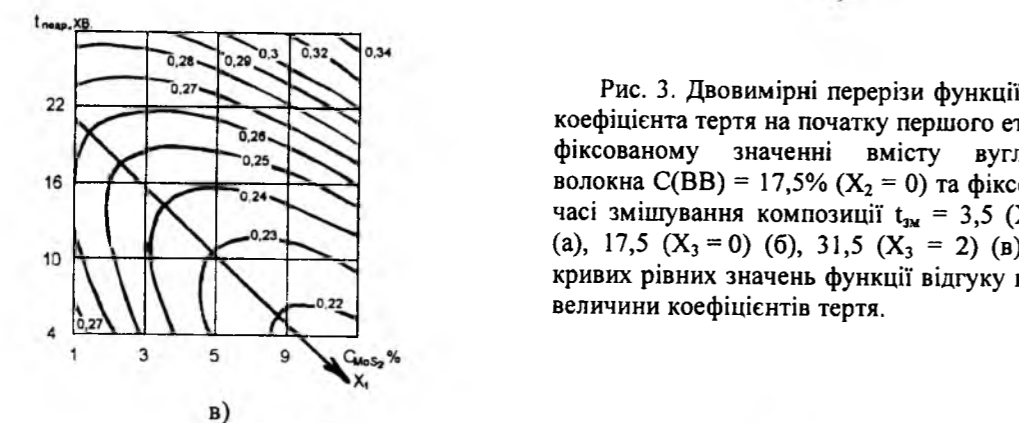
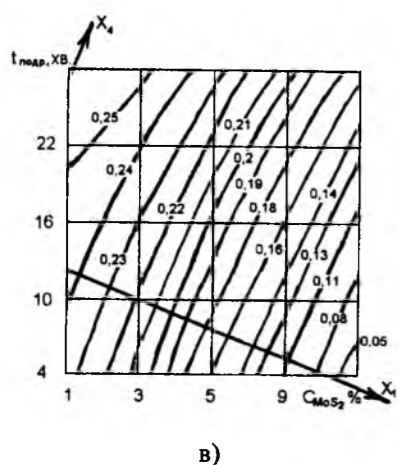


Рис. 4. Двовимірні перерізи функції відгуку коефіцієнта тертя в кінці першого етапу при фіксованому значенні вмісту вуглецевого волокна $C(BB) = 17,5\%$ ($X_2 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції $t_{зм} = 3,5$ ($X_3 = -2$) (а), $17,5$ ($X_3 = 0$) (б), $31,5$ ($X_3 = 2$) (в) хв. На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини коефіцієнтів тертя.



При мінімальних значеннях $t_{зм}$ інтенсивність зношування матеріалів є високою і не залежить від вмісту MoS_2 . При збільшенні часу попереднього подрібнення карбонового волокна і незмінному вмісті наповнювача (рис. 2 б, в) характер залежності змінюється. Мінімальні значення функції відгуку спостерігається для високонаповнених MoS_2 композицій та $t_{зм} = 17,5 - 22$ хв. При зменшенні вмісту твердого мастила інтенсивність зношування матеріалів зростає. Максимальні значення функції відгуку спостерігаються при $X_3 \rightarrow \min$ або $X_3 \rightarrow \max$ для всього діапазону значень вмісту MoS_2 . При максимальному часі попереднього подрібнення (рис. 2в) наповнювача мінімальні значення інтенсивності зношування зменшуються в 40-65 разів і спостерігаються для високонаповнених твердим мастилом композицій при $t_{зм} = 15 - 25$ хв.

На рис. 3 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку коефіцієнту тертя ($\mu_{1п}$) від вмісту твердого мастила $C(MoS_2)$ (%) та часу попереднього подрібнення вуглецевого волокна $t_{подр}$ при фіксованому значенні вмісту вуглецевого волокна $C(BB) = 17,5$ ($X_2 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції $t_{зм} = 3,5$ ($X_3 = -2$), $17,5$ ($X_3 = 0$), $31,5$ ($X_3 = 2$) хв. Аналіз цих перерізів показує, що при $C(BB) = 17,5\%$ та $t_{зм} = 3,5$ хв. (рис. 3а) мінімальні значення коефіцієнту тертя спостерігаються для полімерних композитів з вмістом твердого мастила 1-10% та часом попереднього подрібнення ВВ 26-28 хв. Зі зменшенням часу попереднього подрібнення коефіцієнт тертя композитів зростає і не залежить від вмісту твердого мастила, а лінії рівних значень функції відгуку спостерігаються для всього діапазону значень $C(MoS_2)$. Зі збільшенням часу змішування композиції (рис. 3 б, в) мінімальні значення функцій відгуку зростають, а їх ділянка розширюється. Максимальні значення коефіцієнту тертя характерні для низьконаповнених MoS_2 композицій з $t_{подр} = 4-8$ хв., або високонаповнених MoS_2 композицій з $t_{подр} = 24-28$ хв. При максимальному часі змішуванні композиції і незмінному вмісті ВВ 17,5% характер залежності змінюється. Мінімальні значення функцій відгуку спостерігаються для високонаповнених MoS_2 композицій при мініальному часі попереднього подрібнення карбонового волокна. Зі збільшенням $t_{подр}$ та зменшенням вмісту MoS_2 $\mu_{1п}$ зростає. Максимальні значення спостерігаються для високонаповнених MoS_2 композицій при максимальному часі подрібнення ВВ.

На рис. 4 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку коефіцієнту тертя ($\mu_{1к}$) від вмісту твердого мастила $C(MoS_2)$ (%) та часу попереднього подрібнення вуглецевого волокна $t_{подр}$ при фіксованому значенні вмісту карбонового волокна $C(BB) = 17,5$ ($X_2 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції $t_{зм} = 3,5$ ($X_3 = -2$), $17,5$ ($X_3 = 0$), $31,5$ ($X_3 = 2$) хв. Аналіз цих перерізів показує, що мінімальні значення коефіцієнту тертя ($\mu_{2к}$) від вмісту карбонового волокна $C(BB)$ (%) та часу його подрібнення $t_{подр}$ при фіксованому значенні вмісту твердого мастила $C(MoS_2) = 9\%$ ($X_1 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції $t_{зм} = 3,5$ ($X_3 = -2$), $17,5$ ($X_3 = 0$), $31,5$ ($X_3 = 2$) хв.

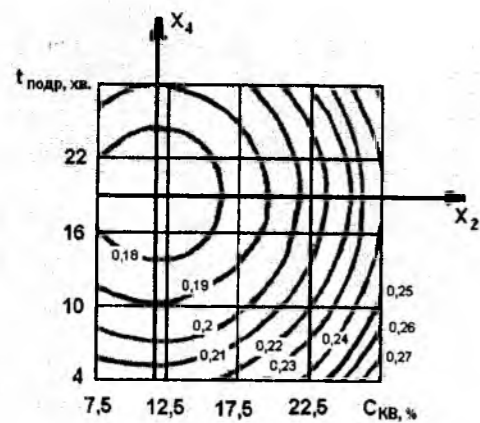
Аналіз цих перерізів показує, що мінімальні значення коефіцієнту тертя $\mu_{2к}$ (рис. 5а) спостерігаються для композитів з вмістом наповнювача 7,5 - 15% та часом його подрібнення 15 - 24 хв. Зі збільшенням вмісту ВВ у композиті та одночасному зменшенні часу його попереднього подрібнення композиції коефіцієнт тертя в кінці другого етапу $\mu_{2к}$ зростає. Для високонаповнених ВВ композитів ($C_{KB} > 17,5\%$) функція відгуку $\mu_{2к}$ майже не залежить від фактора X_4 . При збільшенні часу змішування полімерної композиції та незмінному вмісту MoS_2 у ній координати нового центру та характер залежності функцій відгуку залишаються незмінними. Мінімальні значення $\mu_{2к}$ збільшуються, а їх ділянка звужується (рис. 5 б, в). Максимальні значення коефіцієнта тертя в кінці другого етапу спостерігаються для високонаповнених ВВ композиційних матеріалів ($C_{KB} = 20 - 25\%$) з низьким часом попереднього подрібнення наповнювача ($t_{подр} = 4 - 8$ хв.) або, навпаки, при його тривалому подрібненні ($t_{подр} > 25$ хв.). При $t_{подр} = 6 - 10$ хв. для широкої ділянки значень вмісту вуглецевого волокна $\mu_{2к} = 0,22 - 0,25$ і майже не залежить від вмісту наповнювача (рис. 5 б, в).

Аналіз цих перерізів показує, що мінімальні значення коефіцієнту тертя $\mu_{2к}$ (рис. 5а) спостерігаються для композитів з вмістом наповнювача 7,5 - 15% та часом його подрібнення 15 - 24 хв. Зі збільшенням вмісту ВВ у композиті та одночасному зменшенні часу його попереднього подрібнення композиції коефіцієнт тертя в кінці другого етапу $\mu_{2к}$ зростає. Для високонаповнених ВВ композитів ($C_{KB} > 17,5\%$) функція відгуку $\mu_{2к}$ майже не залежить від фактора X_4 . При збільшенні часу змішування полімерної композиції та незмінному вмісту MoS_2 у ній координати нового центру та характер залежності функцій відгуку залишаються незмінними. Мінімальні значення $\mu_{2к}$ збільшуються, а їх ділянка звужується (рис. 5 б, в). Максимальні значення коефіцієнта тертя в кінці другого етапу спостерігаються для високонаповнених ВВ композиційних матеріалів ($C_{KB} = 20 - 25\%$) з низьким часом попереднього подрібнення наповнювача ($t_{подр} = 4 - 8$ хв.) або, навпаки, при його тривалому подрібненні ($t_{подр} > 25$ хв.). При $t_{подр} = 6 - 10$ хв. для широкої ділянки значень вмісту вуглецевого волокна $\mu_{2к} = 0,22 - 0,25$ і майже не залежить від вмісту наповнювача (рис. 5 б, в).

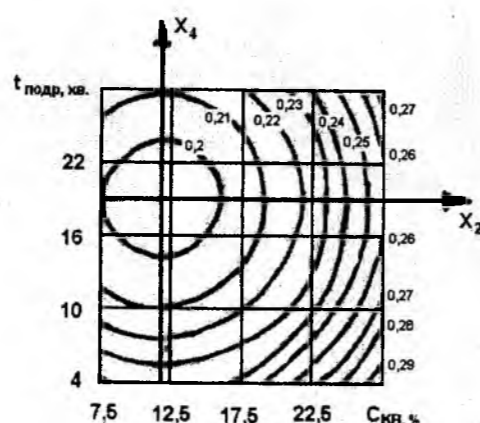
Аналіз цих перерізів показує, що мінімальні значення коефіцієнту тертя $\mu_{2к}$ (рис. 5а) спостерігаються для композитів з вмістом наповнювача 7,5 - 15% та часом його подрібнення 15 - 24 хв. Зі збільшенням вмісту ВВ у композиті та одночасному зменшенні часу його попереднього подрібнення композиції коефіцієнт тертя в кінці другого етапу $\mu_{2к}$ зростає. Для високонаповнених ВВ композитів ($C_{KB} > 17,5\%$) функція відгуку $\mu_{2к}$ майже не залежить від фактора X_4 . При збільшенні часу змішування полімерної композиції та незмінному вмісту MoS_2 у ній координати нового центру та характер залежності функцій відгуку залишаються незмінними. Мінімальні значення $\mu_{2к}$ збільшуються, а їх ділянка звужується (рис. 5 б, в). Максимальні значення коефіцієнта тертя в кінці другого етапу спостерігаються для високонаповнених ВВ композиційних матеріалів ($C_{KB} = 20 - 25\%$) з низьким часом попереднього подрібнення наповнювача ($t_{подр} = 4 - 8$ хв.) або, навпаки, при його тривалому подрібненні ($t_{подр} > 25$ хв.). При $t_{подр} = 6 - 10$ хв. для широкої ділянки значень вмісту вуглецевого волокна $\mu_{2к} = 0,22 - 0,25$ і майже не залежить від вмісту наповнювача (рис. 5 б, в).

Висновки

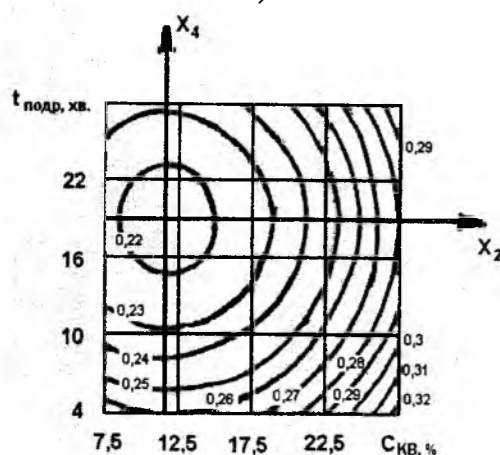
1. Встановлено, що мінімальні значення інтенсивності об'ємного зношування на першому етапі тертя будуть спостерігатись в широкому діапазоні значень вмісту твердого мастила і високих значеннях часу змішування композиції. При зменшенні часу змішування композиції інтенсивність зношування буде зростати і не залежатиме від вмісту MoS_2 у композиції. Для другого етапу тертя інтенсивність зношування більшою мірою залежить від вмісту твердого мастила.



а)



б)



в)

Рис. 5. Двовимірні перерізи функції відгуку коефіцієнта тертя в кінці другого етапу при фіксованому значенні вмісту твердого мастила $S(\text{MoS}_2) = 9\%$ ($X_1 = 0$) та фіксованому часу змішування композиції $t_{\text{зм}} = 3,5$ ($X_3 = -2$) (а), $17,5$ ($X_3 = 0$) (б), $31,5$ ($X_3 = 2$) (в) хв. На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини коефіцієнтів тертя.

2. Встановлено, що зі зменшенням часу попереднього подрібнення коефіцієнт тертя на початку тертя зростає і не залежить від вмісту твердого мастила, а лінії рівних значень функції відгуку спостерігаються для всього діапазону значень $S(\text{MoS}_2)$. Зі збільшенням часу змішування композиції мінімальні значення функції відгуку зростають, а їх ділянка розширюється.

3. Мінімальні значення коефіцієнта тертя в

кінці другого етапу $\mu_{2к}$ при мінімальному часі змішування композиту спостерігаються для композицій з вмістом наповнювача 7,5 – 15% та часом його подрібнення 15 – 24 хв. При збільшенні часу змішування полімерної композиції та незмінному вмісті MoS_2 у ній мінімальні значення $\mu_{2к}$ збільшуються, а їх ділянка звужується.

Література

1. Сиренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. доктора техн. наук: 05.16.06. - К.: Ін-т матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 1997. - 431 с.
2. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. - К.: Техніка, 1985. - 195 с.
3. Мідак Л. Антифрикційні властивості титану та його стопів // Вісник Прикарпат. ун-ту. Сер. Хімія. - 2002. - Вип. (II). - С. 97-114.
4. Антифрикционная композиция флубон-15/ Г.А. Сиренко, Н.И. Кретов, В.П. Свидерский, Б.О. Таланкин, С.С. Кононюк: А.с. 1244933, С08J5/16, С08L27/18. - № 3697338; Заяв. 30.11.83.- Бюл. № 26. - 1986.
5. К вопросу об изучении процесса превращения углеродистых волокон при высоких температурах/ Н.М. Черненко, В.Г. Морозов, А.Т. Каверов, С.Д. Федосеев// Применение синтетических материалов. - 1975. - С. 52-56.
6. Антифрикционные термостойкие полимеры/ Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. - К.: Техніка, 1978. - 246 с.

7. Сиренко Г.О., Шийчук О.В. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнених полімерів// Композиційні полімерні матеріали. - 2003. - Т. XXV, №1. - С. 49-53.
8. Зажигов Л.С., Кишьян А.А., Романиков Ю.И. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. - М. Атомиздат, 1978. - 232 с.
9. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний. - М.: Машиностроение, 1972. - 232 с.
10. Справочник по пластическим массам. В 2 т / под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. - М.: Химия, 1975. - Т.1. - 448 с. - Т.2. - 568 с.
11. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. - М.: Наука, 1965. - 340 с.
12. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента. - М.: Легкая индустрия, 1974. - 262 с.
13. Спиридонов А.А., Васильев Н.Г. Планирование эксперимента. - Свердловск: Урал. политех. ин-т, 1975. - 150 с.
14. Жлуктечко В.І., Наконечний С.І., Савіна С.С. Теорія ймовірностей і математична статистика: в 2-х ч. - Ч. II. Математична статистика. - К.: Нац. екон. ун-т, 2001. - 336 с.
15. Бендат Дж., Пирсол А. Измерение и анализ случайных процессов. - М.: Мир, 1971. - 408 с.

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

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

Кравець І.В. – студент V курсу спеціальності «хімія» Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Кузик І.М. – студент V курсу спеціальності «хімія» Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Шийчук О.В. – доктор хімічних наук, професор кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

І.В.Малахова

Умови одержання високонаповнених епоксидних композицій з покращеними термомеханічними властивостями

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

Взаємодією епоксидної смоли з амінованим кремнеземом при зменшеному вмісті бензилдиметиламіну одержано високонаповнені епоксидні композити з покращеними термомеханічними властивостями. Порівняно з ненаповненим епоксидним полімером модуль високоеластичності одержаних зразків зростає майже у 7 разів, а теплостійкість збільшується на 100°C.

Ключові слова: епоксиамінні композиції, модуль високоеластичності, теплостійкість.

I. V. Malakhova

The conditions of producing the high-filled epoxycomposites with the improved thermomechanical properties

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

High-filled epoxycomposites with the improved thermomechanical properties are produced. The hyperelastic modulus of produced samples increases by 7 times in comparison with unfilled epoxy polymers; thermal stability increases per 100°C.

Key words: epoxycomposites, hyperelastic modulus, thermal stability.

Стаття поступила до редакції 30.09.2008; прийнята до друку 23.10.2008

Вступ

Епоксидні композити займають важливе місце серед промислових композиційних матеріалів [1]. Експлуатаційні властивості епоксидолігомерів значною мірою залежать від хімічної будови вихідних компонентів, міцності зв'язків, що утворюються при отвердненні тощо [2]. Введення наповнювачів у епоксиди супроводжується зміною комплексу властивостей одержаного полімеру: підвищується його механічна міцність, поверхнева твердість, зростає теплостійкість. Однак змішування високодисперсних наповнювачів і полімерів завжди супроводжується певними труднощами. Відсутність інтенсивної взаємодії призводить до того, що дисперсність частинок наповнювача в полімері стає меншою від дисперсності вихідного наповнювача внаслідок агрегації частинок. В такому випадку активність наповнювача

знижується або взагалі не проявляється. Тому активація, або поверхнева модифікація наповнювача призводить до підвищення змочуваності частинок наповнювача, до покращення їх розподілу у полімерному дисперсному середовищі. Таким чином, можна вирішити одне з найбільш важливих завдань хімії наповнених полімерних матеріалів – введення у полімери максимальної кількості наповнювача (одержання високонаповнених систем) [3]. Хімічна модифікація частинок наповнювача дозволяє одержати на їх поверхні органічні функціональні групи [4]. Для епоксидних полімерів особливий інтерес як наповнювачі становлять дисперсні матеріали з реакційноздатними аміногрупами на поверхні [5].

Після вибору наповнювача важливим є підбір отвердника. Певний інтерес викликає отверднення епоксидних полімерів третинними амінами, оскільки вони є отвердниками каталітичного типу

[6,7]. Вміст таких отвердників не обмежується вимогами стехіометрії і може змінюватися в доволі широких межах. Це є важливою умовою при використанні наповнювачів модифікованих аміногрупами. Наявність реакційноздатних груп на поверхні кремнезему дозволяє оптимізувати кількість введеного отвердника. Можна припустити, що привиті аміногрупи також будуть приймати участь в отвердненні епоксидної смоли, тим самим кількість введеного третинного аміну може бути змінена.

Метою роботи було дослідження термомеханічних властивостей високонаповненого епоксидного композиту, одержаного за реакцією отверднення епоксидного олігомеру різною кількістю бензилдиметиламіну в присутності дисперсного кремнезему з прищепленими на його поверхні реакційноздатними аміногрупами.

I. Експериментальна частина

В якості об'єкта дослідження було обрано компаунди на основі епоксиданового олігомеру (ЕРОХУ-525, Чехія), наповнені аеросилом марки А-300 і одержаним на його основі хімічно-модифікованим кремнеземом з прищепленими аміногрупами в поверхневому шарі. Аміновмісний кремнезем одержано рідиннофазною модифікацією аеросилу марки А-300 (питома поверхня за методом БЕТ 276 м²/г, розмір первинних частинок біля 10 нм) 3-амінопропілтриетоксисиланом у середовищі толуолу за температурою 40°C протягом 5 год., з наступним видаленням розчинника термообробкою за 50°C. Вміст аміногруп на поверхні хімічно-модифікованого кремнезему становив 0,32 ммоль/г (визначено за статичною обмінною ємністю зразка). Наповнювач вводили на стадії змішування, вміст якого становив 10%, 20% і 25% (табл. 1.)

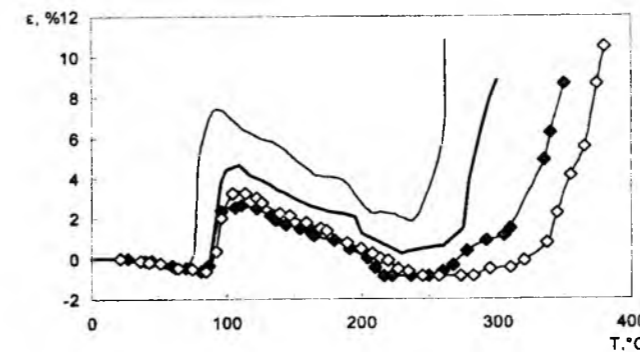


Рис.1 Термомеханічні криві епоксиамінних композицій з АК і НК:
□ - вміст АК - 10%, отвердника - 4,82phr;
■ - вміст АК - 10%, отвердника - 3,85phr;
○ - вміст НК - 10 %, отвердника - 4,82phr.

Отверднення композицій проведено за реакцією з бензилдиметиламіном (Merck, ч.д.а). Кількість введеного отвердника становила 4,82 і 3,85 мас на 100 мас олігомеру (phr). Температурний режим отверднення: 120°C протягом 5 год.

Дослідження термомеханічних властивостей композитів здійснено в режимі одноосного стиснення під навантаженням 1 МПа при швидкості нагрівання 1-1,5 град/хв⁻¹. Зразки для випробувань мали форму циліндра діаметром $d=8$ мм і висотою $h=9$ мм. Одержані дані подано у вигляді залежності відносної деформації ε ($\varepsilon=\Delta h/h$, де h -початкова висота зразка, Δh - зміна розмірів зразка в процесі деформації) від температури. За даними термомеханічних кривих розраховані характеристики епоксидних полімерів, а саме – величина рівно вагового модуля високоеластичності (E_{κ}), визначено температуру склування (T_c) і температуру термомеханічної деструкції, при якій полімер втрачає механічну міцність (T_d).

II. Результати та обговорення

На рис. 1 і рис. 2 подано термомеханічні криві епоксиамінних композицій, наповнених амінованим (АК) і немодифікованим (НК) кремнеземом у порівнянні з ненаповненою композицією. Для композицій наповнених немодифікованим і амінованим кремнеземом зростання ступеня наповнення веде до зменшення величини високоеластичної деформації і відповідного зростання величини рівноважного модуля високоеластичності E_{κ} . При вмісті отвердника 4,82 phr для композицій композиту з АК і НК при підвищенні вмісту наповнювача до 20-25% теплостійкість збільшується на 30 °C. Слід відмітити і збільшення температури склування наповнених композицій.

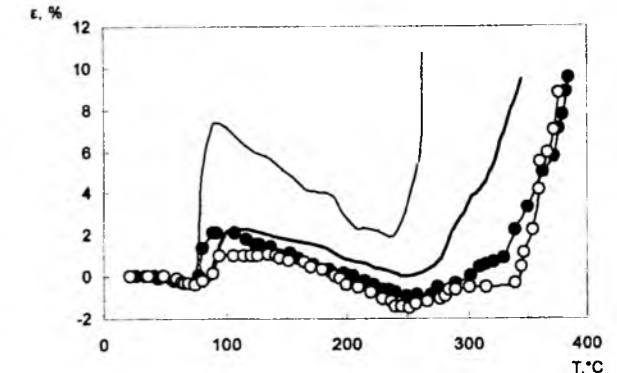


Рис.2 Термомеханічні криві епоксиамінних композицій з АК і НК:
○ - вміст АК -25 %, отвердника - 4,82phr;
● - вміст АК - 25%, отвердника - 3,85phr;
- вміст НК -20 %, отвердника - 4,82phr.

Таблиця 1

Термомеханічні характеристики епоксидних композицій

Вміст наповнювача, % мас.	Вміст отвердника, мас на 100 мас частин епоксидної смоли	T_c °C	T_d °C	E_{∞} МПа
Без наповнювача				
0	4,82	73	240	14,3
Немодифікований кремнезем (НК)				
10	4,82	85	265	21,0
20	4,82	85	295	42,8
Модифікований кремнезем (АК)				
10	4,82	85	300	36,5
10	3,85	87	320	30,3
25	4,82	75	330	46,4
25	3,85	87	340	98,5

Порівняно з ненаповненою композицією T_c систем з НК і АК зростає на 12-14 °C. Очевидно, це пояснюється фізичним структуруванням полімерної системи в присутності дисперсних наповнювачів, коли частинки наповнювача виступають в ролі вузлів додаткової сітки [9]. Кількісні значення термомеханічних параметрів наведені в табл. 1.

За даними [7], рекомендована кількість бензилдиметиламіну становить 4,82 мас на 100 мас епоксидної смоли. За нашими даними, зменшення кількості отвердника нижче цього значення веде до зміни термомеханічних характеристик одержаних композитів. Характер одержаних термомеханічних кривих помітно змінюється залежно від вмісту отвердника. Для всіх композитів зі зменшеним вмістом отвердника в присутності амінованого кремнезему (вміст АК 10% і 25%) слід відмітити збільшення жорсткості структури отвердненого полімеру. Це підтверджується збільшенням температури склування T_c і температури термомеханічної деструкції T_d . Очевидно, це пояснюється участю привитих аміногруп у формуванні тривимірної сітки і вказує на збільшення ступеня зшивання полімеру. Серед досліджених зразків кращими показниками володіє композит, наповнений модифікованим аеросилом у кількості 25 мас.% із зменшеним

вмістом отвердника (3,85) – порівняно з ненаповненим епоксидним полімером його модуль високоеластичності зростає майже в 7 разів, а теплостійкість збільшується на 100°C.

Слід відмітити також відмінності між використаними наповнювачами під час приготування високонаповнених композицій. Модифікований амінопропільними групами кремнезем, порівняно з немодифікованим, значно легше розподіляється в рідкій епоксидній смолі. Отже прищеплення аміногруп до поверхні кремнезему дозволяє помітно покращити його властивості як наповнювача для епоксидних полімерних матеріалів. Очевидно, прищеплені амінопропільні групи надають поверхні органофільних властивостей, що сприяє кращій сумісності наповнювача і полімеру[10].

Висновки

Таким чином, при зменшеному вмісті отвердника і наявності дисперсного наповнювача з привитими аміногрупами можна одержати високонаповнені епоксидні композиції з покращеними термомеханічними властивостями.

Література

1. Лебедев С.В., Шандрук М.І., Козак Н.В., Зінченко О.В., Нізельський Ю.М.// Полімерний журнал. - 2004.- Т.26, №1.- С.52-56.
2. Петько И.П., Батог А.Е., Зайцев Ю.С.// Полімерний журнал. - 1985.- Т.16, №4.- С.10-17.
3. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров.- М.: Химия, 1991.- 259с.
4. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие/ Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. - М.: Химия, 1981. -736 с.
5. Способ отверждения эпоксидных смол.: А.с. № 292489 (СССР)/ А.А. Чуйко, В.К. Савельев, В.А. Тертых, Е.А. Чуйко, С.А.Масловская, Т.Д. Воронкина, И.Е. Неймарк. - Опубл. в Б.И., 1971,

№29.

6. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам/ Пер. с англ. под ред. Н.В. Александрова. - М., Энергия, 1973.- 415 с.
7. Czub P., Boncza-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J. Chemia i technologia żywic epoksydowych. -Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2002. - 531 p.
8. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. К.: Наукова думка, 1967. - 232с.
9. Білогубка О.Р., Малахова І.В., Шийчук О.В.// Полімерний журнал. - 2005.- Т.27, №4.- С.268-271.
10. Малахова І.В., Тьортих В.А., Больбух Ю.М., Шийчук О.В.// Полімерний журнал. - 2007.- Т. 29, №2.- С.149-153.

Малахова І.В. – аспірант, завідувача лабораторіями кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

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

М. О. Тепленко

Структурування композиційних градієнтних покриттів з підвищеною зносо- та корозійною стійкістю при електроіскровому масопереносі кераміки системи Al-Ti(Zr)-N-B

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижанівського, 3, м. Київ, 03142, Україна*

Встановлені особливості структурування та фазових перетворень при електроіскровому масопереносі зазначених матеріалів обумовлені різною змочуваністю легуючих компонентів матеріалом підкладки і полягають у формуванні градієнтної по металу основи структури керамічних глобул на основі Al_2O_3 , які армують модифіковану міжглобульну поверхню на основі металевий стопу підкладки. Вивчено стійкість ЕІЛ-покриттів до високотемпературної та електролітичної корозії в 3% розчині NaCl. Уперше проведені системні дослідження особливостей трибологічної поведінки ЕІЛ-покриттів в умовах сухого тертя ковзанням у залежності від складу електрода, матеріалу підкладки, режимів тертя і частоти імпульсів струму іскрового розряду. Результати обговорені в рамках концепції формування вторинних структур у процесі трибооксидації. Встановлено, що розроблені ЕІЛ-покриття в умовах сухого тертя при підвищених навантажувально-швидкісних параметрах перевершують своїх найближчих аналогів, представлених ЕІЛ-покриттями на основі TiB_2 , TiN, ZrN, TiC з металевою зв'язкою (Mo, Fe, CrNi): коефіцієнт тертя знижується від 0,21-0,38 до 0,15-0,17, зношування – у 3-4 рази.

Ключові слова: покриття, композиційна кераміка, електроіскрове легування, трибологічні параметри, корозійна стійкість, фазовий склад і структура.

M.A. Teplenko

Structure-formation of composite gradient coatings with higher wear- and corrosion-resistance under electric-spark mass transfer of Al-Ti(Zr)-N-B ceramics

*The Institute for Problems in Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine,
3, Krzyzhanivsky Str., Kyiv, 03142, Ukraine*

The peculiarities of structure formation and phase transformations under electric-spark mass transfer of the materials pointed out were established at first. They were conditioned by different wetting of alloying components with substrate material. The ceramic Al_2O_3 -based globules with the gradient structure (on the base metal) are formed on the modified interglobule surface based on a substrate metallic alloy. The resistance of ESA-coatings to high-temperature and electrochemical corrosion in 3% solution of NaCl was studied. The systematic researches of the peculiarities of ESA-coatings tribological behaviour under dry friction depending on electrode composition, substrate material, friction regimes and impulses frequency of spark discharge were carried out at first. The results obtained were discussed in the frame of conception of secondary structures formation during tribooxidation. It was established that the ESA-coatings developed under dry friction at higher load-velocity parameters exceeded the nearest analogues such as ESA-coatings based on TiB_2 , TiN, ZrN, TiC with a metallic binder (Mo, Fe, CrNi): friction coefficient decreased from 0.21-0.38 till 0.15-0.17, wear intensity – by 3-4 times.

Keywords: coatings, composition ceramics, electric-spark alloying, tribological parameters, corrosion resistance.

Стаття постуила до редакції 4.03.2008; прийнята до друку 24.10.2008.

Вступ

Під сучасну пору у вітчизняній і світовій практиці дослідницький і комерційний інтерес спрямований на розробку зносостійких композиційних матеріалів і покриттів з них для роботи в екстремальних умовах експлуатації (підвищені навантажувально-швидкісні параметри, температура, агресивне середовище). У ряді актуальних напрямків розвитку зміцнювальних технологій метод електроіскрового легування (ЕІЛ) відрізняється низькою енергоємністю, екологічною чистотою, простотою технологічної операції, можливістю локального нанесення матеріалу без нагрівання всього зразка і застосовується переважно в дрібносерійному виробництві для зміцнення ріжучих кромки інструментів великих розмірів - деревообробних і гільйотинних ножів, агрегатів сільгоспмашин, штампного обладнання, а також різних вузлів тертя ковзання, що використовуються у машинобудуванні, у тому числі в умовах кавітації. Актуальним питанням матеріалознавчого аспекту ЕІЛ-покриттів є вибір матеріалу легуючого електрода з метою підвищення їх зносо- та корозійної стійкості. До початку досліджень в якості легуючих електродів застосовували матеріали системи "тугоплавка металева сполука – металева зв'язка", у якій зв'язка забезпечувала адгезійну взаємодію з основою і тугоплавкою фазою. У роботі уперше використане нове покоління електродних матеріалів на основі композиційної кераміки без металевої зв'язки систем $AlN-Ti(Zr)B_2$ і $AlN-TiN$ з різною змочуваністю компонентів металом основи. Враховуючи конвективне перемішування матеріалів електродів у мікріванні розплаву на оброблюваній поверхні, роль металевої зв'язки може виконувати металевий сплав підкладки за рахунок його масопереносу в покриття з утворенням градієнтної структури з контрольованою зміною концентрації металу по товщині шару, що досягається варіюванням технологічних параметрів ЕІЛ (вибір матеріалів, енергія і частота імпульсів струму). Максимальна концентрація металу на межі з основою забезпечить надійну адгезію і демпфуючі властивості у процесі навантаження, а її мінімальна концентрація на поверхні (практично до нуля) – досягнення максимальної твердості, зносо- та корозійної стійкості, властиві кераміці без металевої зв'язки. Вибір зазначених матеріалів, як об'єктів дослідження, обумовлений не тільки вимогою їх електропровідності в сполученні з високими фізико-механічними властивостями, але і можливістю утворення в матеріалі покриття безпосередньо у високотемпературних процесах його формування (у присутності кисню робочого середовища) і в умовах трибоокислення таких сполук, як β -тіаліт

(Al_2TiO_5) та муліт (Al_2SiO_5), що можуть відігравати роль твердого мастила при сухому терті ковзанням. Системне вивчення трибологічної поведінки ЕІЛ-покриттів відсутнє. Крім того, в узагальненій моделі ЕІЛ, запропонованій Б.Р. Лазаренко, Б.М. Золотих, А.Д. Верхотуровим, не розглядається можливість створення керамічних покриттів, що вимагає подальшого розвитку фізико-хімічних уявлень про формування легованого шару.

Метою роботи є створення керамічних покриттів з підвищеною зносо- та корозійною стійкістю на металевих сплавах за рахунок формування градієнтної структури шляхом встановлення закономірностей структурування, фазових перетворень і вивчення властивостей легованого шару при електроіскровому масопереносі електродних матеріалів нового покоління на основі AlN без металевої зв'язки.

I. Експериментальна частина

В роботі використано комплекс сучасних методів дослідження: X-променева дифрактометрія, електронна мікроскопія, металогія, мікро-X-променевиї аналіз, термогравіметрія. Дослідження тертя і зносу, вивчення потенціодинамічним методом електролітичної поведінки зразків. Для статистичної обробки результатів використовували метод Стьюдента.

У табл. 1 представлено склад порошків і умови їх спікання (електроди синтезовані у відділі 30 ППМ НАНУ). За даними мікро-X-променевого аналізу (МРСА) легуючі електроди мали тонкодисперсну структуру з рівномірним розподілом фаз.

ЕІЛ здійснювали на установці "Елітрон-21" у режимі: струм короткого замикання 0,9 А, частота імпульсів струму 1200 і 1600 Гц, енергія в імпульсі 0,08 Дж, питомий час обробки 1-8 хв./ cm^2 . Для газопорошкового лазерного наплавлення використовували CO_2 -лазер ВО "Більшовик" потужністю 3 кВт із Гауссовим розподілом потужності в плямі нагрівання. Щільність потужності складала 25 кВт/ cm^2 , швидкість переміщення променя лазера – 0,5 м/хв. Магнетронні покриття наносили на підкладки оксиду алюмінію Al_2O_3 (110) й арсеніду галію GaAs (100) методом радіочастотного магнетронного розпилення в середовищі очищеного Ag на установці Держпідприємства "Оріон".

Для аналізу складу і структури робочих поверхонь застосовували металогічний, X-порміневофазовий (РФА), МРСА аналізи, просвічуючу і скануючу електронну мікроскопію (ПЕМ і СЕМ) з використанням приладів ПМТ-3,

ДРОН-3М (у CuK_α -випромінюванні), Camebax SX-50, ПЕМ-У і СЕМ фірми "Трасор" із приставкою для МРСА. Електролітична поведінка легованих зразків досліджувалась за температури 22°C в 3%-розчині NaCl потенціодинамічним методом при використанні потенціостата П5848. Стійкість зразків до високотемпературного окиснення досліджували методом безупинного зважування з автоматичною реєстрацією зміни маси на стенді тривалих корозійних досліджень (до 500 год.) Інституту матеріалів для енергосистем (м. Юлих, Німеччина) та вивчали термогравіметричним методом на приладі Q-1500 у неізотермічному режимі. Мікромеханічні характеристики зміцненого шару визначали методом мікродавлення (кінетичної мікротвердості) та оцінювали за показником пластичності – відновленої мікротвердості H_v . Вивчення адгезії металевих сплавів до

композиційної кераміки проводили за відомим методом "лежачої" краплі з наступним аналізом складу зони взаємодії. Трибологічні характеристики (момент тертя f і інтенсивність зношування I , мкм/км) досліджували на машині тертя МТ-68 ІПМ НАНУ за схемою вал-вкладка при коефіцієнті взаємного перекриття, малому у режимі сухого тертя в контакт з термообробленою крицею 65Г (HRC 58...62) у діапазоні швидкостей ковзання 5-15 м/с і питомих навантажень 2-2,56 МПа. Кінетику масопереносу при ЕІЛ вивчали гравіметричним методом з точністю 10^{-4} м, вимірюючи питомий (Δk) та сумарний ($\sum \Delta k$) приріст ваги катода і питому (Δa) та сумарну ерозію ($\sum \Delta a$) анода через щохвилину обробку 1 см^2 поверхні.

Таблиця 1

Склад композиційних порошків, матеріалів електродів і режими їх одержання

Склад вихідних порошків, мас.%	Фазовий склад електродів за даними РФА	Середній розмір зерен, мкм	Температура гарячого пресування, $^\circ\text{C}$	Час спікання, хв.
50AlN+50TiB ₂	AlN, TiB ₂	1-3	1860-1880	25-45
50Al+45Zr ₂ +5ZrSi ₂	Al, Zr ₂ , твердий розчин ZrSi ₂ у Zr ₂	1-3	1820-1860	25-45
75TiN+25AlN	AlN, TiN	<2	1850	25-45
50TiN+50AlN		<2	1820-1850	25-45
25TiN+75AlN		<2	1780-1820	25-45

II. Результати та обговорення

Досліджено склад, структуру і трибологічні властивості ЕІЛ-покриттів, отриманих із використанням композиційної кераміки AlN-TiB₂ (1:1). Проведено якісний термодинамічний аналіз хімічних процесів при ЕІЛ Ni-Cr сплаву матеріалом AlN-TiB₂ (1:1) до температур 1800 К з використанням програми АСТРА, який в цілому узгоджується з результатами РФА. Результати аналізу складу парогазової фази привели до висновку, що фазові перетворення протікають не в плазмовому струмені, а переважно на робочій поверхні електродів.

Вивчено мікроструктуру ЕІЛ-покриттів на жароміцному нікелевому сплаві ЭП-202 та сталі 45. Участь рідкої фази призводить в обох випадках до утворення на поверхні глобул майже сферичної форми розміром до декількох десятків мкм (рис. 1). Глобули представляють ділянки тонкодисперсного спеченого шару часток із продуктів електроерозії електрода, що займає ~35% площі поверхні. Розмір часток у глобулі $\leq 1-2$ мкм. Відповідно до даних РФА та МРСА, у

процесі ЕІЛ Ni-Cr ступу і криці 45 матеріалом AlN-TiB₂ нітрид алюмінію частково окиснюється з утворенням Al₂O₃, який локалізується переважно в глобулах (рис.1). Диборид титану здебільшого розподілений на міжглобульній поверхні в диспергованому стані. Причиною такого розходження в розподілі AlN і TiB₂ на поверхні може бути низький контактний кут змочування диборида титану металами Fe і Ni ($\theta=39^\circ$ і 24° , відповідно) і відсутність змочування ними AlN. Це зумовлює значно інтенсивніший конвективний масопереніс TiB₂ у розтоп, при якому процес його окиснювання на поверхні не встигає завершитися, на відміну від AlN. Розподіл елементів у структурних складових спеченого шару глобули відрізняється від такого матеріалу електрода високим вмістом кисню і накладенням концентраційних максимумів Ti, Al і O за рахунок міжфазної взаємодії і високотемпературного окиснення в процесі ЕІЛ (рис. 2).

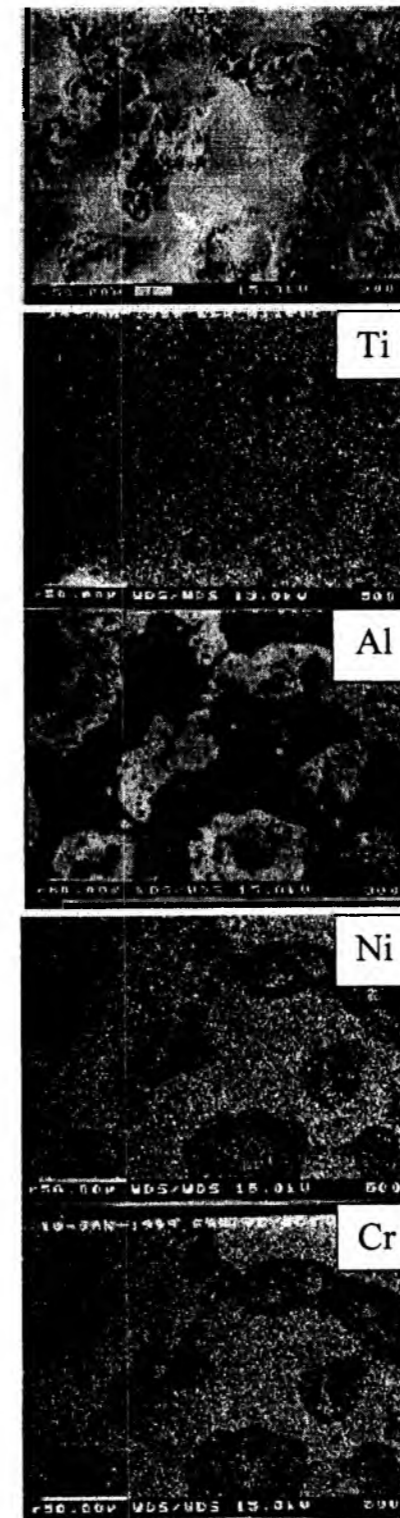


Рис.1. Мікроструктура ЕІЛ-покриття на нікелевому сплаві у вторинних електронах (а) та у Х-промінєвому випромінненні: Ti (б), Al (в), Ni (г), Cr (д) (електрод- AlN-TiB₂).

Це підтверджує участь кисню у формуванні покриття та вказує на можливість існування обмежених твердих розчинів Al₂O₃-TiO₂ та β -тіталіту Al₂TiO₅. При цьому кисень у легованому

шарі знаходиться переважно у складі глобули. Масоперенос матеріалу підкладки в глобули з утворенням у них Ni-Cr (рис. 2в) та Fe-Ti - стопів при ЕІЛ сплаву ЭП202 і криці 45, відповідно, свідчить про те, що, при відсутності металевої зв'язки в матеріалі електрода, її роль може відіграти метал підкладки за рахунок його масопереносу в глобулу в результаті мікрометалургійних процесів у мікріванні розтопу. Для порівняння вивчена структура покриттів, одержаних при лазерній газопорошкової наплавці матеріалу AlN-Ti₂ на поверхню криці 40Х в середовищі Ar. Встановлено, що формування легованого шару товщиною до 1 мм, армованого твердофазними вкоріненнями майже сферичної форми у вигляді глобул розміром до декількох десятків мкм. Спільність у структурі електроіскрових і лазерних покриттів, що виявляється у виникненні глобул з тонкодисперсного спеченого композиту, пояснюється участю рідкої фази у формуванні покриттів і мікропроцесами спікання в умовах термомеханічного впливу концентрованих потоків енергії.

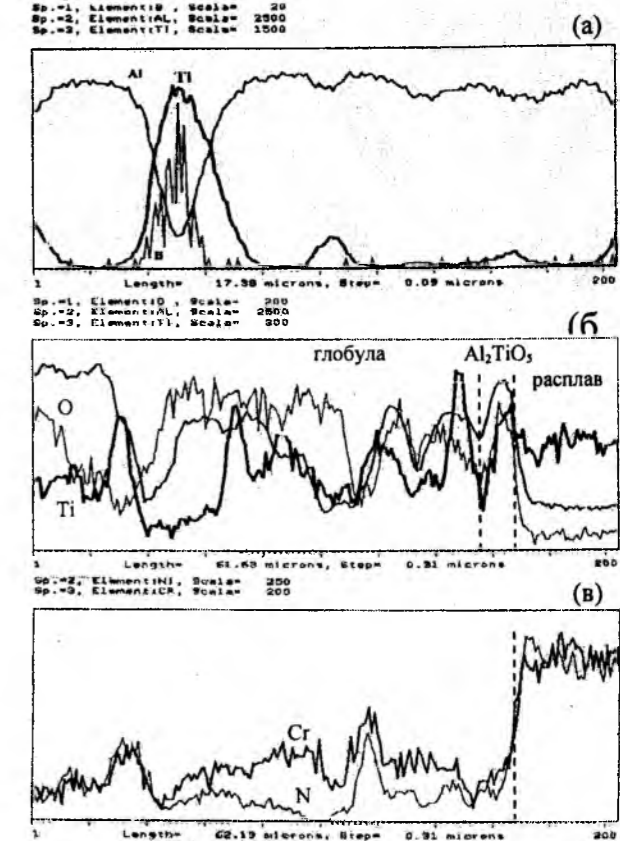


Рис.2. Розподіл елементів на поверхні вихідного електрода AlN-TiB₂ (а) і ЕІЛ-покриття (б, в) на Ni-Cr сплаві.

За даними МРСА, розподіл елементів у глобулі лазерного покриття, а також її мікротвердість практично збігаються з такими вихідного електрода через відсутність окиснення.

Показано, що ЕІЛ конструкційних ступів (криці P18, 45, стоп WC-6%Co) матеріалом AlN-TiB_2 приводить до істотного підвищення рівня їх трибологічних характеристик в умовах сухого тертя, що наближається до такого керамічного електроду: значення коефіцієнта тертя $f \pm 0,02$ і інтенсивності зношування $I \pm 0,5$ мкм/км становлять для електроду, відповідно, 0,24 і 7, для криці 45 з покриттям – 0,15 і 13,1 (у режимі тертя $v=14$ м/с і $P=2$ МПа). У рамках концепції утворення вторинних структур у процесі трибоокиснення цей результат пояснюється формуванням екрануючих вторинних плівок, які містять тверді розчини $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, що адгезійно міцно зв'язані з матеріалом електроду/покриття і практично не взаємодіють зі контр тілом із криці. Тверді розчини оксидів утворюються безпосередньо в процесі ЕІЛ (переважно в глобулах) та відіграють роль твердого мастила в умовах тертя ковзання. Найбільший ефект у зниженні величини коефіцієнта тертя та зносу отримано при ЕІЛ криці 45, що особливо важливо для проблеми заміни складнолегованих криць більш дешевими. Наявність в усіх випадках ефекту зменшення коефіцієнта тертя з ростом швидкості ковзання (при незначному підвищенні зношування) підтверджує утворення вторинних плівок. Показано, що введення металевої зв'язки на основі Ni-Cr у матеріал електроду AlN-TiB_2 приводить, при великих швидкостях ковзання, до зниження величини коефіцієнта тертя електроду на 60%, тоді як цей коефіцієнт покриття при ЕІЛ електродами зі зв'язкою і без неї практично однаковий. Це служить додатковим підтвердженням участі металевого сплаву підкладки у формуванні вторинних плівок у процесі трибоокиснення. Проведено зіставлення зносостійкості розробленого покриття AlN-TiB_2 з аналогом $\text{TiB}_2\text{-FeCr}$. Покриття-аналог при підвищених швидкостях ковзання (≥ 10 м/с) зазнає катастрофічного зносу і є практично неприцездатним.

Досліджено ЕІЛ титанового ступу і криць (45, 40X) композиційним матеріалом $\text{AlN-ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$, вивчена кінетика масопереносу, склад, структура, трибологічні, корозійні властивості покриттів і запропонована модель формування керамічного покриття.

Отримано дані по змочуванню криці 45 електродного матеріалу $\text{AlN-ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$. Показано наявність інтенсивної адгезійної взаємодії заліза з дисиліцидом цирконію, що знаходиться в складі твердого розчину $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$, яка підтверджує конвективний масоперенос переважно боридної компоненти в розтоп при ЕІЛ. Розподіл первнів у поперечному розрізі глобули на сплаві ВТ6 (рис. 3) свідчить, що Ti знаходиться у внутрішньому шарі, який примикає до підкладки, тоді як зовнішній шар являє собою кераміку на основі

Al_2O_3 і твердого розчину $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$. Градієнтна структура глобули підтверджується зменшенням мікротвердості по глибині керамічного шару від 22 ГПа до ~ 5 ГПа в напрямку до основи. Аналіз спектрів МРСА поверхні глобули і її поперечного розрізу вказує на можливість існування твердих розчинів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і відповідних сполук муліту, β -тіаліту й алюмінату заліза.

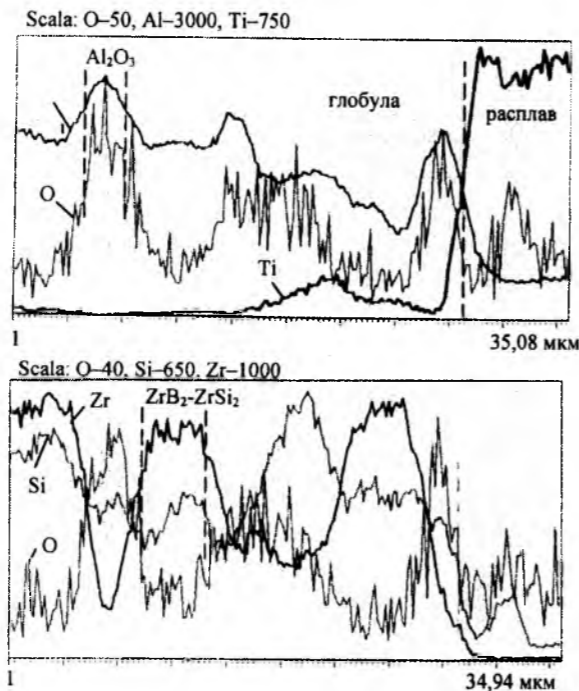


Рис.3. Розподіл первнів у поперечному розрізі глобули при ЕІЛ сплаву ВТ6 матеріалом $\text{AlN-ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$.

На основі результатів досліджень (розділи 3 і 4) запропонована модель формування керамічного ЕІЛ-покриття (рис. 4). Найбільш активна фізико-хімічна взаємодія має місце в мікророзтопу. Тому, ведуча роль у формуванні покриття належить змочуванню продуктів електроерозії електроду матеріалом підкладки. Боридна компонента Ti(Zr)B_2 , адгезійно-активно взаємодіючи з металом основи, захоплюється конвективними потоками, не встигаючи цілком окиснитися, і в основному модифікує поверхню металевого ступу. За формування керамічної глобули відповідальний нітридна компонента AlN , що не змочується матеріалом підкладки, тому слабо втягується у конвективні потоки розплаву, проходячи стадію часткового окиснення. Таким чином, ЕІЛ-покриття має дискретну структуру, у якій глобули тонкодисперсної кераміки на основі Al_2O_3 із градієнтною структурою армують поверхню, модифіковану переважно боридною компонентою.

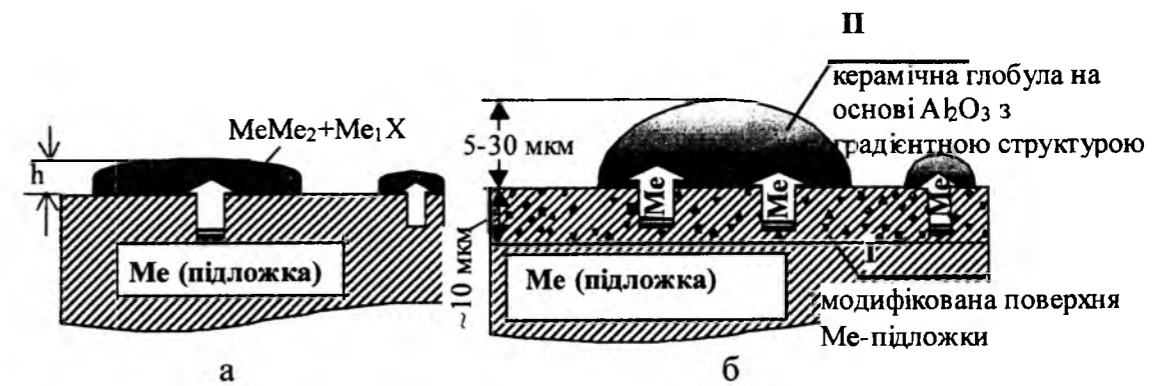


Рис. 4. Схема структури легованого шару: а–традиційний підхід (Me , Me_2 – метал основи та зв'язки; Me_1 – перехідний метал, X – C, B, N), б–запропонована модель.

Показано вплив матеріалу підкладки на параметри масопереносу і трибологічні характеристики ЕІЛ-покриттів. Коефіцієнт масопереносу (К) і суцільність покриттів (С) зростають, а тертя і зношування зменшуються (рис. 5) у ряді підкладок криця 45-криця 40X-стоп ВТ6, що пояснюється збільшенням у цьому напрямку змочуваності металевого стопом підкладки легуючого композита. Трибологічна поведінка покриттів пояснюється з погляду екрануючих вторинних плівок твердих розчинів оксидів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, що утворюються в процесі як формування покриття, так і трибоокиснення. На прикладі ЕІЛ криці 45 та композиційного електролітичного покриття КЕП (Ni-B)/криця 45 уперше показана можливість підвищення зносостійкості поверхні шляхом шарового ЕІЛ з використанням на одному з етапів ЕІЛ інтерметаліду TiAl, відповідального за утворення на поверхні твердих розчинів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. При шаровому ЕІЛ у поперечному шарі КЕП (Ni-B) формується градієнтна структура, у якій основу зовнішнього шару (товщиною $h \approx 10$ мкм) складають, очевидно, борид/оксид цирконію

і циркон з домішкою TiAl, внутрішній шар ($h \approx 7\text{-}10$ мкм) представляє суміш фаз TiAl і Ni (рис.6). Туготопкі фази обумовлюють високу твердість поверхні ≈ 22 ГПа, а інтерметалід TiAl приводить до утворення в процесі трибоокиснення β -тіаліту, що пояснює підвищення зносостійкості. Мікротвердість по глибині перехідної зони монотонно знижується, забезпечуючи адгезійну міцність легованого шару.

Встановлено механізми підвищення стійкості криці 40X до високотемпературної корозії на повітрі за 700°C та анодного окиснення в 3% – розчині NaCl при ЕІЛ. На підставі кількісного МРСА, металографічного і електронно-мікроскопічного вивчення поверхні до і після окиснення показано, що головним фактором, який сповільнює корозійний процес, є утворення в циліндрі на міжглобульній поверхні твердого розчину $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Для вихідної криці 40X відшарування циліндрі спостерігається через 100 год. відпаду при 600°C , тоді як зразок з покриттям за цієї температури має значно менший приріст маси без ознак відшарування (рис.7).

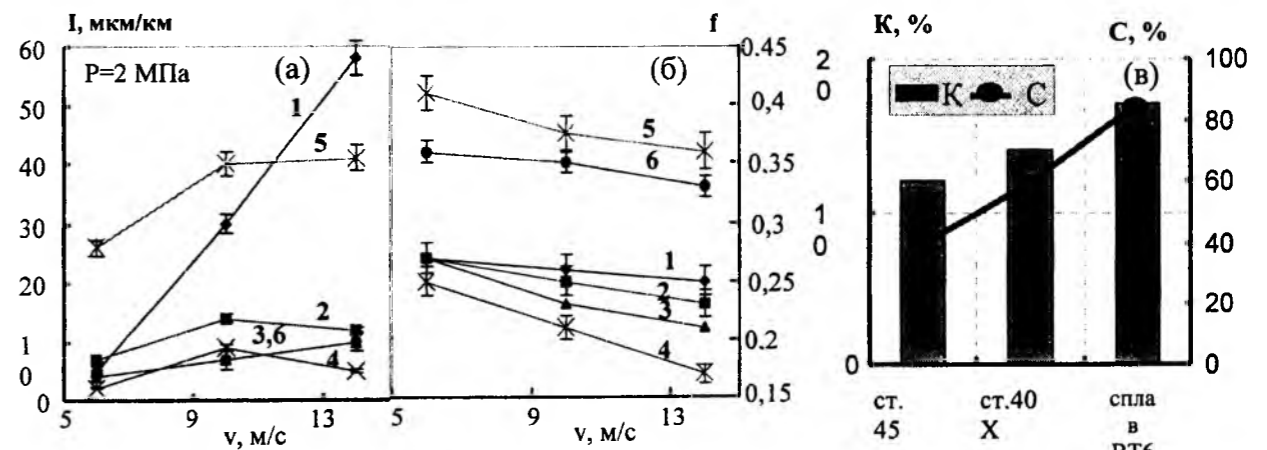


Рис. 5. Вплив матеріалу підкладки на параметри тертя (а, б) та масопереносу (в) при ЕІЛ матеріалом $\text{AlN-ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$: 1–криця 45; 2–криця 40X; 3–стоп ВТ6; 4–стоп ВТ6 ($P=2,56$ МПа); 5–стоп ВТ6 (без покриття); 6–електрод

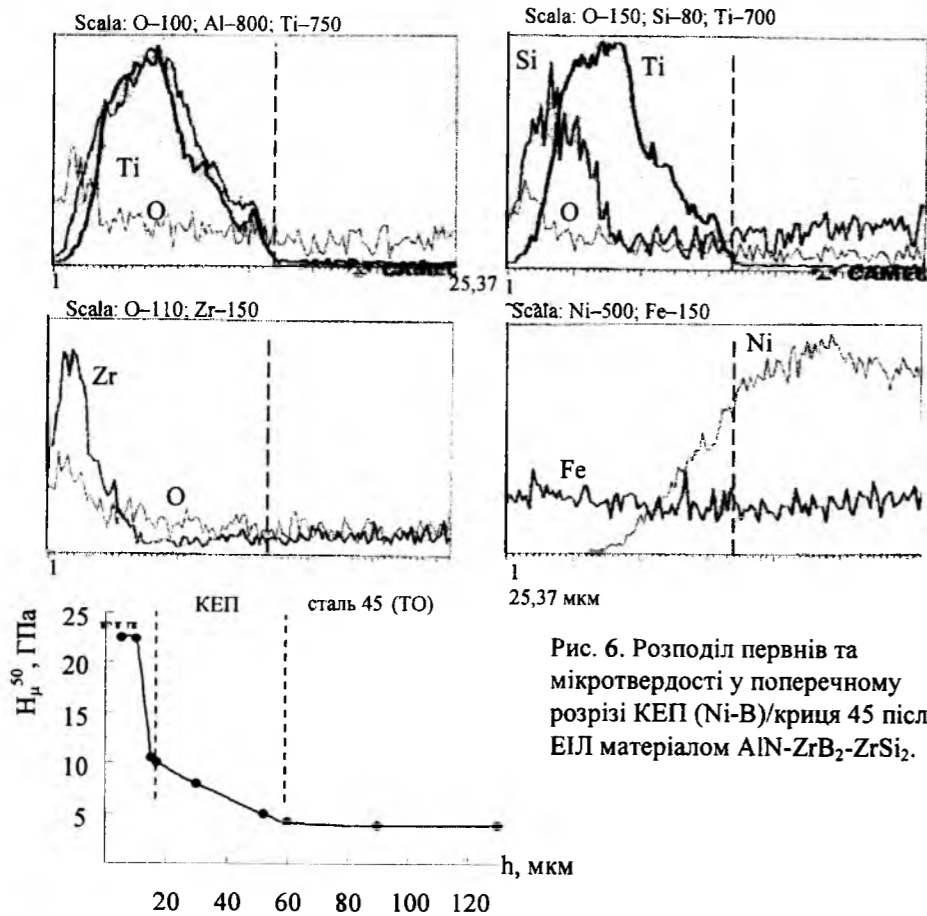


Рис. 6. Розподіл первнів та мікротвердості у поперечному розрізі КЕП (Ni-B)/криця 45 після ЕІЛ матеріалом AlN-ZrB₂-ZrSi₂.

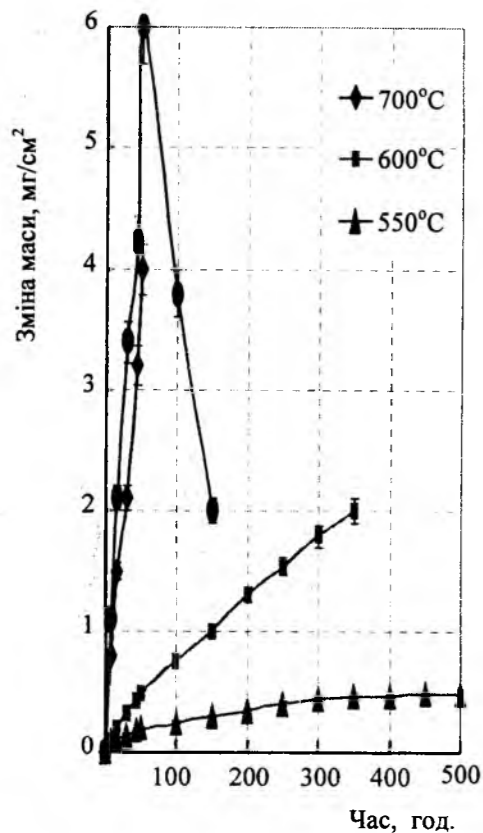


Рис.7. Ізотерми окиснення криці 40Х (•) при $T_{від}=600^{\circ}\text{C}$ та зразків з ЕІЛ-покриттям.

Встановлені закономірності масопереносу, склад, структура, трибологічні і корозійні властивості ЕІЛ-покриттів систем Ti-Al і TiN-AlN з різним співвідношенням компонентів (на крицях і стоп ВТ6), а також вплив на ці параметри частоти імпульсів струму.

Залежності коефіцієнта масопереносу K від співвідношення компонентів у матеріалі електрода і від матеріалу підкладки узгоджені з результатами РФА і МРСА з погляду змочуваності металевим стоп підкладки легуючих компонентів. При ЕІЛ стоп ВТ6 композиціями TiN-AlN максимальна величина K відповідає складу з найбільшим вмістом TiN унаслідок його високої змочуваності титаном. Основою покриття на криці 45 є фаза FeAl_2O_4 . У цьому випадку максимальній величині K відповідає склад електрода з найбільшим вмістом AlN, відповідального за утворення в покритті алюмінату заліза.

Встановлено, що структурою керамічного покриття і його властивостями можна керувати зміною такого параметра термомеханічного впливу іскрового розряду як частота імпульсів струму ν . На прикладі ЕІЛ криці 40Х матеріалами системи Ti-Al-N показано (табл.2), що навіть у вузькому діапазоні частот $\nu=1200-1600$ Гц із ростом ν поверхня збагачується інтерметалідними фазами на основі Fe з одночасним зменшенням коефіцієнта масопереносу, шорсткості поверхні і

розміру зерна. Тенденція зниження мікромеханічних характеристик покриття може бути пов'язана із збільшенням як співвідношення Ti/Al у покритті за рахунок селективності електроерозії, так і вмісту Fe унаслідок його масопереносу з основи.

У "нітридному" та "інтерметалідному" покриттях із ростом вмісту Al-вмісної фази в матеріалі електрода збільшується коефіцієнт масопереносу, а також кількість зносостійкої фази Al_2O_3 і твердих розчинів на її основі. Це приводить до зниження зносу в "нітридних" покриттях, тоді як у "інтерметалідних" превалює негативний вплив адгезійноактивного Al, відповідального за збільшення зносу в цьому ж напрямку (рис. 8). Найкращими трибологічними параметрами відзначаються електродні матеріали TiN-AlN через відсутність на їх поверхні адгезійно-активних ділянок металевого сплаву, як це має місце в ЕІЛ-покриттях і електродах-інтерметалідах Ti-Al.

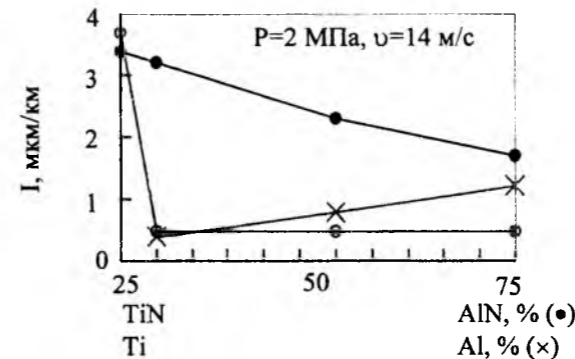


Рис.8. Концентраційні залежності зносу ЕІЛ-покриттів на сталі 45 (•, ×) та електрода TiN-AlN (o) від вмісту AlN і Al у матеріалі електродів

Головною причиною близькості трибологічних параметрів "нітридного" та "інтерметалідного" покриттів при різних значеннях ν , є їх близький фазовий склад (табл. 2), що визначає склад вторинних шарів, що формуються на поверхні в процесі трибоокиснення. Наявність у складі обох покриттів інтерметалідів та алюмінату заліза, а також існування на їх поверхні твердих розчинів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 9) дає підставу припустити, що вторинні плівки для обох покриттів при великих навантажувально-швидкісних параметрах будуть близькі за складом. Цікавими є подальші дослідження в більш широкому діапазоні зміни ν , метою яких є встановлення можливості використання частотного фактору, як інструменту, що контролює властивості ЕІЛ-покриттів.

В табл. 2 дані практичні рекомендації із застосування розроблених покриттів.

Показана можливість підвищення в 7,5 разів

величини відносного рівномірного подовження $E_{од}$ (при температурі 1150°C) молібденового стоп ЦМ-10, який використовується для обшивання вузлів апаратів аерокосмічної техніки. Ефект досягається при пошаровому ЕІЛ із застосуванням нових електродів на основі AlN та дисилциду MoSi_2 (на другому етапі ЕІЛ). Причиною є утворення боридів і боросилцидів MeB_2 , $(\text{Me}, \text{Mo})\text{B}_2$, $(\text{Me}, \text{Si})\text{B}_2$ (Me – Ti, Zr) у глобулах легovanого шару, що мають градієнтну структуру і твердість ~ 26 ГПа.

Показана можливість використання ЕІЛ-покриттів в умовах вакууму. Утворення твердих розчинів оксидів як в об'ємі, так і на поверхні покриттів у процесі їхнього формування важливо з трибологічної точки зору для експлуатації в умовах, де відсутнє трибоокиснення.

Представлені результати випробувань мікромеханічних властивостей магнетронних покриттів, одержуваних розпиленням мішеней $\text{AlN}+50\text{TiCrB}_2$, що були проведені разом з Державним підприємством НДІ "Оріон". На основі вивчення мікроструктури, складу, твердості і тріщиностійкості магнетронних покриттів на сапфірі й арсеніді галію і впливу на них відпалу на повітрі до 1000°C було показано, що покриття є ультрадисперсними, надтвердими ($H_{\mu}=30$ ГПа), термостабільними до температур $\leq 900^{\circ}\text{C}$, мають досить високий коефіцієнт тріщиностійкості ($K_{I3}=3,3-4,7$ МН/м^{3/2}) і можуть бути рекомендовані для зміцнення ріжучого інструменту.

На заводі 410 ГА пройшли випробування детонаційні покриття на сталі 30ХГСНА, отримані з використанням композиційного порошку AlN-TiB_2 (1:1). Показано можливість підвищення зносостійкості криці вдвічі в порівнянні з покриттям WC-15%Co. На заводі "Херсонські комбайни" випробувано токарні різці з твердого стопу ВК8-К30 з ЕІЛ-покриттями з матеріалу AlN-TiB_2 . Ресурс роботи різців збільшується на 20%.

На підставі вищих результатів досліджень розроблені покриття можуть бути рекомендовані для нанесення на деталі із криці 40Х для підвищення їх службових характеристик.

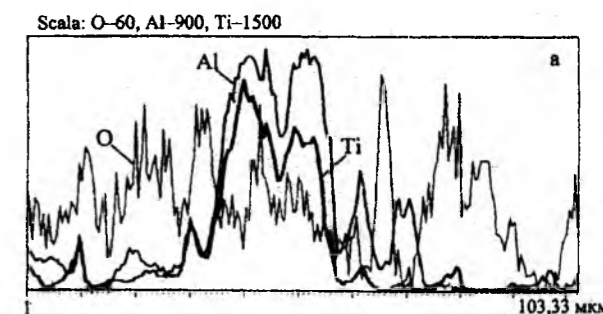


Рис. 9. Розподіл первнів на поверхні глобули при ЕІЛ криці 45 інтерметалідом TiAl ($\nu=1200$ Гц).

Таблиця 2

Вплив частоти імпульсів струму ν на властивості ЕІЛ-покриттів на криці 40X

Властивості	ν , Гц	Матеріал електрода	
		TiN+50AlN	TiAl
Основні фази в покритті	1200	TiN, Al ₃ Fe, FeAl ₂ O ₄	Al ₃ Fe, FeAl ₂ O ₄ , TiO _x
	1600	TiN, FeTi, AlTi, FeAl ₂ O ₄ , Fe ₃ Al	Fe ₃ Al, Al ₂ O ₃ •Fe ₂ O ₃ , Ti _{2-x}
Ерозія електроду $\Sigma \Delta a \cdot 10^{-4}$, см ³ $\pm 1,5 \cdot 10^{-4}$	1200	11,2	5,3
	1600	15,0	11,5
Коефіцієнт масопереносу $K = \Delta k / \Delta a$, $\pm 0,05$	1200	0,36	0,36
	1600	0,23	0,26
Відношення Ti/Al у покритті (за даними МРСА)	1200	0,4	0,7
	1600	1	1
Шорсткість R _z , мкм	1200	15-30	6
	1600	10-20	5
Розмір зерна r , мкм	1200	0,4-0,8	0,12
	1600	-	0,03
Модуль Юнга E, МПа ± 45	1200	-	445,7
	1600	-	409,1
Мікротвердість H _{μ} , ГПа $\pm 0,5$	1200	-	10,51
	1600	-	9,67
Коефіцієнт тертя f ($\pm 0,02$) і інтенсивність зношування I, мкм/км ($\pm 0,5$)	1200	$f=0,24/0,14^*$ $I=8,3/5,6^*$	$f=0,29/0,17^*$ $I=6,1/>300^*$
	1600	$f=0,26$ $I=5,4$	$f=0,28$ $I=5,9$

* - для електрода

Висновки

- Уперше створені керамічні покриття на металевих сплавах з підвищеною зносо- та корозійною стійкістю за рахунок формування градієнтної структури при електроіскровому масопереносі електродних матеріалів нового покоління на основі AlN без металеві зв'язки.
- Розроблено склад композиційних електродних матеріалів системи AlN-Ti(Zr)B₂ і встановлені особливості структуроутворення, фазових перетворень при електроіскровому масопереносі цих матеріалів на металеві сплави, обумовлені різною змочуваністю легуючих компонентів матеріалом підкладки, які полягають у формуванні градієнтної структури керамічних глобул на основі Al₂O₃ (за рахунок цілеспрямованого зменшення концентрації металу підкладки до поверхні глобули) і міжглобульного модифікованого шару на основі металевий сплаву підкладки.
- На підставі комплексу досліджень структури і фазового складу (металографія, РФА, МРСА, методи ПЕМ і СЕМ) уперше встановлені наступні особливості формування ЕІЛ-покриття:
 - 1) відмінність фазового складу і структури покриття легуючого матеріалу електроду, зумовлена високотемпературним окисненням компонентів у процесі нанесення, утворенням

багаторівневої дискретної структури за рахунок різної змочуваності продуктів електроерозії електрода металевим стопом підкладки;

2) формування градієнтної структури спеченого шару глобул, що полягає в масопереносі металевий стопу підкладки в глобулу з цілеспрямованим зменшенням концентрації металу від межі розділу до поверхні покриття;

3) утворення в спеченому шарі глобули безпосередньо в процесі формування покриття твердих розчинів Al₂O₃-TiO₂, Al₂O₃-SiO₂, Fe₂O₃-Al₂O₃ і відповідних корозійностійких сполук (β -тіталіту, муліту, алюмінату заліза), що можуть відігравати роль твердого мастила, роблячи позитивний вплив на трибологічні параметри при сухому терті, а також на стійкість до високотемпературного окиснення;

4) формування у міжглобульному просторі модифікованого шару матеріалу підкладки, що полягає в захопленні конвективними потоками розтопу компоненти продуктів електроерозії електрода, яка адгезійно-активно взаємодіє з матеріалом підкладки не встигаючи повністю окиснитися;

5) вплив матеріалу підкладки на рівень дискретності керамічних покриттів: у ряді підкладок криця 45 – криця 40X – стоп ВТ6 суцільність покриття збільшується;

6) подібність у структурі ЕІЛ- і лазерних покриттів, що виявляється у формуванні глобул тонкодисперсного спеченого матеріалу за рахунок участі рідкої фази та мікропроцесів спікання при впливі концентрованого потоку енергії.

4. Встановлено закономірності високотемпературного окиснення й електролітичної корозії в 3% розчині NaCl дискретних керамічних композиційних покриттів на криця 40X, які полягають у тім, що корозія визначається міжглобульною поверхнею за рахунок утворення в складі її циндрі твердих розчинів Fe₂O₃-Al₂O₃-Cr₂O₃.

5. На основі трибологічних випробувань на машині тертя МТ-68 розроблених керамічних покриттів на сталях і титановому сплаві ВТ6 в умовах сухого тертя на повітрі при швидкостях ковзання 5-16 м/с і навантаженнях 2-3 МПа в парі з загартованою крицею 65Г (HRC 58...62) встановлено наступні особливості трибологічної поведінки покриттів:

1) для всіх досліджених покриттів коефіцієнт тертя зменшується із зростанням швидкості ковзання і збільшенням навантаження, що свідчить про ефективне формування вторинних структур у процесі трибоокиснення;

2) трибологічні параметри покриттів залежать від матеріалу підкладки. Інтенсивність зношування покриття AlN-ZrB₂-ZrSi₂ на стопі ВТ6 у 6 разів менша, ніж на криці 45, яка корелює із зростанням змочуваності металевий стопом підкладки і відповідно – суцільності покриттів;

3) встановлено вплив такого технологічного параметру нанесення покриттів, як частота імпульсів струму, і показано, що у діапазоні $\nu=1200-1600$ Гц спостерігається зниження інтенсивності зношування покриттів на величину $\leq 35\%$ і мікромеханічних характеристик з ростом ν при одночасному зменшенні коефіцієнту масопереносу, шорсткості і розміру зерна в покритті, що дозволяє розглядати величину ν як інструмент для регулювання властивостями покриттів;

4) пошарове ЕІЛ з використанням електродів TiAl та AlN-ZrB₂-ZrSi₂ зменшує інтенсивність зношування ЕІЛ-покриттів на криці 45 у 6 разів і на КЕП(Ni-B)/ст. 45 - удвічі, що в рамках концепції утворення вторинних структур у процесі трибоокиснення пояснюється

формуванням у зоні трибоконтакту вторинних плівок обмежених твердих розчинів Al₂O₃-TiO₂.

6. Уперше на базі технології одностадійного ЕІЛ з використанням керамічних електродних матеріалів нового покоління без металеві зв'язки систем AlN-TiB₂, AlN-ZrB₂-ZrSi₂, AlN-TiN отримані композиційні градієнтні керамічні покриття, що володіють ефективним поєднанням високої твердості, зносо- і корозійної стійкості в жорстких умовах експлуатації. В умовах сухого тертя при підвищених навантажувально-швидкісних параметрах розроблені покриття перевершують за рівнем трибологічних параметрів своїх найближчих аналогів, представлених ЕІЛ-покриттями на основі TiB₂, TiN, ZrN, TiC з металеві зв'язкою (Mo, Fe, CrNi). Інтенсивність зношування (I) і коефіцієнт тертя (f) розроблених покриттів складають 8-13 мкм/км і 0,15-0,17, відповідно, тоді як для зазначених аналогів ці величини рівні 25-54 мкм/км і 0,21-0,38 при невеликих швидкостях ковзання, а при підвищених швидкостях ($\nu \geq 10$ м/с) вони непрацездатні. Більш висока зносостійкість розроблених покриттів у порівнянні з покриттями-аналогом зумовлена формуванням у першому випадку градієнтної структури матеріалу глобули, у зовнішньому шарі якої концентрація металевий сплаву підкладки мінімальна чи дорівнює нулю.

Дано практичні рекомендації із застосування розроблених покриттів: для електроіскрового зміцнення деталей із криці 40X (вали автомобілів, елементи вальниць, зубчасті колеса) і твердосплавних пластин, зокрема, для деревообробного інструменту; у парах тертя ковзання "ЕІЛ-покриття/криця" для роботи у вакуумі; для підвищення до 7 разів величини відносного однорідного подовження у вакуумі при температурі 1150°C сплаву молібдену ЦМ-10 (при пошаровому ЕІЛ), що використовується для обшивання вузлів апаратів аерокосмічної техніки;

Електродні матеріали на основі AlN можуть бути використані також як у вигляді мішеней для одержання магнетронних покриттів високої твердості (30 ГПа) і термостійкості (до 900°C), так і порошоків для нанесення зносостійких детонаційних покриттів.

Література

1. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Тепленко М.А., Подольский В.И. Защитные покрытия на жаропрочных никелевых сплавах (обзор)// Порошковая металлургия. – 2000. – № 9/10. – С. 12-27.
2. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Каташинский В.П., Тепленко М.А. Формирование, структура и свойства покрытий на основе TiB₂-AlN, полученных электроискровым и лазерным методами// Порошковая металлургия. – 2000. – № 11/12. – С. 39-46.
3. Подчерняева И.А., Лавренко В.А., Тепленко М.А., Швец В.А., Фролов А.А. Формирование коррозионностойкого слоя на низколегированной стали при светотермической обработке

композиционным материалом на основе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Порошковая металлургия. – 2001. - №1/2. - С. 58-64.

4. Тепленко М.А. Массоперенос при электроискровом легировании (ЭИЛ) конструкционных сплавов композитом AlN-ZrB_2 // Электрические контакты и электроды. Сб. науч. трудов. – Киев: ИПМ НАНУ. – 2001. - С. 137-143.
5. Panasyuk A.D., Podchernyaeva I.A., Andrievsky R.A., Teplenko M.A., Katashinsky V.P., Timofeeva I.I. Structure and properties of electric-spark, laser and magnetron coatings using $\text{AlN-TiB}_2/\text{ZrB}_2$ composite materials// Functional materials. - v.8.-1.-2001. - P. 129-134.
6. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Лавренко В.А., Андриевский Р.А., Тепленко М.А. Структура и свойства композиционных электроискровых, лазерных и магнетронных покрытий из материала AlN-TiB_2 // Порошковая металлургия.–2001. - №9/10. - С. 69-78.
7. Panasyuk A.D., Podchernyaeva I.A., Andrievsky R.A., Teplenko M.A., Kalinnikov G.V., Isaeva L.P. Formation of fine-dispersion structures by electric-spark, laser and magnetron coating with $\text{AlN-TiB}_2/\text{ZrB}_2$ composite materials// Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology. – 2001. - P. 111-118.
8. Podchernyaeva I.A., Panasyuk A.D., Teplenko M.A. Formation of fine-dispersion structures of wear- and corrosion-resistant coatings using $\text{AlN-TiB}_2/\text{ZrB}_2$ composites// Key Engineering Materials. – 2002. - Vols. 206-213. - P. 499-502.
9. Тепленко М.А., Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Каташинский В.П., Юга А.И. Структура и износостойкость покрытий на титановом сплаве и сталях, полученных при электроискровом легировании материалом AlN-ZrB_2 // Порошковая металлургия. – 2002. - №3/4. - С. 48-57
10. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Тепленко М.А., Мосина Т.В., Костенко А.Д., Смирнов В.П. Трибологические свойства тонкодисперсных покрытий при электроискровом легировании материалами системы Ti-Al-N // Порошковая металлургия. - 2002. - №11-12. - С.49-60.

Тепленко М.О. – кандидат технічних наук, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Рецензент

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

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

УДК 661.424.661.41

М.В. Солонинка¹, І.Ю. Костів¹, Я.М. Тиховецький² Одержання із природного галіту водного розчину натрій хлориду для електролізу

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²ТОВ «Карпатнафтохім» м. Калуш.
Державний науково-дослідний інститут галургії, м. Калуш

Наведено результати досліджень процесу розчинення галіту Домбровського кар'єру у воді. Встановлено, що за масового співвідношення галіту і води 1 : 4, розміру частинок галіту меншого 5 мм, температури 20 °С і часу 10 хв. розчиняється 77,5 % NaCl і утворюється розчин з концентрацією, г/л : 310 NaCl , 0,77 Ca^{+2} , 0,33 Mg^{+2} , 2,85 SO_4^{-2} , 0,80 K^+ , придатний для тонкого очищення і електролітичного одержання каустичної соди і хлору.

Ключові слова: галіт, розчинення, галітовий розчин.

M.V. Solonyinka¹, I.J. Kostiv¹, Y.M. Tyhovecky² The producing process of sodium chloride aqueous solutions from the natural halite for the electrolysis

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²«Karpatnaftohim» Kalush
The State Scientific Research Institute of Gallurgy, Kalush

The results of the research of the process of the dissolving of halite from the Dombrovsky quarry in the water are given. It proved that the sizes of the halite units less than 5 ml are dissolved under the temperature of 20 degrees above zero by Celsius and the time of 10 minutes 77,5 % are dissolved and the solution of with the concentration of g/l: 310 NaCl , 0,77 Ca^{+2} , 0,33 Mg^{+2} , 2,85 SO_4^{-2} , 0,80 K^+ , made. This solution is suitable for the subtle purification and the electrolyte receiving of the caustic soda.

Key words : halite, dissolving, halite solution.

Стаття постушла до редакції 11.09.2008; прийнята до друку 14.10.2008.

Вступ

Сировиною для виробництва хлору і каустичної соди на ЗАТ «Лукоор», м. Калуш є кам'яна сіль з Солотвинського солерудника і ВО «Артемсіль» (м. Артеміївськ Донецька обл.). Значна віддаленість джерел сировини потребує витрат на транспортування, що збільшує її вартість і знижує техніко-економічні показники виробництва. Сировиною для електролізу може

бути також соляна ропка, технічна сіль, природні росоли [1], галітові поклади Домбровського кар'єру.

Результати аналізу проб кам'яної солі з бурових свердловин Домбровського кар'єру, розташованих на глибині 80-100 м пластами по 2 м представлені в табл. 1.

Дані табл. 1 свідчать про те, що зразки галітової породи забруднені домішками калійних і магнієвих солей, які ускладнюють процес тонкого очищення галітового розчину, і що найбільш

перспективними для перероблення є пласти в зоні бурових свердловин 2, 6 з високим вмістом галіту і мольним співвідношенням Ca^{+2}/Mg^{+2} , а також низьким вмістом нерозчинного залишку.

I. Експериментальна частина

Механізм розчинення у воді твердих речовин складний [2]. При розчиненні кристалів полярні молекули води, які оточують йони кристалічної ґратки галіту, зменшують силу взаємодії між

цими частинками, сприяють їхньому вивільненню з решітки в розчин. Процес розчинення кам'яної солі у воді протікає у три стадії [3]:

- руйнування кристалічної ґратки солі молекулами розчинника;
- гідратація йонів;
- проникнення гідратованих йонів в глибину розчину.

Найповільнішою стадією процесу є руйнування кристалічної ґратки солі, яке залежить від активності і віддалі молекул розчинника.

Таблиця 1

Результати аналізу проб кам'яної солі з бурових свердловин Домбровського кар'єру

Компоненти	№ свердловини					
	1	2	3	4	5	6
	Інтервал, м					
	12-74	16-70	8-50	23-77	30-80	21-81
NaCl	84,30	88,10	82,70	83,00	84,20	86,90
Ca^{+2}	0,73	0,66	0,80	0,75	0,66	0,60
Mg^{+2}	0,33	0,23	0,22	0,16	0,17	0,18
Співвідношення молей Ca^{+2}/Mg^{+2}	1,45	1,74	2,20	2,84	2,35	2,02
K^{+}	0,58	0,57	0,40	0,29	0,27	0,36
SO_4^{-2}	2,61	2,41	2,40	2,42	2,34	2,19
H_2O	2,80	2,07	2,18	1,48	1,86	2,07
Нерозчинний залишок	8,70	6,00	11,30	11,4	10,50	7,70

Тому, важливим фактором є концентрація розчиненої речовини, температура та інтенсивність перемішування [3]. Згідно з теорією конвективної дифузії біля поверхні, яка піддається процесам розчинення, утворюється граничний шар, у межах якого перенесення речовини здійснюється як за рахунок дифузії, так і за рахунок руху рідини. При збільшенні інтенсивності перемішування зменшується гальмівний вплив третьої стадії.

Дослідження проводили з метою вивчення умов одержання розчину натрій хлориду, придатного для тонкого очищення і наступного електролізу.

Процес розчинення проводили в термостатованому двостінному скляному реакторі зі сферичним дном діаметром d-100 мм і мішалкою діаметром d-40 мм, яка оберталась від електродвигуна, швидкість змінювалась за допомогою лабораторного автотрансформатора. Для лабораторних досліджень використовувалися відібрані із Домбровського кар'єру зразки галітової породи, подрібнені до розміру 5 мм складу, мас. %: 89,90 NaCl; 0,63 Ca^{+2} ; 0,13 Mg^{+2} ; 2,06 SO_4^{-2} ; 0,25 K^{+} . Зразки вагою по 400 г розчиняли в 1 дм³ води. У відібраних пробах визначали вміст йонів Mg^{+2} , Ca^{+2} , комплексометричним методом, SO_4^{-2} ваговим [4] та йонів K^{+} і Na^{+} методом полуменевої фотометрії

[5].

Дослідження проводили за температури 10⁰С, 20⁰С, швидкості обертання мішалки 2,5 об./с і тривалості процесу 3, 6, 10, 20, 30 хв.

II. Результати та обговорення

Результати лабораторних досліджень показали, що за тривалості процесу розчинення 10 хв. утворюється розчин із концентрацією NaCl 310,0 г/л і далі вона не збільшується, а йони Ca^{+2} , Mg^{+2} , SO_4^{-2} , K^{+} продовжують переходити в розчин і при збільшенні тривалості розчинення до 20 і 30 хв. У табл. 2 наведені склад розчину в г/дм³ і в табл. 3 – ступінь переходу компонентів галітової породи в розчин.

Результати лабораторних досліджень показали, що процес розчинення галіту практично завершується за t=20⁰С, n=2,5 об./с, протягом 10 хв., а збільшення його призводить до продовження розчинення домішок. Одержані експериментальні дані обробляли за відомим кінетичним рівнянням розчинення Щукарева [6]:

$$\frac{dc}{dt} = K \cdot S (C_s - C), \quad (1)$$

яке після інтегрування за умови сталого об'єму розчину і відомої величини поверхні розчинення S набуває вигляду:

$$\ln \frac{C_s}{C_s - C} = K \cdot S \cdot \tau, \quad (2)$$

де С – концентрація розчиненої речовини в розчині в момент часу τ ; C_s – концентрація насичення; S – площа поверхні речовини, що розчиняється; K – константа швидкості розчинення.

Константу швидкості розчинення галіту у воді розраховували за формулою:

$$K = \frac{\ln C_s / (C_s - C)}{S \cdot \tau}. \quad (3)$$

В процесі розчинення галіту у воді за температури 10⁰С константа швидкості розчинення становить 1,8 · 10⁻⁴, а за температури 20⁰С - 2,1 · 10⁻⁴. Температурний коефіцієнт швидкості розчинення становить 1,17. Отже, виходячи з цих даних, процес розчинення галіту у воді можна вважати дифузійним.

Таблиця 2

Вплив тривалості процесу за швидкості обертання мішалки 2,5 об./с і різної температури на склад галітового розчину, г/дм³

Склад	Температура, °С	Тривалість, хв.				
		3	6	10	20	30
NaCl	20	296,6	308,3	310,0	310,0	310,0
	10	286,4	295,1	305,3	308,3	308,3
Ca^{+2}	20	0,56	0,65	0,77	0,95	1,00
	10	0,46	0,59	0,62	0,76	0,92
Mg^{+2}	20	0,24	0,28	0,33	0,35	0,45
	10	0,24	0,26	0,30	0,32	0,37
SO_4^{-2}	20	2,04	2,38	2,85	3,26	3,88
	10	1,10	1,36	1,60	2,27	3,43
K^{+}	20	0,64	0,70	0,80	1,04	1,00
	10	0,41	0,44	0,59	0,60	0,71

Таблиця 3

Вплив тривалості процесу на ступінь розчинення компонентів галітової породи за температури 20⁰С і швидкості обертання 2,5 об./с в %

Компоненти	Тривалість, хв.				
	3	6	10	20	30
NaCl	84,94	88,29	88,77	88,77	88,77
Ca^{+2}	0,16	0,19	0,22	0,27	0,29
Mg^{+2}	0,07	0,08	0,09	0,10	0,13
SO_4^{-2}	0,58	0,68	0,82	0,93	1,11
K^{+}	0,18	0,20	0,23	0,30	0,29

Щоб використати рівняння (2) для аналізу дослідних даних, розраховували зміну поверхні твердої фази в процесі розчинення. У розрахунках з певним наближенням приймали, що тверда фаза є монодисперсною, всі кристали якої кубічної форми із розміром ребра 2,5 мм. Загальну початкову поверхню розчинення S_n (4423,9 см²) знаходили сумуванням поверхонь окремих твердих частинок, вважаючи, що їх число n (11797) дорівнює відношенню початкового об'єму зразка до об'єму одної частинки. Крім того, приймали, що площа поверхні твердої фази S в процесі розчинення зменшується пропорційно до ступеня розчинення:

$$S = S_n(1 - X), \quad (4)$$

де S_n - початкова площа поверхні розчинення; X - ступінь розчинення

Результати розрахунків показали, що зі збільшенням часу швидкість розчинення не зменшується, хоча зменшується рушійна сила процесу. Це можна пояснити розколюванням частинок галіту в процесі розчинення на дрібніші і збільшення при цьому поверхні розчинення.

Використавши ці дані, обчислили період повного розчинення частинки величиною 5 мм:

$$\frac{74,5 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{год}}{2,17} = 34,33 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год} = 0,572 \text{ мм/хв.};$$

$$\tau = \frac{5}{0,572 \cdot 2} = 4,37 \text{ хв.}$$

Таким чином, повне розчинення галітової породи розміром менше 5 мм досягається за температури 20⁰С, швидкості обертання мішалки 2,5 об./хв. протягом 4,37 хв.

Висновки

Виконано аналіз зразків кам'яної солі з бурових свердловин № 1-6 Домбровського кар'єру на вміст основної речовини NaCl і домішок. Найбільш доцільним для добування і перероблення є пласти в зоні бурових свердловин № 2, 3, в яких вміст NaCl становить 84-88%. Результати досліджень процесу розчинення кам'яної солі у воді в лабораторних умовах

показали, що за температури 20 °С, тривалості процесу 10 хв., розміру частинок галіту 5 мм і співвідношення мас рідкої і твердої фаз 4 : 1 утворюється розчин із концентрацією, г/л: 310 NaCl; 0,77 Ca²⁺; 0,33 Mg²⁺; 2,85 SO₄²⁻; 0,80 K⁺; придатний для тонкого очищення і електролітичного одержання хлору і каустичної соди.

Література

1. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз. - М.: Химия, 1989. - 148 с.
2. Астахов А. И., Касьяненко А. И. Химия – 5-е изд. Перераб. – К.: Выща шк., 1988. - 303 с.
3. Фурман А.А., Шрайбман С.С. Приготовление и очистка рассола. - М.: Химия, 1966. - 232 с.
4. Унифицированные методы анализа вод/ Под ред. проф. Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1973. - С. 171.
5. Скуг Д., УэстД. Основы аналитической химии: Пер. с англ. - М.: Мир, 1979. - С. 399.
6. Галургия: Теория и практика/ Под ред. И.Д. Соколова. - Л.: Химия, 1983. - 368 с.

Солонинка М.В. – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Костів І.Ю. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, директор державного підприємства «Науково-дослідний інститут галургії».

Тиховецький Я.М. – провідний фахівець технічного управління ТОВ «Карпатнафтохім».

Рецензент

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

УКРАЇНСЬКА ХЕМІЧНА ТЕРМІНОЛОГІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА

УДК 54 (038)

На правах дискусії

Г.О.Сіренко, О.В.Кузишин, Н.Е.Шеленко

Чому хемія, а не хімія?

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

Робота присвячена проблемам української термінології та номенклатури. Наведено походження терміну «хімія» та його похідних. Обґрунтовано вживання терміну «хемія» в українській термінології.

Ключові слова: мова, наука, правопис, термін, термінологія, номенклатура.

H.A.Sirenko, O.V.Kuzyshyn, N.E.Shelenko

Why Chemistry, not chemistry?

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

The work is devoted to the problem of Ukrainian chemical terminology and nomenclature. The genesis of «chemistry» is shown. Grounds of using the «chemistry» are proved.

Key words: language, science, term, terminology, nomenclature.

Стаття поступила до редакції 12.06.2008; прийнята до друку 4.09.2008.

Сучасне означення науки «Хімія» виводять від лат. chemia, chymia, що від грец. χημία – лиття [1], chemeia (chymeia) – вміння топити метал; середньолат. alchemia, chemia, що від араб. al-kimiya; англ. chemistry (кемістрі) [1-4]. Хемія – одна з галузей природознавства, наука про речовини, їхній склад, будову, перетворення і властивості, предметом вивчення якої є хемічні елементи (атоми, йони), які утворюють прості та складні речовини (молекули), їх перетворення та закони, яким підпорядковані ці перетворення, а також навчальний предмет, що викладає зміст цієї науки [2].

Після льодовикового періоду на афро-азійських теренах знаходилися дві зони, які були сприятливі для господарювання – продуктивного життя. Одна з них – територія сучасної Туреччини, Месопотамія і далі Південний Схід до річки Інд, друга – верхня долина річки Ніл майже до Півдня Африки. Саме у цих двох зонах осіла людина в неолітичну епоху (7-8 тис. років тому). Ніл часто виходив з берегів, після повені зоставалося багато родючого чорного намулу,

який арабською називали «Кемет», «Кеміт», «Хемет», «Хеміт», звідки і відповідна назва Єгипту.

Хемія (від лити, лиття, мистецтво стоплення металів) походить від арабської скороченої назви Єгипту «Кемі», «Хемі», в якому метали, звичайно, прагнули перетворити у «благородні». Ця назва прийшла до нас з грецької через латинь та німецької мов.

У формі старогрецької «Chēmia» зустрічається у Плутарха від старої назви Єгипту, яка вимовлялася як «Хем», або «Хаме» – чорний у значенні «наука чорної землі» – Єгипту, «єгипетська наука». Власне тубільці – єгиптяни називали свою країну – «Чорна» (земля біля річки).

Показово, що самоназва єгиптян «кемі» («хемі»), безумовно, має зв'язок з іншими культурами. Зокрема, в угро-фінських мовах «кемі» – означає «річка», у тувинців і хакасів слово «кемь» – означає теж «річка», англійський Кембридж – «місто на річці», французьке місто Кемпер – старобретонською мовою означає

«злиття рік», древнє латвійське поселення Кемері – побудоване біля мінерального джерела тощо. Та власне кімерійці (кемерійці) – наші предки – жили на Півдні України при впадінні багатьох річок у Руське (Чорне) море. Кемі-обинська археологічна культура трипільської Аратти була локалізована в Криму і пониззі Славутича (Дніпра) та Південного Бугу (Богу) і була відома ще в III-I тис. до н.д.

Назву науки «хемія» виводять також із середньовічного арабського та грецького із значенням мистецтва стоплення металів.

Староукраїнська назва хемії – лучба і хемік – лучбник. За сучасним українським правописом пишуть «хімія» (як кальку з російської), але до 1933-1940 р.р. вживали «хемія».

Неукраїнськими (як раніше мовили «німецькими») мовами терміни «хемія» і похідні від нього звучать і пишуть так:

- хемія, хемічна технологія – chemistry [kemistrj]; хемік, аптекар, фармацевт – chemist [kemist]; хемосорбція – chemisorption; хемізм, хемічна енергія – chemism; хемілюмінесценція, хемолюмінесценція – chemiluminescence тощо (англійською) [5-7];

- хемія – Chémie; хемік – Chémiker; хеміотерапія – Chemotherapie; хемічний – chemisch; хемічна чистка – chemische Reinigung; хемілюмінесценція – Chemilumineszenz тощо (німецькою)[8];

- хемія – quimica; хемік, хемічний – quimico, de quimica; алхемік – quimista; хемікати – producto's quicos тощо (іспанською) [9];

- хемія – chimica; хемічний, хемік – chimico тощо (італійською) [10];

- хемія – chemia ; хемічний – chemiczny; хемік – chemic тощо (польською) [11];

- хемія – chimie; хемічний – chimique; хемік – chimiste; хемілюмінесценція – chemiluminescence тощо (французькою) [12];

- хемія – quimica; хемічний – quimico тощо (португальською) [13];

- хемія, хемік, – chemia, chymia; біологічна хемія – biochemia; хемічний – chemicus, a, um; хеморецептор, хемоцептор – chemoreceptor, chemioreceptor, chemioreceptio, chemioceptor, chemioseptio тощо (латинською) [14,15];

- хемілюмінесценція, хемілюмінесцентний аналіз, хеміосмотическая гіпотеза, хемогенные отложения, хемомеханика, але й химия, химизация, химическая лаборатория, химический завод, химико-механическая обработка, химико-термическая обработка, химико-технологическое образование, химико-фармацевтическая промышленность, химиотерапия, химическая промышленность, химические формулы и тому подобное (російською) [4,17].

В українській науковій мові ми зустрічаємо як хемі, хемо (лат.) – частина слів, що відповідає

поняттям «хемія», «хемічний процес», наприклад хемізм, хемік, хемія, хемічний, хемілюмінесценція, хемосинтез, хемосорбція, хемогенний, хемолюмінесцентний, так, разом з цим, в підручниках, енциклопедіях, словниках, довідниках є хемізація, хемічний, хемізм, хемізувати, хемік, хемія, хемікат, хеміосинтез тощо [2,3,16,18,19].

Наукове товариство імені Шевченка видає Науковий вісник і в наукових працях використовує слово «хемія» і похідні від нього [20].

Словники містять таку інформацію, що пов'язана з термінами «хемія» і «хімія» та їх похідними:

- хемізм, -ма, -мові; хемік, -ка, -міки, -ків; хемічний, -на, -не; хемія, -мії, -мією [1];

- хемі-, хемо-, хемогенний, хемосинтез, хемотаксис, хемотропізм, хім.-, хемізація, хемізм, хемізувати, хемік, хемікалії, хемікати, хемікат, хемікати, хеміко-, хеміо-, хеміотерапевтичний, хеміотерапія, хеміотропізм, хемічка, хемічний, хемічний олівець, хемічна кінетика, хемічна реакція, хемічна сполука, хемічна спорідненість, хемічний елемент, хемічно, хемія, аналітична хемія, квантова хемія, колоїдна хемія, неорганічна хемія, органічна хемія, радіаційна хемія, фізична хемія, велика хемія, хеміотрон, хеміотроніка, хеміотронний, хемічистка, хемічна чистка [2];

- химик (рос.) (лат. chemicus, -i, m) – речовинозмінець, речовиноперетвірник, хемік, хемік (чол.); речовинозміниця, речовиноперетвірниця, хемікиня, хемічниця, хеміця, хемікиня, хемічниця, німиця (жін.) (укр.); химиорецептор, химиоцептор, хеморецептор, хемоцептор (рос.) (лат. chemioreceptor, -oris, m; chemioceptor, -oris, m; chemoreceptor, -oris, m; chemoceptor, -oris, m) – речовиносприймач, речовиновідчувач, хеморецептор, хемоцептор, хеморецептор, хемоцептор, хеміорецептор, хеміоцептор (укр.); химиорецепция, химиоцепция, хеморецепция, хемоцепция (рос.) (лат. chemioreceptio, -onis, f; chemioseptio, -onis, f; chemogeseptio, -onis, f; chemoceptio, -onis, f) речовиносприймання, речовиновідчування, хеміорецепція, хеміоцепція, хеморецепція, хемоцепція, хеміорецепція, хеміоцепція (укр.); химиотерапия (рос.) (лат. chemiotherapia, -ae, f) – хеміотерапія, хеміотерапія (укр.); химический (рос.) (лат. chemicus, -a, -um) – речовинозміний, речовиноперетвірний, речовиноперетворний, хемічний, хемічний (укр.); химия (рос.) (лат. chemia, -ae, f; chymia, -ae, f; від гр.chemeia; chymeia – вміння плавити метал; середньо-лат. (al-)chemia, -ae, f; (al-)

chimia, -ae, f – алхімія; від араб. al-kimiya) – речовинозміна, речовиноперетвір, -вору, хемія, хемія (укр.); (англ. chemistry [кемістрі]); химия биологическая (рос.) (лат. biochemia, -ae, f) – біохемія, біологічна хемія, біохемія, біологічна хемія [3];

- хемізація (укр.) – chemicalization (англ.); хемізм (укр.) – chemism (англ.); хемік (укр.) – chemist (англ.); хемікалії збірн. (укр.) – chemicals (англ.); хеміко-технологічний (укр.) – chemical-engineering (англ.); хеміотерапевтичний мед. (укр.) – chemotherapeutic (англ.); хеміотерапія (укр.) – chemotherapy (англ.); хемічний (укр.) – chemical (англ.); хемічний аналіз (укр.) – chemical analysis (англ.); хемічний елемент (укр.) – chemical element (англ.); хемічний олівець (укр.) – indelible (ink) pencil (англ.); хемічна війна (укр.) – chemical (gas) warfare (англ.); хемічна промисловість (укр.) – chemical industry (англ.); хемічна сполука (укр.) – chemical compound (англ.); хемічне чіщення (одягу) (укр.) – dry cleaning (англ.); хемічні засоби боротьби з бур'янами (укр.) – chemical means of dealing with weeds (англ.); хемічні засоби захисту рослин (укр.) – chemical weed and pest killers (англ.); хемія (укр.) – chemistry (англ.); агрономічна хемія (укр.) – agriculture chemistry (англ.); біологічна хемія (укр.) – biological chemistry (англ.); геологічна хемія (укр.) – geochemistry (англ.); квантова хемія (укр.) – quantum chemistry (англ.); колоїдна хемія (укр.) – colloid(al) chemistry (англ.); неорганічна хемія (укр.) – inorganic chemistry (англ.); побутова хемія (укр.) – house-hold chemical goods (англ.); радіаційна хемія (укр.) – radiochemistry, radiation chemistry (англ.); фізична хемія (укр.) – physical chemistry (англ.); хемія низьких температур (укр.) – low-temperature (cryogenic) chemistry (англ.); хемічистка (скороч. від хемічна чистка) 1. (процес) (укр.) – dry cleaning, chemical cleaning (англ.); 2. (майстерня) dry cleaners (англ.) [6];

- chemical (англ.) – химический (рос.); chemical activity (англ.) – химическая активность (рос.); chemical addition agent, chemical additive (англ.) – химическая присадка (рос.); chemical affinity (англ.) – мера химического сродства, химическое сродство (рос.); chemical agent (англ.) – реагент, реактив (рос.); chemical analysis (англ.) 1. химический анализ 2. химический состав (рос.); chemical binding effect (англ.) – эффект химической связи (рос.); chemical bond (англ.) – химическая связь (рос.); chemical brightener (англ.) –

blesкообразователь (рос.); chemical change (англ.) – химическая реакция (рос.); chemical circulating cleaning (англ.) – очистка промывкой химическими растворителями (рос.); chemical cleaning (англ.) – химическая чистка (рос.); chemical compound (англ.) – химическое соединение (рос.); chemical constant (англ.) – химическая константа (рос.); chemical control (англ.) – регулирование химического процесса (рос.); chemical cooling (англ.) – охлаждение химическими хладагентами (рос.); chemical dosimetry (англ.) – химическая дозиметрия (рос.); chemical dynamics (англ.) – химическая динамика (рос.); chemical efficiency (англ.) – выход химической реакции или химического процесса (рос.); chemical element (англ.) – химический элемент (рос.); chemical energy (англ.) – химическая энергия (рос.); chemical-engine hose (англ.) – рукав для химической аппаратуры (рос.); chemical engineering (англ.) – химическая технология (рос.); chemical entity (англ.) – химическая структурная единица (рос.); chemical equation (англ.) – химическое уравнение (рос.); chemical equilibrium (англ.) – химическое равновесие (рос.); chemical equivalent (англ.) – химический эквивалент (рос.); chemical exhaust (англ.) – создание вакуума с помощью химической реакции (рос.); chemical flask (англ.) – химическая колба (рос.); chemical formula (англ.) – химическая формула (рос.); chemical glass (англ.) – стекло для химической посуды (рос.); chemical group (англ.) – радикал R (рос.); chemical group composition (англ.) – групповой химический состав (рос.); chemical industry (англ.) – химическая промышленность (рос.); chemical inertness (англ.) – химическая инертность (рос.); chemical intermediate (англ.) – химический полупродукт (рос.); chemical kinetics (англ.) – химическая кинетика (рос.); chemical mass (англ.) – действующая масса (в химической реакции) (рос.); chemical physics (англ.) – химическая физика (рос.); chemical pipe-line (англ.) – трубопровод для транспортировки химических продуктов (рос.); chemical plant (англ.) – химический завод (рос.); chemical polishing agent (англ.) – химическая полирующая присадка (к маслам) (рос.); chemical potential (англ.) – химический потенциал (рос.); chemical promoter (англ.) – промотор химической реакции (рос.); chemical properties (англ.) – химические свойства (рос.); chemical pulp (англ.) – целлюлоза (рос.); chemical purification (англ.) – химическая очистка (рос.); chemical rate of processes (англ.) – кинетика

химических процессов (рос.); chemical reaction (англ.) – химическая реакция (рос.); chemical reactor (англ.) – реакционный аппарат, реактор (рос.); chemical reagent (англ.) – реактив, реагент (рос.); chemical refining (англ.) – химическая очистка (рос.); chemical refrigeration (англ.) – охлаждение с помощью охлаждающих смесей (рос.); chemical resistance (англ.) – химическое сопротивление, сопротивление действию химических веществ (рос.); chemical stability (англ.) – 1. химическая устойчивость; 2. стойкость к окислению (рос.); chemical stabilization (англ.) – стабилизация химическими методами (рос.); chemical symbol (англ.) – химический знак [символ] (рос.); chemical synthesis (англ.) – химический синтез (рос.); chemical thermodynamics (англ.) – химическая термодинамика (рос.); chemical tower (англ.) – колонна, содержащая химический поглотитель (рос.); chemical treatment (англ.) – 1. химическая обработка; 2. химическая очистка (рос.); chemical valence (англ.) – валентность (рос.); chemical war gas (англ.) – боевой отравляющий газ, боевое отравляющее вещество (рос.); chemically clean (англ.) – химически чистый (рос.); chemically combined (англ.) – химически связанный (рос.); chemically combined water (англ.) – химически связанная вода (рос.); chemically pure (англ.) – химически чистый (рос.); chemicals (англ.) – химикалии (рос.); chemiluminescence, chemiluminescence (англ.) – хемилуминесценция (рос.); chemisorption (англ.) – хемосорбция (рос.); chemist (англ.) – 1. химик; 2. аптекарь, провизор (рос.); chemistry (англ.) – химия (рос.); chemofining (англ.) – нефтехимический синтез (рос.); chemokinesis (англ.) – хемокинезис (рос.); chemolysis (англ.) – хемолиз (рос.); chemorheology (англ.) – хемореология (рос.); chemosetting (англ.) – отверждение в результате химической реакции (рос.); chemosmosis (англ.) – хемосмос (рос.); chemotaxis (англ.) – хемотаксис (рос.); chemotherapy (англ.) – химиотерапия (рос.); chemotropism (англ.) – хемотропизм (рос.) [7];

- хемі-, хемо-, хемілюмінесценція, хемогенний, хемосинтез, хемосорбція, хемотаксис, хемотропізм, хемізація, хемікалії, хемікати, хеміотерапія, хемічний, хемія [16];
- chemical (англ.) – химический продукт (рос.); chemicalize (англ.) – обрабатывать химическими веществами (рос.); chemiluminescence (англ.) – хемилуминесценция (рос.); chemisorption (англ.)

– хемосорбция (рос.); chemistry (англ.) – химия (рос.); agricultural chemistry (англ.) – агрохимия (рос.); analytical chemistry (англ.) – аналитическая химия (рос.); applied chemistry (англ.) – 1. прикладная химия; 2. химическая технология (рос.); capillary chemistry (англ.) – капиллярная химия (рос.); colloidal chemistry (англ.) – коллоидная химия (рос.); crystal chemistry (англ.) – кристаллохимия (рос.); nuclear chemistry (англ.) – ядерная химия (рос.); quantum chemistry (англ.) – квантовая химия (рос.); radiation chemistry (англ.) – радиационная химия (рос.); tracer chemistry (англ.) – химия индикаторов (рос.); chemite (англ.) – химит (рос.) [17];

- хемі-, хемо-, хемілюмінесценція, хеморецепція, фотохімічний, фотохімія [18];
- українськими: хемілюмінесценція, хемогенний, хемосинтез, хемосорбція, хемізатор, хемізаторський, хемізація, хемізований, хемізувати, хемізуватися, хемізм, хемік, хемікалії, хемікат, хеміко-механічний, хеміко-термічний, хеміко-технологічний, хеміко-фармацевтичний, хеміосинтез, хемічно зв'язаний, хемічно складний, хемічний, хемія (аналітична, водій, військова, колоїдна, неорганічна, органічна, прикладна, текстильна, фізична) [19];
- російськими: хемилуминесценция, хемогенный, хемосинтез, хемосорбция, але химизатор, химизаторский, химизация, химизированный, химизировать, химизироваться, химизм, химик, химикалии, химикат, химико-механический, химико-фармацевтический, химиосинтез, химически связанный, химически сложный, химический, химия (аналитическая, водий, военная, коллоидная, неорганическая, органическая, прикладная, текстильная, физическая) [19];
- chemical (англ.) – chemisch (нім.) – chimique (фр.) – хемічний (укр.); chemical (англ.) – chemischer Stoff (нім.) – produit chimique (фр.) – хемічна речовина (укр.); chemical activity (англ.) – chemische Aktivität (нім.) – activité chimique (фр.) – хемічна активність (укр.); chemical additive (англ.) – chemisches Additiv, chemischer Wirkstoff (нім.) – additif chimique (фр.) – хемічна добавка (укр.); chemical affinity (англ.) – chemische Affinität (нім.) – affinité chimique (фр.) – хемічна спорідненість (укр.); chemical agent (англ.) – chemisches Mittel (нім.) – agent chimique (фр.) – хемічний агент, -у, хемічний реагент, -у (укр.); chemical analysis (англ.) – chemische Analyse (нім.) – analyse chimique, composition chimique (фр.) – хемічний

аналіз, -у (укр.); chemical balance (англ.) – Analysenwaage, chemische Waage, Präzisionswaage (нім.) – balance analytique, balance de précision (фр.) – аналітичні терези (укр.); chemical bond (англ.) – chemische Bindung (нім.) – liaison chimique (фр.) – хемічний зв'язок (укр.); chemical composition (англ.) – chemische Zusammensetzung (нім.) – composition chimique (фр.) – хемічний склад, -у (укр.); chemical compound (англ.) – chemische Verbindung (нім.) – composé chimique, combinaison chimique (фр.) – хемічна сполука (укр.); chemical constant (англ.) – chemische Konstante (нім.) – constante chimique (фр.) – хемічна стала (укр.); chemical decomposition (англ.) – chemische Zersetzung (нім.) – décomposition chimique (фр.) – хемічний розклад, -у (укр.); chemical diffusion (англ.) – chemische Diffusion (нім.) – diffusion chimique (фр.) – хемічна дифузія (укр.); chemical element (англ.) – chemisches Element (нім.) – élément chimique (фр.) – хемічний елемент (укр.); chemical energy (англ.) – chemische Energie (нім.) – énergie chimique (фр.) – хемічна енергія (укр.); chemical engineering (англ.) – chemische Technologie (нім.) – génie chimique (фр.) – хемічна технологія (укр.); chemical equation (англ.) – chemische Gleichung (нім.) – équation chimique (фр.) – хемічне рівняння (укр.); chemical equilibrium (англ.) – chemisches Gleichgewicht (нім.) – équilibre chimique (фр.) – хемічна рівновага (укр.); chemical equivalent (англ.) – chemisches Equivalent (нім.) – équivalent chimique (фр.) – хемічний еквівалент, -у (укр.); chemical formula (англ.) – chemische Formel (нім.) – formule chimique (фр.) – хемічна формула (укр.); chemical group (англ.) – chemisches Radikal (нім.) – radical chimique, groupement chimique (фр.) – хемічний радикал, -у, хемічна група (укр.); chemical industry (англ.) – chemische Industrie (нім.) – industrie chimique (фр.) – хемічна промисловість, хемічна індустрія (укр.); chemical inertness (англ.) – chemische Trägheit (нім.) – inertie chimique (фр.) – хемічна інертність (укр.); chemical kinetics (англ.) – chemische Kinetik (нім.) – cinétique chimique (фр.) – хемічна кінетика (укр.); chemical laboratory (англ.) – chemisches Laboratorium (нім.) – laboratoire chimique (фр.) – хемічна лабораторія (укр.); chemical nomenclature (англ.) – chemische Nomenklatur (нім.) – nomenclature chimique (фр.) – хемічна номенклатура (укр.); chemical passivation (англ.) – chemische Passivierung (нім.) – passivation chimique (фр.) – хемічна пасивація (укр.); chemical phenomenon (англ.) – chemische Erscheinung

(нім.) – phénomène chimique (фр.) – хемічне явище (укр.); chemical pickling (англ.) – chemisches Beizen (нім.) – décarpage chimique (фр.) – хемічне травлення (укр.); chemical plasticization (англ.) – Plastizierung mit chemischen Plastiziermitteln (нім.) – plastification chimique (фр.) – пластифікація (укр.); chemical polarization (англ.) – chemische Polarisation (нім.) – polarisation chimique (фр.) – хемічна поляризація (укр.); chemical potential (англ.) – chemisches Potential (нім.) – potentiel chimique (фр.) – хемічний потенціал, -у (укр.); chemical properties (англ.) – chemische Eigenschaften, chemisches Verhalten (нім.) – propriétés chimiques (фр.) – хемічні властивості (укр.); chemical radical (англ.) – chemisches Radikal (нім.) – radical chimique, groupe chimique, groupement chimique (фр.) – хемічний радикал, -у (укр.); chemical reaction (англ.) – chemische Reaktion, chemischer Vorgang (нім.) – réaction chimique (фр.) – хемічна реакція (укр.); chemical reactor (англ.) – chemisches Reaktionsgefäß (нім.) – réacteur chimique (фр.) – хемічний реактор (укр.); chemical reagent (англ.) – chemisches Reagenz (нім.) – réactif chimique (фр.) – хемічний реагент, -у (укр.); chemical sensitization (англ.) – chemische Sensibilisierung (нім.) – sensibilisation chimique (фр.) – хемічна сенсibilізація (укр.); chemical surface treatment (англ.) – chemische Oberflächenbehandlung (нім.) – traitement chimique superficiel (фр.) – хемічна обробка поверхні (укр.); chemical symbol (англ.) – chemisches Symbol, chemisches Zeichen (нім.) – symbole chimique (фр.) – хемічний символ, -у (укр.); chemical synthesis (англ.) – chemische Synthese (нім.) – synthèse chimique (фр.) – хемічний синтез, -у (укр.); chemical technology (англ.) – chemische Technologie (нім.) – technologie chimique (фр.) – хемічна технологія (укр.); chemical thermodynamics (англ.) – chemische Thermodynamik (нім.) – thermodynamique chimique (фр.) – хемічна термодинаміка (укр.); chemical tracer (англ.) – chemischer Indikator (нім.) – indicateur chimique (фр.) – хемічний індикатор, -у (укр.); chemical works (англ.) – chemische Fabrik, chemische Werke (нім.) – fabrique des produits chimiques, usine des produits chimiques (фр.) – хемічний завод, хемічне виробництво (укр.); chemically active (англ.) – chemisch aktiv, chemisch wirksam (нім.) – chimiquement actif (фр.) – хемічно діючий, хемічно активний (укр.); chemically bound water (англ.) – chemisch gebundenes Wasser (нім.) – eau fixée chimiquement (фр.) – хемічно зв'язана вода (укр.); chemically bounded (англ.) – chemisch gebunden (нім.) –

chimiquement fixé (фр.) – хемічно зв'язаний (укр.); chemically clean, chemically pure (англ.) – chemisch-rein (нім.) – chimiquement pur (фр.) – хемічно чистий (укр.); chemically pure reagent (англ.) – chemisch reines Reagenz (нім.) – réactif chimiquement pur (фр.) – хемічно чистий реактив, -у (укр.); chemically pure water (англ.) – chemisch reines Wasser (нім.) – eau chimiquement pure (фр.) – хемічно чиста вода (укр.); chemically resistant glass (англ.) – chemisch beständiges Glas (нім.) – verre résistant aux agents chimiques (фр.) – хемічно стійке скло (укр.); chemically resisting (англ.) – chemisch beständig (нім.) – chimiquement résistant (фр.) – хемічно стійкий (укр.); chemically stable (англ.) – chemisch stabil (нім.) – chimiquement stable (фр.) – хемічно сталий (укр.); chemicals (англ.) – Chemikalien (нім.) – produits chimiques (фр.) – хемікалії, хемічні продукти, хемікати (укр.); chemiluminescence (англ.) – Chemilumineszenz (нім.) – chimiluminescence, chimioluminescence (фр.) – хемолюмінесценція (укр.); chemiluminescent, indicator (англ.) – Lumineszenzindikator (нім.) – indicateur, chimiluminescent (фр.) – хемолюмінесцентний індикатор (укр.); chemism (англ.) – Chemismus (нім.) – mécanisme de réaction, chimisme (фр.) – хемізм, -у (укр.); chemisorption (англ.) – Chemisorption, chemische Adsorption (нім.) – adsorption chimique (фр.) – хемосорбція, активована адсорбція (укр.); chemist (англ.) – Chemiker (нім.) – chimiste (фр.) – хемік (укр.); chemistry (англ.) – Chemie (нім.) – chimie (фр.) – хемія (укр.); chemostress relaxation (англ.) – Chemo-Spannungsrelaxation (нім.) – relaxation de tension chimique (фр.) – релаксація хемічної напруженості (укр.); chemotherapy (англ.) – Chemotherapie (нім.) – chimiothérapie (фр.) – хемотерапія (укр.); chemurgy, agricultural chemistry (англ.) – Ackerbauchemie, Agrikulturchemie (нім.) – chimie agricole (фр.) – агрохемія, агрономічна хемія (укр.) [20];

- хемікалії (нім.), хеміотерапія (лат., гр.) мед., хемічна зброя, хемічна кінетика, хемічна промисловість, хемічна спорідненість, хемічна технологія, хемічна фізика, хемічне машинобудування, хемічне пропюлювання, хемічний зв'язок, хемічні війська, хемічні реакції, хемія (лат.) [21];
- хемілюмінесценція (рос.) – хемілюмінесценція (укр.); хемітрон (рос.) – хемітрон (укр.), хемогенний геол. (рос.) – хемогенний (укр.), хемометаморфізм геол. (рос.) – хемометаморфізм, -му (укр.);

хемосорбційний физ. (рос.) – хемосорбційний (укр.); хемізація техн. (рос.) – хемізація (укр.); хемізація ґрунту (рос.) – хемізація ґрунту (укр.), хемізація виробництва (укр.), хемізірований техн. (рос.) – хемізований (укр.), хемізіровать техн. (рос.) – хемізувати (укр.), хеміко-механіческий техн. (рос.) – хеміко-механічний (укр.), хеміко-механіческая обработка (рос.) – хеміко-механічна обробка (укр.), хеміко-терміческий техн. (рос.) – хеміко-термічний (укр.); хеміко-терміческая обработка (рос.) – хеміко-термічна обробка (укр.), хеміческий геол., техн., физ., (рос.) – хемічний (укр.); химическая отбелка (рос.) – хемічна вибілка (укр.); химическая сенсibiliзация (рос.) – хемічна сенсibiliзація (укр.); химическая стойкость (рос.) – хемічна стійкість (укр.); химическая термодинамика (рос.) – хемічна термодинаміка (укр.); химическая физика (рос.) – хемічна фізика (укр.); химический генератор (рос.) – хемічний генератор (укр.); химический метаморфизм (рос.) – хемічний метаморфізм (укр.); химический огнетушитель (рос.) – хемічний вогнегасник (укр.); химический очиститель (рос.) – хемічний очисник (укр.); химический потенциал (рос.) – хемічний потенціал (укр.); химический реактор (рос.) – хемічний реактор (укр.); химический электрогенератор (рос.) – хемічний електрогенератор (укр.); химическое машиностроение (рос.) – хемічне машинобудування (укр.); химическое обогащение (рос.) – хемічне збагачування (укр.); химическое стекло (рос.) – хемічне скло (укр.); химическое строение (рос.) – хемічна будова (укр.); физическая химия (рос.) – фізична хемія (укр.) [22];

- хемік (рос.) – хемік, хемік (укр.); химически (рос.) – хемічно, хемічно (укр.); химический (рос.) – хемічний, хемічний (укр.); химия (рос.) – хемія, хемія (укр.) [23];
- хемосінтез, хемотаксис [24];
- хемілюмінесценція (рос.) – chemiluminescence (англ.) – chemilumineszenz (нім.) – chimiluminescence (фр.); хемомеханіка (рос.) – chemomechanics (англ.) – Chemomechanik (нім.) – chimomécanique (фр.) [25];
- chemical (англ.) – химический (рос.) – хемічний, лучебний (укр.); chemical flow (англ.) – химическое течение (рос.) – хемічне витікання (укр.); chemiluminescence (англ.) – хемолюмінесценція (рос.) – хемілюмінесценція (укр.); chemist (англ.) – хемік (рос.) – хемік, лучебник (укр.);

chemistry (англ.) – химия (рос.) – хемія, лучба (укр.); chemomechanics (англ.) – хемомеханіка (рос.) – хемомеханіка (укр.); chemisorption (англ.) – хемосорбція (рос.) – хемосорбція (укр.) [26].

Побіжний аналіз вищенаведених даних показує, що сучасні українська і російська хемічні мови містять як терміни «хемія», так і «хімія» та їх похідні, та словосполучення зі складниками «хемі», «хеміо», «хім.-» тощо, що відповідає англійському «chemi-», «chemio-», «chemo-», німецькому «chemi-», «chemo-» тощо.

Впровадження української хемічної мови у науковий обіг в різні сфери науки неможливо без термінології, яка би будувалася за історичною тяглістю та за її законами.

Відома харківська наукова школа хемічної термінології, яка, окрім іншого, дотримувалася терміну «хемія» та його похідних [27-30]. Всеукраїнська нарада у справі усталення української хемічної термінології, що відбулася 1927 р. у Харкові, своїми ухвалами систематизувала термінологію в т. ч. і написання терміну «хемія» та його похідних. Харківська група хеміків, об'єднаних у хемічно-номенклатурну комісію під керівництвом І.С. Телетова, логічно завершила термінологічний процес. Нарада хеміків при Народному Комісаріаті Освіти (НКО) УРСР, а потім і Всеукраїнська нарада, що була скликана НКО в жовтні 1927 р. в Харкові, остаточно розв'язали питання усталення української хемічної номенклатури, в т.ч. і вживання терміну «хемія» і його похідних. Значний внесок у термінологію «хемія» і його похідних відіграли С.Зенкевич [27], А.Семенов [28], М.Ганіткевич, А.Зелізний [29] та А.Карпо [30].

Відома також Київська наукова школа хемічної термінології, яка ще на початку ХХ ст. зробила перші спроби систематизації української термінології та номенклатури через багато чисельні комісії при наукових установах, головним чином Наукового товариства в Києві [31]. У часи УНР в серпні 1918 р. була заснована Комісія Природничої секції Київського Наукового Товариства, головним завданням якої було складання шкільної термінології (голова комісії Г.Холодний) [32]. Протягом 1918-1920 років цим переймалися хемічна, математична, фізична, медична, геологічна та інші підкомісії. Олена Курило розробила Словник хемічної термінології (проект) [33], де був термін «хемія» і його похідні.

У травні 1921 року відбулося об'єднання Київського Наукового Товариства з Академією Наук України і, відповідно, обидві Термінологічні Комісії при цих установах злилися в одну спільну інституцію при Академії Наук із загальною назвою «Інститут Української Наукової мови», головою якого було обрано А.Кримського, а пізніше – Г.Холодного [32]. Інститут у всіх своїх

розробках використовував термін «хемія» і його похідні.

У 1921 році А.Кримський та Є.Тимченко опублікували «Найголовніші правила українського правопису», в яких використовували термін «хемія» і його похідні. У травні 1927 р. майже одночасно завершили складання проектів української хемічної термінології та номенклатури харківська група хеміків, об'єднаних у хемічно-номенклатурну комісію під керівництвом І.Телетова, київська група хеміків, об'єднаних у Номенклатурну комісію при Товаристві Природознавців під керівництвом Семенцова та хемічна секція Інституту Української наукової мови в Києві, який мав свій філіал в Харкові, які зробили спробу остаточно погодити свої проекти [27]. Кожна школа у своїх проектах використовувала термін «хемія» та його похідні [27].

Становлення галицької наукової школи хемічної термінології сягає 70-х років ХІХ ст., коли в Академічній гімназії у Львові було впроваджено українську мову, внаслідок чого з'явилися перші підручники Полянського, Огожовського та ін. з фізики та хемії українською мовою для гімназії [34]. У цих підручниках вжитий термін «хемія» та його похідні [34].

Одним із перших хеміків, який надав термінам хемічних елементів та речовинам українські назви був львівський вчений М.Левченко (середина ХІХ ст.) [35-38]. У 1884 році побачив світ підручник для середньої школи англійського професора хемії з Манчестера Г.Е.Раское (Rascoc) «Хемія» у перекладі В.Шухевича, який був виконаний бездоганно з наукового та методичного погляду [40].

У цих працях М.Левченко, Ю.Гіряк, Е.Туркевич, В.Шухевич вже у той час вживали термін «хемія» та його похідні. У працях галицьких хеміків у 1923-1930 роках були використані досягнення в розробці української хемічної термінології вчених з Великої України – О.Курило, М.Доманицького, Е.Тимченка, Б.Грінченка та ін. [39].

У 1873 р. у Львові був створений перший український науковий центр нового типу – Наукове товариство імені Шевченка (НТШ), яке виконувало місію Всеукраїнської Академії Наук. Разом з «Руським педагогічним товариством» (1881-1912 рр.), згодом перейменованим в Українське педагогічне товариство (1912-1926 рр.) та на «Рідну школу» (1926-1939 рр.), НТШ видавало освітню хемічну літературу, у якій використовували термін «хемія» і його похідні. З 1893 р. в НТШ утворено математично-природничо-лікарську секцію (директор І.Верхратський), яка у 1880-1890 рр. почала друкувати у «Записках НТШ» термінологічні словники В.Левицького, І.Верхратського, К.Глібовецького, П.Огожовського. У 1903 р. НТШ

затвердило «Основні положення української номенклатури в неорганічній хемії» [41], які базувалися на праці В.Левицького «Начерк термінології хемічної» (1903 р.).

Хемічна термінологія В.Левицького, який вжив термін «хемія» та його похідні, була використана в галицьких підручниках з хемії Краве-Цегельського, з мінералогії і хемії Ю.Гірника [43], з мінералогії та геології Мельника [33], з хемічної термінології І.Кандяка [44] та в інших наукових розвідках та науково-популярних виданнях [33]. Тільки у 1910 р. вийшов другий підручник з хемії для середніх шкіл: Р.Цегельський переклав книгу К.Кравса «Основи хемії» [45], де перекладач певною мірою врахував зауваги І.Горбачевського [46,47].

Репресивні заходи відносно української термінології та номенклатури, що почалися на Великій Україні у 1932-1933 р.р. московсько-більшовицькими окупантами, торкнулися і Галичини з 1939 р. Саме з другої половини 30-х років ХХ ст. відбулася переорієнтація української термінології та номенклатури на російську, в основному через калькування з російської. У 1932-1933 р.р. український правопис піддали суттєвим змінам у бік зросійщення, літеру [r], фонему /r/ було вилучено з азбуки та вжитку [48], також змінено термін «хемія» і його похідні на «хімія». Правопис 1933 р., як і наступні 1946 та 1960 років, утвердили що наругу над українською мовою і зокрема над українською хемічною термінологією та номенклатурою.

Але розвій української хемічної термінології та номенклатури набув чинності в колі науковців та педагогів в українських діаспорних поселеннях.

Українська господарська Академія в Подєбрадах (Чехословаччина) з 1922 р. до 1932 р. надрукувала 37 книжок, 35 скрипнів, 2146 навчальних текстів тощо, серед яких: «Аналітична хемія. Квантитативна аналіза» Вікула, «Аналітична хемія. Квалітативна аналіза» Комарецького, «Неорганічна хемія» Форманека.

Другим центром хемічної термінології в діаспорі було Наукове Товариство імені Шевченка в США, Український Вільний університет в Празі, потім в Мюнхені, Українська Вільна Академія, Українська Могилансько-Мазепинська Академія Наук та Український термінологічний Центр. Найяскравішим вченим

останнього і НТШ в галузі української хемічної термінології і номенклатури був Анатоль Вовк [49-56].

В обох центрах вживали термін «хемія» та його похідні.

У новий та новітній періоди значний внесок у розбудову української хемічної термінології зробили хеміки А.І. Астахов, М.Й. Ганіткевич, А.М. Голуб, О.А. Голуб, А. Зелізний, С.Д. Ісаєв, Б. Кінаш, Б.М. Кожушко, М.Ю. Корнілов, Й.О. Опейда, В.В. Скопенко, О.П. Швачка, Я.О. Фіалков, Н.А. Цимбал, І. Ковальський та ін. [62-66]. Так, М. Ганіткевич, А. Зелізний опублікували «Російсько-український словник з хемії та хемічної технології». – Львів: Львівська політехніка, 1993; М. Ганіткевич, Б. Кінаш – «Російсько-український словник інженерних технологій», Іван Ковальський. Англо-німецько-французько-український хемічний словник. У 2-х том. – Львів: Наук. тов-во ім. Шевченка, 1999.

Відродженням української хемічної термінології та номенклатури зайняті Національний університет «Львівська політехніка» [57-59] та Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника [26, 48, 60].

Перша Міжнародна наукова конференція з української науково-технічної термінології відбулася у Львові 22-25 вересня 2001 року [58]. Доповідь Анатолія Вовка «Термінологічна праця української діаспори в 1950-1990 роках» прочитав його колега професор Андрій Зелізний [61], а доповідь про два словники Анатолія Вовка [49] – професор Віктор Муромцев.

Таким чином, виходячи з того, що історично слово «хемія» та похідні з нього має всі підстави для такого вживання, а також виходячи з використання форми слова «хемія» в законодавчій науковій мові латини та німецькій мові, як засновника хемічної термінології в науці і хемічній технології взагалі та, враховуючи використання слова «хемія» в українській науці до 1940 р. та написання багатьох слів з хем-, хеміо-, хемо- в хемії, біології та металургії, в сучасній науковій термінології, доцільно повернутися до написання українською мовою слова «хемія» та похідних з нього.

Література

1. Голоскевич Григорій. Правописний словник: Близько 40000 слів. Видання тринадцяте (Перше видання 1914 р. у Петрограді, 7 видання – результат участі автора в Державній правописній комісії 1927-1929 р.р.; 8-11 видання в діаспорі, 12-е – у Львові 1994 р.). – К.: Пульсари, 2006. – 452 с (с. 424). – ISBN 966-8767-34-9/

2. Словник української мови. В 11 томах. Т. XI / Ред. колегія: І.К. Білодід, А.А.Бурячок, В.О.Вінник та ін. / Ред. XI тому С.І.Головащук. – К.: Наукова думка, 1980. – 700 с. (с. 50, 72-74).
3. Нечай С. Російсько-український (московсько-руський, москвинсько-русинський) медичний (лікарський) словник з іншомовними назвами. 15.000 слів / Ред. О. Мусій.– К.: Укр. лікар. тов-во у Києві; Фонд «Третє тисячоліття», 2000 (7508). – 431 с.: реклам. іл., портр. – ISBN 966-7756-02-5.
4. БСЭ в 30-ти томах. Т. 28. – М.: Сов. энциклопедия, 1978. – 616 с. (с. 234-238; 255-285): илл. (28 л.) 4л. карт, 1 карта вкладки.
5. Большой англо-русский словарь. В 2-х томах. Около 160.000 слов / Ю.Д. Апредин, И.Р. Гальперин, Р.С. Гинзбург и др.; Под ред. И.Р.Гальперина, Э.М.Медниковой. – М.: Русский язык, 1987. – Т. 1. – 1040 с. (С.285).
6. Попов С.Ф. Великий українсько-англійський словник /С.Ф. Попов, М.І. Балла – Понад 150.000 слів та словосполучень. – 2-ге видання, випр. та доп. – К.: Чумацький шлях, 2003. – 636 с. (С. 605). – ISBN 966-95747-5-7.
7. Англо-русский химико-технологический словарь. Изд. 5-е. – 30.000 терминов / Под ред. В.В. Михайлова. – М.: Сов. энциклопедия, 1966. – 736 с. (с. 157-159).
8. Deutsch. Словник німецько-український, українсько-німецький / Уклад.: О.В.Дмитрієв, Г.В.Степенко / За ред. В.Т.Бусла. – К.: Перун, 1999. – 720с. (с. 683).
9. Español. Словник Іспансько-Український, Українсько-Іспанський / Уклад.: В.Ф.Сахно, С.А.Коваль / За заг. ред. В.Т.Бусла. – К.: Перун, 1997. – 544 с. (с. 231, 518).
10. Словник: Італійсько-український. Українсько-італійський / Уклад. О.В.Дмитрієв, Г.В.Степенко. – К.: Перун, 2006. -576 с. (с. 57, 550).
11. Польсько-український та українсько-польський словник / Уклад. Д.В.Бачинський, А.В.Задніпряна, М.М.Хотинська. – К.: Чумацький шлях, 2006. – 538 с. (с. 29, 514).
12. Словник: Французько-український, Українсько-французький / Уклад. В.Б.Бурбело, К.М.Андрашко та ін. – К.: Перун. 2004. – 528 с. (С. 43, 472).
13. Словник: Португальсько-український, українсько-португальський / Уклад. О.В.Дмитрієв, Г.В.Степенко. – К.: Перун, 2002. – 624 с. (С. 242, 593).
14. Цисык А.З. Латинский язык с основами медицинской терминологии / А.З. Цисык, Е.С. Швайко / Под ред. А.З. Цисыка. – Минск: Новое знание, 2003. – 303 с.
15. Ревак Н.Г. Латинська мова (для неспеціальних факультетів). Підручник // Н.Г.Ревак, В.Т. Сулим – Вінниця: Нова книга, 2006. – 440 с.
16. Сучасний словник іншомовних слів. – Близько 20.000 слів і словосполучень / Уклад. О.І. Скопенко, Т.В. Цимбалюк; Відпов. ред. Г.П. Півторак. – К.: Довіра, 2006. – 790 с. (с. 733-734). – ISBN 966-507-190-4.
17. Англо-русский политехнический словарь. – Изд. второе, дополненное. – 80.000 терминов / Под ред. А.Е. Чернухина. – М.: Сов. энциклопедия, 1971. – 672 с. (с. 93). – 56 табл., сокращения и условные обозначения: с.626-647.
18. Нечволод Л.І. Сучасний словник іншомовних слів. – Харків: Торсінг плюс, 2007. – 768 с. (с. 729, 736). – ISBN 966-404-277-3.
19. Російсько-український технічний словник. 58.000 термінів / Дмитро Коновалюк. – Луцьк: Візор, 1993. – 1047 с.
20. Ковальський Іван. Англо-німецько-французько-український хемічний словник. У двох томах / Упоряд. М.І. Ганушак, Б.Я. Контур, Ю.Б. Кузьма та ін. – Львів: Наук. тов-во ім. Шевченка, 1999. – Т.1. Основна частина. – 669 с. (с. 118-119).
21. Сліпушко Оксана. Новий словник іншомовних слів. 20.000 слів / Уклад. і передмова О.М. Сліпушко. – К.: Аконтіт, 2007. – 848 с. (с. 819-820). – ISBN 978-966-8001-31-4.
22. Російсько-український словник наукової термінології: Математика, фізика, техніка, наука про землю та космос / В.В. Гейченко, В.М. Завірюхіна, О.О. Зеленюк та ін. – К.: Наук. думка, 1998. – 892 с. (с. 828). – ISBN 5-12-004273-2.
23. Іваницький С. Російсько-український словник. 35.000 слів / С. Іваницький, Ф. Шумлянський. – К.: Обереги, 2006. – 528 с. (с. 499). – (Сер. «Abecedarium»). – ISBN 966-513-096-X. (Друкується за виданням: С.Іваницький, Ф. Шумлянський. Російсько-український словник. – Вінниця: Видання відділу народної освіти Подільської Губерніяльної Народної Управи, 1918 р.).
24. Яременко Василь. Новий тлумачний словник української мови. У 3-х томах. 200.000 слів. – 2-е видання, виправлене / Василь Яременко, Оксана Сліпушко; Наук. ред. Л.І. Андрійвський. – К.: Аконтіт, 2007. – Т. 3. – 862 с. (С. 691). – Сер. «Нові словники» (заснов. 1996 р.). – ISBN 966-8001-10-9; 966-8001-13-3.

25. Энциклопедия полимеров / Ред. коллегия: В.А. Кабанов, М.С. Акутин, Н.Ф. Бакеев и др. В 3-х томах. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 3 П-Я, 1977. – 1152 стб. (стб. 819-821): ил.
26. ENGLISH-RUSSIAN-UKRAINIAN DICTIONARY of chemistry, physics and mechanics of antifriiction polymers / Hennadiy Sirenko, Alexander Jemets, Vitaly Kozuby, Olga Gavryshkiv / Edited under the direction of professor Hannadiy Sirenko. – Ivano-Frankivsk: PLAI Publishers, 2004. – 249 p. (p. 51). – ISBN 966-640-158-8
27. Зенкевич С. Словник хемічної номенклатури. Неорганічна хемія (проект). – Харків: ДВУ, 3 доручення Всеукраїнської Народи в справі усталення української хемічної номенклатури, 1928. – 51 с.
28. Семенов А.П. До питання про українську хемічну термінологію. – Львів: Збірник математично-природничої лікарської секції НТШ, 1929. – 6 с.
29. Ганіткевич М. Російсько-український словник з хемії та хемічної термінології / М. Ганіткевич, А. Зелізний – Львів: Львівська політехніка, 1993. – 315 с.
30. Карпо А. Російсько-український словник хемічної номенклатури і термінології для середньої школи. – Харків: Радянська школа, 1936. – 117 с.
31. Кочерга О.Д. Українські термінологічні словники довоєнного періоду в бібліотеках Києва та Львова / О.Д. Кочерга, В.М. Кулик. – Препринт ІТФ-93-IV, Київ, 1993. – 16 с. (подано до «Вісника АН України»).
32. Інститут Української Наукової мови в Києві. Термінологічні словники. – <http://litopzs.org.ua/ohukr/ohu.htm>.
33. Курило Олена. Словник хемічної термінології (проект). – К.: Держ. Видавництво України, 1923. – 144 с.
34. Цегельський Р. Про українську хемічну термінологію. – Львів: Збірник математично-природничої-лікарської секції НТШ, 1928. – Т. 27. – с. 262-267.
35. Левченко М. Основа. – 1861. – №6. – 183 с.
36. Гірняк Ю. Основи хемії для висших клас гімназіяльних . – Львів: Накладом Укр. педагог. Товариства, 1914. – 71с.
37. Туркевич Е. Світ хемії / Переклад І.Сітницького. – Львів: Державне видавництво шкільних книжок, 1937.
38. Левицький В. Начерк термінології хемічної. – Львів: Збірник математ.-природ. лікарської секції НТШ, 1903. – Т. 79.
39. Курило Олена. Основи хемічної термінології. – К., 1925.
40. Раскоє Г.Е. Хемія / Переклад В.Шухевича. – Львів: Руске товариство педагогічне, 1884.
41. Голуб А.М. Систематика і термінологія в неорганічній хемії. –К.: Вид-во КДУ, 1959. – 148 с.
42. Енциклопедія. Лексикографія. Litopys.nagod.ru / ukrmova / um.htm.
43. Гірняк Ю. Начерк мінералогії і хемії. Для середніх шкіл. – Львів: Руске товариство педагогічне, 1912.
44. Кандяк І. Українська хемічна термінологія. – Львів: Збірник математ.-природ. лікарської секції НТШ, 1930. – Т. 28-29. – С. 259-271.
45. Кравс К. Основи хемії / Переклад Р. Цегельського. – Чернівці: Укр. школа, 1910.
46. Горбачевський І. Уваги о термінології хемічній. – Львів: Збірник математ.-природ. лікарської секції НТШ, 1905. – Т.10. – 7с.
47. Горбачевський І. Органічна хемія. – Прага, 1924. – 600 с.
48. Сіренко Г.О., Кузишин О.В. Тлумачний словник наукових термінів з буквою Г. Близько 8.000 термінів. – Івано-Франківськ: Видавець Третяк І.Я., 2007. – 319 с.: портр., інф. про авторів на обкл. – Бібліогр.: с. 313-318 (151 назва). – ISBN 978-966-8207-84-6.
49. Вовк Анатоль. Англійсько-український словник вибраної лексики (природничі науки, техніка, сучасний побут). – Нью-Йорк – Львів: Український Термінологічний Центр Північної Америки при Науковому Товаристві ім. Шевченка, 1998. – 280 с.
50. Вовк А. Розвиток і проблематика української хемічної номенклатури // Вісті Товариства Українських Інженерів в Америці. – 1967. – Т. 18, Ч. 2-3. – С. 17-22.
51. Вовк А. Розвиток хемічних знань // Свобода. – 1953. – 1 лют.
52. Вовк А. Правописні проблеми в українській хемічній номенклатурі // Бюлетень Термінологічної Комісії НТШ. – Нью-Йорк, 1958. – Ч.1.
53. Вільшанко А (А.Вовк). Модерна українська номенклатура неорганічної хемії: Проект. – Ч.1. Хемічні елементи // Бюлетень ТК НТШ. – Нью-Йорк, 1962. – Ч.2. – 21 с.
54. Вовк А. В обороні номенклатурних пропозицій (Відповідь О.Омецінському на критику статті «Правописні проблеми в українській хемічній номенклатурі», ВоА 58-1, в тому самому томі) // Записки НТШ. Філологічна секція. – Нью-Йорк, 1976. – Т.187.

55. Вовк А. Хемічна номенклатура на правописній сесії ПКУС // Бюлетень ТУІА. – 1979. – січ-берез. – С. 38-40.
56. Вовк А. Назовництво кислот в українській хемічній номенклатурі: Огляд і пропозиції // Вісті Товариства Українських інженерів в Америці. – 1974. – Т. 25, № 1-2. – С. 10-14.
57. Попович Орест. Українська хемічна термінологія на роздоріжжі // Вісник Нац. ун-ту «Львів. політ.». – 2002. – №453. – С.244-247.
58. Міжнародна наукова конференція «Проблеми української термінології. СловоСвіт 2002». http://lp.edu.ua/tc.terminology/TK_konf_7.htm.
59. Дубічинський В. Проблеми української термінології / В. Дубічинський, Л. Васенко, О. Кримець // Політехнік. – Львів, 7-9 вересня 2004. – <http://polytechnic.kpi.kharkov.ua/ViewArticle.aspx?id=261>.
60. Сіренко Г.О. Фізична хемія. Частина 1. Хемічна термодинаміка (курс лекцій). Лекція 1. Вступ, Фізична хемія як наука / Г.О. Сіренко, Л.В. Караванович, О.В. Кузишин. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаніка, 2004. – 14с.
61. Вовк Анатоль. Термінологічна праця української діаспори в роках 1950-1990 // Доповіді Першої Міжнародної наукової конференції «Проблеми української науково-технічної термінології». – Львів, 22-25 вересня 2001 р. – Львів, 2002. – 148 с.
62. Опейда Й. Деякі проблеми української хемічної термінології / Й. Опейда, О. Швачка. – Донецьк: ІнФОВ НАН України, 1997. – 19с.
63. Опейда Й.О. Тлумачний термінологічний словник з фізико-органічної хемії / Й.О. Опейда, О.П. Швачка. – К.: Наукова думка, 1996. – 537 с.
64. Скопенко В.В. Про сучасну хемічну термінологію та номенклатуру з неорганічної хемії / В.В. Скопенко, О.А. Голуб // Укр. хім. журнал. – 1993. – Т. 59, №1. – с. 100-109.
65. Цимбал Н.А. Формування української термінології органічної хемії в 90-ті роки ХХст.: Дис... канд. філол. наук: 10.02.01 / Київський національний ун-т ім. Тараса Шевченка. – К., 2001. – 175 арк. – Бібліогр.: арк. 150-169
66. Ковальський Іван. Англо-німецько-французько-український хемічний словник. У 2-х том. – Львів: Наук. тов-во ім. Шевченка, 1999. – Т. I (основна частина). – 669с. – Т. II (мовні показники). – с. 387. – ISBN 966-7155-45-5.

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

Кузишин О.В. – асистент кафедри теоретичної і прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаніка.

Шеленко Н.Є. – магістр.

Рецензент

Матківський М.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаніка.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

- 1.1. Засновник Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія (далі Вісник) – Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».
- 1.2. Вісник зареєстрований Міністерством юстиції України: Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації серія КВ №13140–2024 від 25.07.2007 р.
- 1.3. Вісник є науковим збірником і приймає до розгляду наукові статті за результатами досліджень (від 3 до 16 сторінок) і наукові оглядові статті (до 20 сторінок), рецензії та матеріали на правах дискусії за такою тематичною спрямованістю:
 - неорганічна хімія;
 - органічна хімія;
 - аналітична хімія;
 - фізична і колоїдна хімія;
 - хімія високомолекулярних сполук;
 - пластичні маси;
 - радіохімія;
 - трибохімія;
 - хімія і технологія мастильних матеріалів;
 - композиційні матеріали;
 - хімічна технологія;
 - біоорганічна хімія (хімічні науки);
 - фізика і хімія твердого тіла (хімічні науки);
 - математичні методи в хімії та хімічній технології;
 - українська хімічна термінологія та номенклатура
 - новітні навчальні програми з хімії;
 - новітні методи та методології наукових досліджень в хімії;
 - науково-методичні та навчально-методичні розробки з хімії та хімічної технології;
 - відгуки та рецензії;
 - великі хіміки;
 - персоналії.
- 1.4. Вісник видається українською та англійською мовами і має статус вітчизняного, сфера розповсюдження – загальнодержавна. Вісник є фаховим виданням з хімічних, фізико-математичних і технічних наук.
- 1.5. Вісник адресується такій категорії читачів: викладачі, студенти, наукові співробітники вищих навчальних закладів, наукові співробітники науково-дослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академій галузевих Міністерств України.
- 1.6. Вісник друкує переважно статті викладачів, аспірантів і студентів Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника і, в першу чергу, його базових підрозділів з хімії: кафедри теоретичної і прикладної хімії, кафедри органічної та аналітичної хімії, кафедри фізики і хімії твердого тіла, Фізико-хімічного інституту.
- 1.7. Окрім статей і оглядів Вісник публікує: повідомлення обсягом від 1 до 3 сторінок, які містять абсолютно нові результати і потребують термінового оприлюднення для захисту пріоритету; статті на замовлення (не більше 1 статті у випуск, обсягом до 10 сторінок), які є узагальненням і узгодженням власних досліджень і публікацій і становлять загальний інтерес для широкого кола читачів, а також новітні навчальні програми або науково-методичні та навчально-методичні розробки з хімії та хімічної технології. Вісник публікує серійні (з продовженням) статті.
- 1.8. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Серія Хімія, починаючи з V випуску 20087 р., є правонаступником Вісника Прикарпатського університету. Серія Хімія, випуски I (2001 р.), II (2002 р.), III (2002 р.), IV (2004 р.)

- 1.9. Стаття, яка подається для публікації, повинна містити: текст статті, рисунки, підписи до них, таблиці, реферати українською і англійською мовами, відомості про установу (установи), де виконана робота та її адресу, відомості про авторів (науковий ступінь, вчене звання, посада тощо).
- 1.10. Два примірники надрукованої статті українською або англійською мовами (допускаються статті на латині, німецькою, іспанською або польською мовами) подаються разом з комп'ютерним диском (дискетою), який містить ідентичну електронну версію статті. Текст статті повинний бути збережений у MS Word (*.rtf,*.doc) форматі; рисунки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, CDR, Mathcad, Microcal Origin (*.orj). Рисунки, що виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищенаведені графічні формати.
- 1.11. Усі статті, повідомлення, огляди тощо, які подаються у Вісник, рецензуються в редакції членами редакційної колегії, а за рішенням редакційної колегії – зовнішніми рецензентами. Автори – члени редколегії – публікують статті виключно за зовнішньою рецензією без експертного висновку і несуть повну відповідальність за подану інформацію. Всі решта авторів подають разом із статтею до редакції експертний висновок про можливість відкритої публікації статті (для авторів з України, Грузії та країн СНД) та лист-направлення установи, у якій виконані дослідження і результати яких представлені у статті. При відсутності експертного висновку всю відповідальність за подану інформацію несуть автори.
- 1.12. Вісник як періодичне видання підписується до друку виключно за рішенням вченої ради університету, про що зазначається у вихідних даних.
- 1.13. Наклад Вісника становить 300 примірників.
- 1.14. Видавництво або університет здійснює розсилку примірників Вісника у фонди бібліотек України, перелік яких затверджено ВАК України.
- 1.15. Редакційна колегія Вісника та видавництво гарантує повне дотримання вимог редакційного оформлення Вісника згідно з чинними державними стандартами України.
- 1.16. Рукописи надсилаються за адресою: Редакція Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Інститут природничих наук, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7-й поверх), Івано-Франківськ, 76000, Україна. E-mail: lyubustok@birmir.net. Tel.: +38.0342.71.49.26; +38.0342.77.64.15; +38.096.813.93.53.

2. Рукопис статті повинний бути виконаний згідно наступних правил:

- 2.1. Обсяг звичайної статті не може перевищувати 16 сторінок формату А4, набраний через 1 інтервал без переносів, шрифт Times New Roman 10-12 кегль, з полями 25 мм зі всіх боків.
- 2.2. Загальна структура статті:

перша сторінка:

 - Коди УДК або PACS.
 - Назва статті (16 кегль) відзначається жирним шрифтом.
 - Ініціали та прізвище(а) автора(ів).
 - Установа, де виконана робота (назва установи, відомча приналежність, індекс і повна поштова адреса, телефони, факс, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.
 - Резюме українською мовою: обсягом до 200 слів. Ключові слова: до 12 слів. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох або трьох слів.
 - Резюме англійською мовою: обсягом до 200 слів. Перед текстом резюме вказується ініціали, прізвища всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів). Ключові слова (Key words).
 - У разі представлення статті німецькою, польською, іспанською мовою або на латині додатково подається резюме на мові оригіналу.

- Під текстом резюме розміщується: стаття поступила до редакції (дата); прийнята до друку (дата). Дати визначає редакційна колегія.
- **Текст:** використовується шрифт Times New Roman 10-12 кегль через 1 інтервал. Заголовки розділів (14 кегль), заголовки підрозділів (11 кегль) відзначаються жирним шрифтом. Текст розміщується на аркуші А4 з полями 25 мм у одну колонку розміром 160 мм.

Текст статті повинен містити такі складові частини:

- **Вступ**, в якому висвітлюється історія питання, огляд останніх досліджень та їх критичний аналіз, постановка проблеми, формулювання завдання та мети досліджень.
- **I. Експериментальна частина**, у якій дається опис вихідних матеріалів для досліджень, їх ступінь чистоти та агрегатний і фазовий стани; технологія приготування проміжних і кінцевих продуктів; прилади, методи та методологія досліджень; математичні методи планування експерименту та статистичної обробки експериментальних даних.
- **II. Результати та обговорення**. Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів.
- **Висновки** та рекомендації; наукова новизна та практична цінність отриманих даних.
- **Список використаних джерел інформації**: Посилання на літературу повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті у квадратних дужках, наприклад [5], [1-7], [1, 5, 10-15] тощо.

Бібліографічний опис літератури оформлюється згідно: ГОСТ 7.1–84. СИБИД. «Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления»; ДСТУ 3582–97 «Інформація та документація. Скорочення слів в українській мові в бібліографічному описі. Загальні вимоги та правила»; ГОСТ 7.12–93 «Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила»; ДСТУ 3008–95 «Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення»; «Довідник здобувача наукового ступеня» (2000 р., с. 23–24, 28–30), «Бюлетень Вищої атестаційної комісії України. Спеціальний випуск», 2000, с. 15–16; «Бюлетень Вищої атестаційної комісії України», форма 23.–2007.–№6.–С. 23–25 та вимог до електронних версій видання, що розміщується на сайті Національної бібліотеки ім. В.І.Вернадського НАНУ України (<http://www.nbuv.ua/>), наприклад, «Вісника Донецького університету».

Приклади оформлення бібліографічного опису у списку джерел інформації, який наводять у статті:

КНИГИ, МОНОГРАФІЇ

Однотомний документ

Один автор

1. Бейли Н. Статистические методы в биологии / Норман Т. Дж. Бейли; [пер. с англ. В.П. Смильги] / Под ред. и предислов. В.В. Налимова. – М.:, 1963. – 272 с. – Перевод. за вид.: STATISTICAL METHODS IN BIOLOGY by NORMAN T. J. BAILEY, M.A., D.S.C. READER in Biometry, University of Oxford (THE ENGLISH UNIVERSITIES PRESS LTD., 1959): ил., табл. – Библиогр.: с.7 (5 наимен.), с. 222 (9 наимен.). – Краткое руковод. по применению статист. формул: с. 223 – 259. – Приложения: с. 260 – 267 (5 табл.).
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія: підруч. [для студ. вищ. медич. та фармацевт. заклад. освіти III-IV рівня акредит.] / Юрій Губський [Рек. Мін-вом охорони здоров'я України: протокол №1 від 10.02.2004 р.]. – [Вид. 2-ге, допрац. та допов.]. – Київ-Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.: іл., табл. – Библиогр.: с. 408 – 409 (програма, тематич. план лекцій, тематич. план лабор. і практ. занять та перелік контр. питань з біологічної хімії). – Предмет. покажчик: с. 410 – 431. – ISBN 978 – 966 – 382 – 045 – 3.
3. Посудін Ю.І. Біофізика рослин: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / Юрій Посудін; [М-во освіти і науки України; гриф: лист №1 / 11-3141 від 21.07.2003 р.]. – Вінниця: Нова книга, 2004. – 256 с.: іл., табл., портр. – Додаток: с. 241 – 247 (фізичні сталі, множники і префікси для творення кратних і часткових величин, одиниці вимірювання і розмірності

фізичних величин, грецький та латинський алфавіти). – Библиогр.: с. 248 – 252 (74 назви) та в підрядк. прим. – Реклама нових книг видавництва «Нова книга»: с. 253 – 254 (13 назв). – ISBN 966 – 7890 – 98 – 8.

4. Гродзинський Д.М. Радиобіологія: підручник [для студ. біолог. спеціальн. вищ. навч. закл.] / Дмитро Гродзинський; [М-во освіти і науки України; гриф: лист №14 / 18.2 – 964 від 26.06.2001 р.]. – [2-ге вид.]. – К.: Либідь, 2001. – 448 с.: іл., табл., портр., відомості про автора. – Імен. покажчик: с. 430 – 437. – Библиогр. в підрядк. прим. – ISBN 966 – 06 – 0204 – 9 (в опр.).
5. Ли Ч. Введение в популяционную генетику / Ч.Ч. Ли; [пер. с англ. Е.А. Салменковой, Е.Я. Тетушкина; под ред. Ю.П. Алтухова, Л.А. Животовского]. – М.: Мир, 1978. – 557 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 527 – 547 (771 наимен.). – Предмет указ.: с. 548 – 549.
6. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика: учебник [для студ. мед. специал. высш. учеб. завед.] / А.Н. Ремизов. – [изд. 2-е, исправ.]. – М.: Высш. шк., 1996. – 270 с.: ил., табл. – Библиогр. в конце гл.

Два автори

7. Миронович Л.М. Медична хімія: Навч. посібник [для студ. мед. спеціал. вищ. навч. заклад.] / Л.М. Миронович, О.О. Мордашко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №1. 4/18-Г-960 від 19.10.2006 р.]. – К.: Каравела, 2008. – 168 с.: іл., табл. – Библиогр.: с. 155 (6 назв). – Додатки: с. 156 – 162 (8 табл.). – ISBN 966 – 8019 – 69 – 5.

Три автори

8. Мороз А.С. Медична хімія: підручник [для студ. вищ. мед. заклад. III-IV рівнів акредит.; рекомендов. студ. біолог. та природ. спеціальн. університетів] / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська; [ЦМК Мін-ва охорони здоров'я України; гриф: протокол №1 від 11.01.2002 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 776 с.: іл., табл. – Предмет. покажчик: с. 762 – 775. – Контрол. Запитання: після гл. – Библиогр.: с. 760 – 761 (31 назва). – ISBN 966 – 8609 – 53 – 0.
9. Туркевич М.М. Фармацевтична хімія (стероїдні гормони, їх синтетичні замінники і гетероциклічні сполуки як лікарські засоби): підручник [для студ. вищих фармацевт. закладів освіти та фармацевт. факульт. вищих медич. заклад. освіти III-IV рівнів акредит.] / М.М. Туркевич, О.В. Владзімірська, Р.Б. Лесик; [за ред. Б.С. Зіменковського]; [Мін-во охорони здоров'я; гриф: протокол №4 від 14.10.2003 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2003. – 464 с.: іл., портр. та інформац. про авторів: с. 6 – Предмет. покажчик: с. 449 – 453. – Імен. покажчик: с. 454 – 457. – Библиогр.: с. 458 – 459 (42 назви). – ISBN 966 – 7890 – 33 – 3.

Чотири автори

10. Загальна та біоорганічна хімія: підручник [для студентів сільськогосподар. спеціал. вищих аграр. навч. заклад.] / [О.І. Карнаухов, Д.О. Мельничук, К.О. Чеботько, В.А. Копілевич]; [Мін-во аграрн. Політики України; гриф: лист № 18-2-1 / 118 від 22.06.2001 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2003. – 544 с.: іл., табл. – Контрол. питання та опис лабор. робіт у кінці розд. – Додатки: с. 510 – 529 (12 табл.). – Библиогр.: с. 530 – 531 (41 назва). – Предмет. покажчик: с. 532 – 540. – ISBN 966 – 7890 – 46 – 5.
11. Фармацевтична хімія: навчальний посібник [для студ. фармацевт. вищих навчальн. закладів та факульт.] / [П.О. Безуглий, І.С. Грищенко, І.В. Українець та ін.]; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14/18-Г-593 від 27.07.2006 р.]. – [перероб. і допов.]. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 552 с.: Автори вказані на зворот. тит. арк.: табл. – Библиогр.: с. 551 (26 назв). – 966 – 382 – 027 – 6.
12. Медицинская химии: Учебник [для студ. высш. учеб. завед. III-IV уровней акред. мед., фарм., биол. и эколог. специал.] / [В.А. Калибачук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др.]; [Мин-во здравоохран. Украины; Мин-во образ. и науки Украины]; под ред. В.А. Калибачук. – [2-е изд.]. – К.: Медицина, 2008. – 400 с. – Переклад з укр. вид.: Медична хімія / За ред. В.О. Калібачук. – К.: Інтермед, 2006. – Авт. указані на обороте

тит. л.: ил., табл. – Вопросы и задания для самоконтроля в конце разд. – Пред. указат.: с. 394 – 399. – Библиогр.: с. 393 (15 назв.). – ISBN 978 – 966 – 8144 – 90 – 5.

Без автора

13. Проблеми біологічної типологічної та квантитативної лексикології = Problems of biological of Typological and Quantitative Lexicology: [зб. наук. праць / наук. ред. В.І. Каліущенко та ін.]. – Чернівці: Рута, 2007. – 310 с.: іл., табл. – Текст: укр., рос., англ. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 978 – 966 – 568 – 897 – 6.
14. Історія біології / [автор тексту В. Клош]. – К.: Грані-Т, 2007. – 120 с.: іл., табл., портр. – (Грані світу науки). – ISBN 978 – 966 – 2923 – 73 – 5.
15. Токсикологія: довідник / [упорядкув., ст., пер. і прим. А.В. Шейчука]. – К.: Медицина, 2007. – 542, [1] с. – Бібліогр. в прим. в кінці розд. – ISBN 978 – 966 – 349 – 045.

Багатотомний документ

1. Історія Національної академії наук України: в 2-х ч. / [упоряд. Л.М. Яременко та ін.]; НАУ України, Нац. б-ка України ім. В.І. Вернадського, Ін-т архівознав., Ін-т укр. археографії та джерелознав. ім. М.С. Грушевського. – К.: Нац. б-ка України ім. В.І. Вернадського, 2007. – (Джерела з історії науки України). – Бібліогр. в підпорядк. прим. – ISBN 978 – 966 – 02 – 4254 – 8.
Ч. 2: Додатки. – 2007. – 573, [1] с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 346 – 370 (2046 назв.). – Імен. покажч.: с. 529 – 554. – Геогр. покажч.: с. 555 – 565. – ISBN 978 – 966 – 02 – 4256 – 5 (в опр.).
2. Кучерявенко М.П. Курс генетики: Особлива частина: в 6 т. / Микола Кучерявенко. – Харків: Фоліо, 2002. – ISBN 966 – 957 – 54 – 6 – X.
Т.4: Молекулярна генетика. – 2007. – 534 с. – Бібліогр. в прим. в кінці розд. – ISBN 966 – 8467 – 91 – 4 (в пер.).
3. Жлуктенко В.І. Теорія ймовірностей і математична статистика: навч.-метод. посібник [для студ. вищ. навч. заклад.]: У 2-х ч. – Ч. II. Математична статистика / В.І. Жлуктенко, С.І. Наконечний, С.С. Савіна; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14 /18.2-183 від 27.02.2001 р.]. – К.: Київ. нац. економ. ун-т, 2001. – 336 с.: іл., табл. – Теор. запит. та завдання до теми в кінці теми. – Лаб. роб. після тем 14, 15. – Додатки: с. 242 – 246, 292 – 331. – Бібліогр.: с. 246 (4 назви). – ISBN 966 – 574 – 265 – 5.

Матеріали симпозіумів, конференцій, семінарів і з'їздів

1. Економіка, менеджмент, освіта в системі реформування агропромислового комплексу: матеріали Всеукр. конф. молодих учених-аграрників ["Молодь України і аграрна реформа"], (Харків, 11-13 жовт. 2000 р.) / М-во аграр. політики, Харків. держ. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва; редкол.: В. М. Нагаєв [та ін.]. – Х.: Харків. держ. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва, 2000. – 167 с.: іл., табл. – Бібліогр. в кінці доп. – ISBN 966-7392-31-7.
2. Кібернетика в сучасних економічних процесах: зб. текстів виступів на республік. міжвуз. наук.-практ. конф. / Держкомстат України, Ін-т статистики, обліку та аудиту. – К.: ІСОА, 2002. – 147 с.: іл., табл. – ISBN 966-8059-08-5.
3. Оцінка й обґрунтування продовження ресурсу елементів конструкцій: праці конф., 6-9 черв. 2000 р., Київ. Т. 2 / відп. ред. В. Т. Трощенко. – К.: НАН України, Ін-т пробл. міцності, 2000. – С. 559 – 956, XIII, [2] с. – (Ресурс 2000). – Текст парал.: укр., рос., англ. – Бібліогр. в кінці доп.
4. Проблеми обчислювальної механіки і міцності конструкцій = Problems of mechanics and strength of structures: зб. наук. пр. / наук. ред. В. І. Моссаковський. – Дніпропетровськ: Навч. кн., 1999. – 215 с.: іл., табл. – Текст: укр., рос. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 966-7056-81-3.
5. Ризикологія в економіці та підприємстві: зб. наук. праць за матеріалами міжнар. наук.-практ. конф., 27-28 берез. 2001 р. / М-во освіти і науки України, Держ. податк. адмін. України [та ін.]; редкол.: О. Д. Шараров (голов. ред.) [та ін.]. – К.: КНЕУ: Акад. ДПС України, 2001. – 452 с. – Текст: укр., рос. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 966-7257-60-6.

Тези доповідей

1. Литвин В.М. Втрати України в Другій світовій війні // Українська історична наука на сучасному етапі розвитку: II Міжнар. наук. конгрес укр. істориків. – Кам'янець-Подільський, 17-18 верес. 2003 р. – Кам'янець-Подільський – Київ – Нью-Йорк: Острог, 2005. – Т.1. – С. 23-26.

Препринти

1. Шилієв Б. А. Расчеты параметров радиационного повреждения материалов нейтронами источника ННЦ ХФТИ/ANL USA с подкритической сборкой, управляемой ускорителем электронов / Шилієв Б. А., Воеводин В. Н. – Х.: ННЦ ХФТИ, 2006. – 19 с.: іл., табл. – (Препринт / НАН України, Нац. науч. центр "Харьков. физ.-техн. ин-т"; ХФТИ 2006-4). – Библиогр.: с. 18-19 (23 назв.).
2. Панасюк М. І. Про точність визначення активності твердих радіоактивних відходів гамма-методами / Панасюк М. І., Скорбун А. Д., Сплошной Б. М. – Чорнобиль: Ін-т пробл. безпеки АЕС НАН України, 2006. – 7, [1] с.: іл., табл. – (Препринт / НАН України, Ін-т пробл. безпеки АЕС; 06-1). – Бібліогр.: с. 8.

Словники та довідники

1. Географія: словник-довідник / [авт.-уклад. Ципін В. Л.]. – Х.: Халімон, 2006. – 175, [1] с.: табл. – Алф. покажч. ст.: с. 166-175. – ISBN 978-966-2011-05-0.
2. Тимошенко З. І. Болонський процес в дії: слов.-довід. основ. термінів і понять з орг. навч. процесу у вищ. навч. закл. / З. І. Тимошенко, О. І. Тимошенко; Європ. ун-т. – К.: Європ. ун-т, 2007. – 57 с.: табл. – ISBN 966-301-090-8.
3. Українсько-німецький тематичний словник = Ukrainisch-deutsches thematisches Wörterbuch: [близько 15 000 термінів / уклад. Н. Яцко та ін.]. – К.: Карпенко, 2007. – 219 с. – ISBN 966-8387-23-6.
4. Європейський Союз: словник-довідник / [ред.-упоряд. М. Марченко]. – 2-ге вид. – К.: К.І.С., 2006. – 138 с.: іл., табл. – ISBN 966-8039-97-1.

Атласи

1. Україна: екол.-геогр. атлас: присвяч. всесвіт. дню науки в ім'я миру та розв. згідно з рішенням 31 сесії ген. конф. ЮНЕСКО / [наук. редкол.: С. С. Куруленко та ін.]; Рада по вивч. продукт. сил України НАН України [та ін.]. – К.: Варта, 2006. – 217, [1] с.: іл., табл., портр., карти. – ISBN 966-585-199-3 (в опр.).
2. Анатомія пам'яті: атлас схем і рисунків провід. шляхів і структур нервової системи, що беруть участь у процесах пам'яті: посіб. для студ. та лікарів / О.Л. Дроздов, Л. А. Дзяк, В. О. Козлов, В. Д. Маковецький. – 2-ге вид., розшир. та доповн. – Дніпропетровськ: Пороги, 2005. – 218 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 217-218. – ISBN 966-7985-93-8.
3. Куерда Х. Атлас ботаніки / Хосе Куерда; [пер. з ісп. В. Й. Шовкун]. – Х.: Ранок, 2005. – 96 с.: іл. – Алф. покажч.: с. 94-96. – ISBN 966-672-178-3.

Законодавчі та нормативні документи

1. Кримінально-процесуальний кодекс України: за станом на 1 груд. 2005 р. / Верховна Рада України. – Офіц. вид. – К.: Парлам. вид-во, 2006. – 207 с. – (Бібліотека офіційних видань). – ISBN 966-611-412-7.
2. Медична статистика: зб. нормат. док. / упоряд. та голов. ред. В. М. Заболотько; М-во охорони здоров'я України, Голов. упр. охорони здоров'я та мед. забезп. м. Києва, Київ. міськ. наук. інформ.-аналіт. центр мед. статистики. – К.: МНІАЦ мед. статистики: Медінформ, 2006. – 459 с.: табл. – (Нормативні директивні правові документи). – ISBN 966-8318-99-4 (в опр.).
3. Експлуатація, порядок і терміни перевірки запобіжних пристроїв посудин, апаратів і трубопроводів теплових електростанцій: СОУ-Н ЕЕ 39.501:2007. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М-во палива та енергетики України, 2007. – VI, 74 с.: іл., табл. – (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Інструкція). – Бібліогр.: с. 73.

Стандарти

1. Графічні символи, що їх використовують на устаткуванні. Показчик та огляд (ISO 7000:2004, IDT): ДСТУ ISO 7000: 2004. – [Чинний від 2006-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України 2006. – IV, 231 с.: табл. – (Національний стандарт України).
2. Якість води. Словник термінів: ДСТУ ISO 6107-1:2004 – ДСТУ ISO 6107-9:2004. – [Чинний від 2005-04-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 181 с.: табл. – (Національні стандарти України). – Текст: нім., англ., фр., рос., укр.
3. Вимоги щодо безпечності контрольно-вимірального та лабораторного електричного устаткування. Частина 2-020. Додаткові вимоги до лабораторних центрифуг (EN 61010-2-020:1994, IDT): ДСТУ EN 61010-2-020:2005. – [Чинний від 2007-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – IV, 18 с.: табл. – (Національний стандарт України).

Каталоги

1. Межгосударственные стандарты: каталог: в 6 т. / [сост. Ковалева И. В., Павлюкова В. А.; ред. Иванов В. Л.]. – Львов: НТЦ "Леонорм-стандарт, 2006 – . – (Серия "Нормативная база предприятия"). – ISBN 966-7961-77-X. Т. 5. – 2007. – 264 с. – ISBN 966-7961-75-3. Т. 6. – 2007. – 277 с.: табл. – Библиогр.: с. 277 (6 назв.). – ISBN 966-7961-76-1.
2. Пам'ятки історії та мистецтва Львівської області: каталог-довідник / [авт.-упоряд. М. Зобків та ін.]; Упр. культури Львів. облдержадмін., Львів. іст. музей. – Львів: Новий час, 2003. – 160 с.: іл., табл. – ISBN 966-96146-0-0.
3. Університетська книга: осінь, 2003: [каталог]. – [Суми: Унів. кн., 2003]. – 11 с.: іл.
4. Горницкая И.П. Каталог растений для работ по фитодизайну / Горницкая И. П., Ткачук Л. П.; Донец. ботан. сад НАН Украины. – Донецк: Лебедь, 2005. – 228 с., [4] л. ил.: табл. – Библиогр.: с. 226-227 (28 назв.). – Алф. указ. рус. и латин. назв. растений: с. 181-192. – ISBN 966-508-397-X (в пер.).

Бібліографічні покажчики

1. Куц О.С. Бібліографічний покажчик та анотації кандидатських дисертацій, захищених у спеціалізованій вченій раді Львівського державного університету фізичної культури у 2006 році: спец.: 24.00.01 – олімп. і проф. спорт, 24.00.02 – фіз. культура, фіз. виховання різних груп населення, 24.00.03 – фіз. реабілітація / О. Куц, О. Вацеба; Львів. держ. ун-т фіз. культури. – Львів: Укр. технології, 2007. – 74 с.: табл. – Текст: укр., рос., англ.
2. Систематизований покажчик матеріалів з кримінального права, опублікованих у Віснику Конституційного Суду України за 1997-2005 роки / М-во внутр. справ України, Львів. держ. ун-т внутр. справ; [уклад. Кириш Б. О., Потлань О. С.]. – Львів: Львів. держ. ун-т внутр. справ, 2006. – 11 с. – (Серія: Бібліографічні довідники; вип. 2).

Дисертації

1. Петров П.П. Активність молодих зірок сонячної маси: Дис. на здобуття наук. ступеня доктора фіз.-мат. наук: спец. 01.03.02 / П.П. Петров; Київ. техн. ун-т. – Захищена 09.12.2005; Затв. 09.03.2006. – К., 2005. – 276 с.: іл., табл. – Библиогр.: с. 240-276 (320 назв).

Автореферати дисертацій

1. Новосад І.Я. Технологічне забезпечення виготовлення секцій робочих органів гнучких гвинтових конвеєрів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.02.08 "Технологія машинобудування" / І. Я. Новосад; Тернопіл. держ. техн. ун-т ім. Івана Пулюя. – Тернопіль, 2007. – 20, [1] с., включ. обкл.: іл. – Библиогр.: с. 17-18.
2. Нгуен Ші Данг. Моделювання і прогнозування макроекономічних показників в системі підтримки прийняття рішень управління державними фінансами: автореф. дис. на

здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.13.06 "Автоматиз. системи упр. та прогрес. інформ. технології" / Нгуен Ші Данг; Нац. техн. ун-т України "Харків. політехн. ін-т". – К., 2007. – 20 с.: іл., табл. – Библиогр.: с. 17-18.

Складові частини книги, періодичного, продовжуваного видання, збірника, журналу

1. Козіна Ж. Л. Теоретичні основи і результати практичного застосування системного аналізу в наукових дослідженнях в області біології / Ж. Л. Козіна // Теорія та методика біологічних досліджень. – 2007. – № 6. – С. 1–18, 35–38. – Библиогр.: с. 38 (10 назв).
2. Гранчак Т. Інформаційно-аналітичні структури бібліотек в умовах демократичних перетворень / Тетяна Гранчак, Валерій Горовий // Бібліотечний вісник. – 2006. – № 6. – С. 14-17.
3. Валькман Ю. Р. Моделирование НЕ-факторов – основа интеллектуализации компьютерных технологий / Ю. Р. Валькман, В. С. Быков, А. Ю. Рыхальский // Системні дослідження та інформаційні технології. – 2007. – № 1. – С. 39 – 61. – Библиогр.: с. 59 – 61 (15 назв).
4. Ма Шуїн. Проблеми психологічної підготовки в системі біологічної освіти / Ма Шуїн // Теорія та методика біологічних досліджень. – 2007. – № 5. – С. 12 – 14. – Библиогр.: с. 14.
5. Регіональні особливості смертності населення України / Л. А. Чепелевська, Р. О. Моїсеєнко, Г. І. Баторшина [та ін.] // Вісник соціальної гігієни та організації охорони здоров'я України. – 2007. – № 1. – С. 25 – 29. – Библиогр.: с. 29.
6. Валова І. Нові принципи угоди Базель II / І. Валова; пер. з англ. Н. М. Середи // Банки та банківські системи. – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 13 – 20. – Библиогр.: с. 20.
7. Зеров М. Поетична діяльність Куліша // Українське письменство XIX ст. Від Куліша до Винниченка: (нариси з новітнього укр. письменства): статті / Микола Зеров. – Дрогобич, 2007. – С. 245–291.
8. Третьяк В. В. Возможности использования баз знаний для проектирования технологии взрывной штамповки / В. В. Третьяк, С. А. Стадник, Н. В. Калайтан // Современное состояние использования импульсных источников энергии в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф, 3–5 окт. 2007 г.: тезисы докл. – Х., 2007. – С. 33.
9. Чорний Д. Міське самоврядування: тягарі проблем, принади цивілізації / Д. М. Чорний // По лівий бік Дніпра: проблеми модернізації міст України: (кінець XIX – початок XX ст.) / Д. М. Чорний. – Х., 2007. – Розд. 3. – С. 137 – 202.
10. Литвин В.М. Акт проголошення незалежності України // Енциклопедія історії України. – К., 2003. – Т.1: А-В. – С.57-58. – Библиогр.: с. 58 (10 назв).
11. Василенко Н.Є. Громадсько-політична та культурно-освітня діяльність І.М.Труби // Питання історії України. Історико-культурні аспекти: 36. наук. праць. – Дніпропетровськ, 1993. – С.72-79.
12. Шийчук А.В. Прямое определение числа разрывов макромолекул по измерениям характеристической вязкости // Украин. хим. журнал. – 1994. – Т.60, № 1. – С. 106 – 108.
13. Giltrow J.P. The influence of temperature on the wear of carbon fiber reinforced resins // ASLE Trans. – 1973. – Vol. 16, N 2. – P. 83 – 90.
14. Влияние динамических нагрузок на изнашивание полимеров, наполненных дисперсными и волокнистыми материалами / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, И.И. Новиков и др. // Трение и износ. – 1986. – Т. 7. – № 1. – С. 136 – 147.
15. Wear transfer films formed by carbon fiber reinforced epoxy resin on stainless steel / W. Bonfield, B.C. Edwards, A.J. Markham, J.R. White // Wear. – 1976. – Vol. 8, N 1. – P. 113 – 121.

Електронні ресурси

1. Богомольний Б. Р. Медицина екстремальних ситуацій : навч. посіб. для студ. мед. вузів III–IV рівнів акредитації / Б.Р. Богомольний, В.В. Кононенко, П.М. Чуєв. – 80 Min / 700 MB. – Одеса: Одес. мед. ун-т, 2003. – (Бібліотека студента-медика = Medical student's library: започатк. 1999 р.) – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM) ; 12 см. – Систем. вимоги:

- Pentium; 32 Mb RAM ; Windows 95, 98, 2000, XP; MS Word 97-2000. – Назва з контейнера.
2. Розподіл населення найбільш численних національностей за статтю та віком, шлюбним станом, мовними ознаками та рівнем освіти [Електронний ресурс]: За даними Всеукр. перепису населення 2001 р. / Держ. ком. статистики України. Ред.О.Г.Осауленко. – К.: CD-вид-во «Інфодиск», 2004. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM), цв; 12 см. – (Всеукр. перепис населення, 2001). – Систем. вимоги: Pentium-266; 32 Mb RAM; CD ROM Windows 98/2000/NT/XP. – Заголовок з титул. екрану.
 3. Спадщина [Електронний ресурс]: Альм. Укранознав. Самвидав. 1988-2000 р.р. Вип 1-4 / Ред. альм. М.І.Жарких. – Електрон. текстові дані (150 Мб). – К.: Корона тор, 2005. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM), цв; 12 см. – Систем. вимоги: Windows 95/98/ME/NT4/2000/XP. Acrobat Reader. – Заголовок з титул. екрану.
 4. Бібліотека і доступність інформації у сучасному світі: електронні ресурси науки, культури та освіти: (Підсумки 10-ї Міжнар. конф. «Крим-2003»). [Електронний ресурс] / Л.Й.Костенко, А.О. Чекмарьов, А.Г.Бровкін, І.А.Павлуша // Бібл. Вісн. – 2003. – №4. – С.43. – Режим доступу до журн. <http://www.nbuv.gov.ua/articles/2003/03klinko.htm>
 5. Форум: Електрон. інформ. бюл. – 2005. № 118 – Режим доступу <http://www.mcforum.vinnitsa.com/mail-list/118.html>. – Заголовок з екрану.

Посібники

1. Система оперативного управління підприємством «GroosBeeXXI» Версія 3.30. Рук. користувача. Ч.5, гл.9. Підсистема учета производства / Сост. С. Беслик. – Днепропетровск: Арт-Прес, 2002. – 186 с: ил., табл. – Библиогр.: с. 166-180 (240 наим.).

Звіт про науково-дослідну роботу

1. Проведение испытаний и исследований теплотехнических свойств камер КХС-2-12-ВЗ и КХС-2-12-КЗЮ: Отчет о НИР (промежуточ.) / Всесоюз. заоч. ин-т пищ. пром-ти. – ОЦО 102ТЭ; № ГР 800571; Инв. № В 119692. – М., 1981. – 90 с.

Авторські свідоцтва на винаходи

1. Линейный импульсный модулятор: А.с. 1626362, Украина. МКИ Н03К7/02 / В.Г.Петров. –№4653428/21; Заявл. 23.03.92; Опубл. 30.03.93, Бюл. № 13. –4 с.: ил.

Патенти на винаходи

1. Мазильна композиція: Пат. 18077А, Україна. МКІ С10М1/28; С10М1/18 / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. – № 95031240; Заявл. 20.03.95; Опубл. 17.06.97, Бюл. № 5. – 5 с
2. Microfilming system with zone controlled adaptive lighting: Пат. 4601572, США. МКИ G 03 В 27 / D.S.Wise (США); McGraw-Hill Inc. – №721205; Заявл. 09.04.85; Опубл. 22.06.86, НКІ 355/68. – 3 с.

Збірники наукових праць

1. Пластичные смазки и твердые смазочные покрытия: Труды Всесоюз. науч.-исследов. ин-та нефтеперерабат. промышл. / Под ред. Е.М. Никонорова. – М.: Химия. – 1969. – Вып. XI. – 288 с.: ил., табл. – Библиогр. в конце ст.
2. Обчислювальна і прикладна математика: Зб. Наук.праць. – К.: Либідь, 1993. – 99 с.: ил., табл. – Библиогр. в кінці ст.
3. Сиренко Г.А., Свідерський В.П., Тараненко С.Н. Теплофизические и антифрикционные свойства композитов на основе термостойких полимеров // Проблемы изнашивания: Респ. межвед. науч.-техн. сб. – К.: Техніка, 1992. – Вып. 42. – С. 36 – 38: ил., табл. – Библиогр.: с. 38 (15 наимен.).

Скорочена назва міста видавництва: К.(Київ); М.(Москва); Л.(Ленінград); Спб.(Санкт-Петербург); М.-Л.(Москва-Ленінград); Київ-Харків; Львів; Харків; Івано-Франківськ тощо.
Після літератури подаються

- **Відомості про автора (авторів):** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова адреса, адрес для листування, роб. і дом. тел., моб.тел., факс, e-mail, інші дані про автора для зацікавлення читачів.
- **Рецензент:** Прізвище, ініціали, вчене звання, науковий ступінь, посада, установа. Наприклад: Сіренко Г.О., професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Зауваги до тексту:

- У **назві статті** не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих.
- **Всі одиниці** розмірностей повинні бути у Міжнародній системі одиниць (SI).
- **Рівняння** необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor та давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше. Допускається написання формул на А-4 над двома колонками. Всі математичні та хімічні рівняння повинні мати наскрізну нумерацію в дужках (...) справа.
- **Таблиці** повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Нумерація таблиць (таблиця 1) без крапки, під нею – назва таблиці, якщо таблиця переноситься на наступну сторінку, то над таблицею друкують: «Продовження табл.1» і повторюють назви колонок. Назви колонок друкують із заглавної літери. Допускається розміщення таблиць на А-4 над двома колонками тексту.
- **Рисунки** виконуються шириною до 80 мм або до 160 мм. Кожен рисунок подається на окремому аркуші (на зворотній стороні вказують номер рисунка, прізвище першого автора та скорочену назву до рисунку). Товщина вісі на графіках повинна складати ~ 0,5 pt, товщина кривих ~ 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та скалі ~ 10 та 12 pt при вказаних розмірах відповідно. Допускається розміщення рисунка до 80 мм над однією з колонок тексту, а до 160 мм над двома колонками тексту.
- **Підписи до рисунків і таблиць** (у кінці тексту крапка не ставиться) друкуються на окремому аркуші через 1 інтервал 10-12 кеглем, наприклад:

Рис.1. Двовимірні перерізи функції відгуку коефіцієнта тертя в кінці другого етапу при фіксованому значенні вмісту твердого мастила $C_{MoS_2} = 9\%$ ($X_1 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції.

Рис. 2. – Об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (а) і гамма-розподіл (б) за довжинами вуглецевого волокна УТМ-8 після подрібнення довгих (3–15мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом:
1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30хв.

Таблиця 1. Термомеханічні характеристики епоксидних композицій

Зауваження:

- У тексті статті посилаються: рис. 1; рис. 1-3, рис. 1,2; рис. 1.4,6-8; табл. 1; табл. 2-4, табл. 1.5; табл. 3.4.7-9.
- Якщо табл. 1 переноситься на наступну сторінку, то переносять і її назву у формі:
Продовження табл. 2.

При цьому повторюється головка таблиці.

- **Ілюстрації** приймаються до друку тільки високоякісні, підписи і символи в які повинні бути вдруковані. Не приймаються до друку негативи і слайди.
- **Світлинні (фотографії)** повинні надаватися у вигляді оригінальних відбитків.

3. Електронна версія Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. Вип. V (2008) прийнята до загальнодержавного електронного депозитарію наукових видань для зберігання в Національній бібліотеці України імені В.І. Вернадського і представлена на порталі наукової періодики НАНУ.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ЗМІСТ

КОРОЗИЯ ТА ХІМІЧНИЙ ОПІР МАТЕРІАЛІВ

О.Р.Микитин, В.П.Беженар. Підвищення довговічності залізобетонних конструкцій калійного виробництва шляхом гідрофобізації поверхневого шару бетону.....4

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

М.В. Солонинка, І.Ю. Костів, Я.М. Тиховецький. Очищення розчину натрій хлориду від домішок8

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

М.Г. Волосянко, Є.Р. Лучкевич, І.В. Лахнюк. Кислотно-основні перетворення 4,4'-тетразодифенілсульфаміду.....12

М.І. Хома, Я.Я. Яковина, Н.П. Федоришин. Синтез та дослідження активної добавки Si-50 на основі кремнезему.....17

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

О.М. Верста-Ядлош, В.Л. Старчевський, В.В. Ленінський. Дослідження вмісту токсичних металів у поверхневих водах Івано-Франківщини.....20

ФІЗИЧНА І КОЛОЇДНА ХІМІЯ

А.О. Шийчук, Г.О. Сіренко. Спектральні зміни при адсорбції барвника basic blue 41 на поверхні алюмосилікатів.....24

ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

С.А. Курта, С.В. Федорченко. Синтез і властивості емульсійних поліролей.....28

ПЛАСТИЧНІ МАСИ

Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук. Вплив параметрів розподілу вуглецевих волокон на фізико-механічні властивості композитного матеріалу на основі політетрафторетилену.....36

ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, О.В. Шкрібляк, Г.І. Гринишин. Зношування металічних та полімерних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи.....46

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

П.П. Савчук, А.Г. Косторнов, В.П. Кашицький. Вплив технологічних параметрів на властивості епоксидних композиційних матеріалів.....56

Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, І.В. Кравець, І.М. Кузик. Вплив вмісту компонентів композиційного полімерного матеріалу на основі політетрафторетилену на його протизносні властивості.....65

І.В.Малахова. Умови одержання високонаповнених епоксидних композицій з покращеними термомеханічними властивостями.....74

М. О. Тепленко. Структурування композиційних градієнтних покриттів з підвищеною зносо - та корозійною стійкістю при електроіскровому масопереносі кераміки системи

Al-Ti(Zr)-N-B.....78

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

М.В. Солонинка, І.Ю. Костів, Я.М. Тиховецький. Одержання із природного галіту водного розчину натрій хлориду для електролізу.....89

УКРАЇНСЬКА ХЕМІЧНА ТЕРМІНОЛОГІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА

Г.О.Сіренко, О.В.Кузишин, Н.Е.Шеленко. Чому хемія, а не хімія?.....93

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ.....104

CONTENT

CORROSION AND CHEMICAL STRENGTH OF MATERIALS

O.R. Mykytyn, V.P. Begenar. Hydrofobization of surface layer of concrete as the method of increasing the lasting quality of reinforced concrete.....4

INORGANIC CHEMISTRY

M.V. Solonynka, I.J. Kostiv, Y.M. Tyhovecky. The purification of sodium chloride solution from mixtures.....8

ORGANIC CHEMISTRY

M.G. Volosyanko, E. R. Luchkevich, I. V. Lakhnyuk. The acid-base conversions of 4,4'-tetrazodiphenylsulfamide.....12

M.I. Homa, Ya. Ya. Yakovyna, N.P. Fedoryshyn. The synthesis and investigation of properties of active addition Si-50 based on silica.....17

ANALITICAL CHEMISTRY

O.M. Versta-Yadlosh, V.L. Starchevsky, V.V. Levinsky. The Investigation of Content of the Toxic Metals in the Surface water of Ivano-Frankivsk region.....20

PHYSICAL AND COLLOIDAL CHEMISTRY

A.O. Shyichuk, H.O.Sirenko. Alternations in Spectra of Cationic Dye Basic Blue 41 Adsorbed on Alumosilicate Minerals.....24

CHEMISTRY OF HIGHLY MOLECULAR COMPOUNDS

S. A. Kurta, S.V. Fedorchenko. Synthesis and properties of emulsion polishes.....28

PLASTIC MATERIAL

L.V. Bazyuk, H.A. Sirenko, O.V. Shyichuk. The Influence of Parameters Distribution of the Carbon Fibers on the Physic-mechanical Properties from for Composite on the base of the Polytetrafluoroetelene.....36

CHEMISTRY AND ENGINEERING OF LUBRICATION OIL

O.V. Kuzyshyn, H.A. Sirenko, L.Ya. Midak, L.M. Kyrychenko, V.I. Kyrychenko, O.V. Shcriblyak, G.I. Grynshyn. Wear ability of metal and polymer surfaces in lubrication with polycomponent compositions based on chemical-modification rape-oil.....46

COMPOSITE MATERIALS

P.P. Savchuk, A.G. Kostornov, V.P. Kashytsky. Influence of technological parameters on properties of epoxy composition materials.....56

H.A. Sirenko, L.Ya. Midak, I.V. Kravets', I.M. Kuzyk. The Influence of components' concentration of composite material based on polytetrafluoretylene on its antiwear properties.....65

I.V. Malakhova. The conditions of producing the high-filled epoxycomposites with the improved thermomechanical properties.....74

M.A. Teplenko. Structure-formation of composite gradient coatings with higher wear- and corrosion-resistance under electric-spark masstransfer of Al-Ti(Zr)-N-B ceramics.....78

CHEMICAL TECHNOLOGY

M.V. Solonynka, I.J. Kostiv1, Y.M. Tyhovecky. The producing process of sodium chloride aqueous solutions from the natural halite for the electrolysis.....89

UKRAINIAN CHEMICAL TERMINOLOGY AND NOMENCLATURE

H.A.Sirenko, O.V.Kuzyshyn. N.E.Shelenko. Why Chemistry, not chemistry.....93

RULES FOR AUTHORS.....104

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Наукове видання

ВІСНИК

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Серія Хімія. Випуск VI. 2008.
Видається з 1995р.

Адреса редакційної колегії:
76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7 поверх).
Тел. +38.0342.71.49.26; +38.0342.77.64.15; +38.096.813.93.53.

Ministry of Education and Science of Ukraine
Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk
Herald. Chemisry. Part VI. 2008.
Published since 1995

Editorial address:
Institute of Natural Sciences, Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,
201, Galytska str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine
Tel. +38.0342.71.49.26; +38.0342.77.64.15; +38.096.813.93.53.

Листування

Кафедра теоретичної і прикладної хімії,
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна.
E-mail: lyubustok@bigmir.net

Correspondence

Department Theoretical and Applied Chemistry,
Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,
57, Shevchenko str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine
E-mail: lyubustok@bigmir.net

НБ ПНУС



738248

Головний редактор МIRONЮК І.Ф.
Відповідальний за випуск: МІДАК Л.Я.
Літературний редактор: СІРЕНКО Г.О.
Комп'ютерний набір, правка і верстка: БАЗЮК Л.В., КУЗИШИН О.В.,
МАЛАХОВА І.В., МІДАК Л.Я.
Редактор: МІДАК Л.Я.
Технічний редактор: КУЗИШИН О.В.
Під загальною редакцією доктора технічних наук, професора СІРЕНКА Г.О.

Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України.
свідоцтво про державну реєстрацію серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007р.

Передполіграфічна підготовка – ТРЕТЯК І.Я.
Підписано до друку 10.11.2008 р. Формат 60×84. Папір офсетний. Гарнітура «Times New Roman». Умовн. друк. арк. – 10,4. Обл. вид. арк. – 10,9. Замов. 50. Наклад 100 примір.
Видавництво «Гостинець». Видавець ТРЕТЯК Ігор Ярославович.
76000, м. Івано-Франківськ, вул. І.Мазепи, 36, пом. 2.
Тел. +38.0342.73.18.12; +38.050.373.95.47; +38.067.344.66.43.
Tretyak@optima.com.ua

Видруковано у видавництві «Гостинець»
Свідоцтво про державну реєстрацію України ІФ №12 від 29.03.2001р.