

- International Research and Practice Conference (August 27 to 30, 2018)*.(p. 377). Kyiv: Publishing House SME “Burlaka”.
4. Rozenberg, A. M., Rozenberg, O. A., Pasechnik M. S. at al. (1971). Novaia kompleksnaia metodika ispytaniia tekhnologicheskikh smazok dlia obrabotki metallov davleniem [New comprehensive test method for technological lubricants for pressure treatment of metal]. *Tekhnologicheskie smazki. – Technological lubricants*, 2, 46–52 [in Russian].
 5. Trefilov V. I., Milman Yu. V., Firstov S. A. (1975). *Fizicheskie osnovy prochnosti tugoplavkikh metallov [Physical basis of the refractory metals strength]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].
 6. Shilo, A. E., Sheikin, S.E., Gavrilova, V. S. at al. (2009). Antifriktsionnoe pokrytie iz polimernogo kompozita dlia kholodnogo plasticheskogo deformirovaniia detalej iz titanovykh splavov [The polymeric composite antifriction coating for cold plastic deformation of titanium alloy parts]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia. – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 12, 467–470 [in Russian].

УДК 621.921

DOI: 10.33839/2708-731X-23-1-349-356

Є. О. Пашенко, д-р техн. наук; **Д. О. Савченко**, **С. А. Кухаренко**¹, кандидати технічних наук; **О. В. Бурячек**², **Ю. Ю. Рум'янцева**, **В. М. Бичихін**, **Н. А. Щур**; **В. В. Шатохін**, канд. техн. наук; **А. Г. Довгань**¹

¹Інститут сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина, E-mail: lab6_1@ukr.net

²ДП «Запорізьке машинобудівне конструкторське бюро Прогрес» ім. акад. О. Г. Івченка, вул. Іванова, 2, м. Запоріжжя, Україна, 69068, E-mail: oleg1789@ukr.net

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ГІБРИДНИХ ОЛІГОМЕРІВ В ПРИСУТНОСТІ ПОХІДНИХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З РІЗНОЮ ЕНЕРГІЄЮ ЗВ'ЯЗКУ З КИСНЕМ

Досліджено процеси утворення та оптимізовано умови отримання олігомерних систем, що містять кластери ванадію, заліза, міді. Показано, що фізико-хімічна природа аніону в складі солей металів визначає положення рівноваги між іонами і кластерами в складі синтезованих олігомерів, причому зменшення здатності аніону до поляризації в 11,3 рази приводить до збільшення в 2,3–3,2 рази частинок металу, які знаходяться в олігомері у вигляді кластера.

Ключові слова: олігомерні системи; олігофеноляти ванадію, заліза, міді; кластерна форма металу; здатність аніону до поляризації

В ІСМ НАН України розроблено перспективні зв'язуючі для створення високоміцних волокнистих композитів на основі гібридних полімерів, отриманих полімеризацією комплексних сполук олігофеніленів з металами, які здатні до адаптивної поведінки у відповідь на знакозмінні навантаження [1, 2]. Зазначені матеріали мають високі фізико-механічні властивості, але вимагають удосконалення структури для досягнення підвищених фізико-механічних характеристик.

Структура і властивості олігомерів визначають структуру і властивості полімерів. Тому вивчення олігомерів є початковим завданням для виявлення закономірностей, що лежать в основі формування структури і властивостей полімерів і синтезованих з них матеріалів.

Найбільш високими механічними властивостями характеризуються металополімери, для яких використовують сполуки металів, в яких аніонами служать сульфати, хлориди, ацетати [3–6]. Було показано, що природа аніону впливає на те, в якому вигляді присутній метал в матеріалі – в кластерній або іонній формі, або в обох формах одночасно. На їхню думку, найбільш перспективними, з точки зору механічних властивостей, є матеріали, в яких метал міститься в кластерній формі. Першим етапом розробки металополімерних матеріалів на основі фенолятів металу є синтез олігомерів – олігофенолятів металу.

Мета дослідження полягала у встановленні особливостей процесу синтезу гібридних олігомерів у присутності похідних перехідних металів з різною енергією зв'язку з киснем і впливу іонної поляризованості аніону металу на вміст в олігофеноляті металу у кластерній формі.

Методика

При виготовленні металополімерних матеріалів в якості вихідних компонентів використовували водні розчини хлоридів, нітратів, ацетатів і сульфатів ванадію, заліза і міді (з концентрацією солі 15 г/л) і розчин олігофенілену (100 г/л). Розчини, що містять відповідний аніон і катіон металу, зливалися з розчином гідроксиду за температури 323 К (50 °С), після чого протягом 10 хв утворювався осад, який відфільтровували від залишків вихідних сполук, що не вступили в реакцію, і висушували.

УФ-спектроскопію матеріалу провели на спектрофотометрі *HP Model 8452A* з лійкою фотодіодів, з кварцевою кюветою і довжиною оптичного шляху 1 см.

Кількість іонів металу, що увійшли до складу олігомеру у вигляді кластерів і ядер комплексних сполук, визначали шляхом спалювання одержаного олігомеру і визначення маси отриманого оксиду металу, з наступним перерахунком на масу металу, що вступив у реакцію.

Для оптимізації процесу синтезу олігофенолятів використовували таку порцію солей металів, щоб процентне співвідношення солі металу до олігофенілену становило наступний ряд: 5, 10, 30, 50, 80, 100% (за масою).

Відсоткове співвідношення досягалося за рахунок збільшення порції солі металу. Для проведення експерименту концентрація водного розчину олігофенілену становила – 100 г/л. Перед реакцією водний розчин смоли нагрівався до 295 К (25 °С) і до нього поступово по 0,05 г вводилася сіль металу. Після додавання останньої порції солі в олігомер і подальшого прогріву ще протягом 10 хв випадав рясний осад. Його відфільтровували на лійці Бюхнера і промивали великим об'ємом дистильованої води для видалення домішкових залишків солей металу. Далі олігофенолят піддавався термообробці за температури 973 К (700 °С) для того, щоб видалити всю органічну частину домішок, які могли залишитися після промивання водою. Залишок після термообробки був оксидом відповідного металу. Після перерахунку на стехіометричний вміст металу в оксиді визначали вміст металу в олігофеноляті [7, 8].

Результати досліджень

Для якісної оцінки стану металу, що знаходився в іонній і кластерній формі в складі олігомеру, була використана УФ-спектроскопія. Застосування різних видів аніонів приводить до різного співвідношення металу в іонній або в кластерній формі в матеріалі (рис. 1).

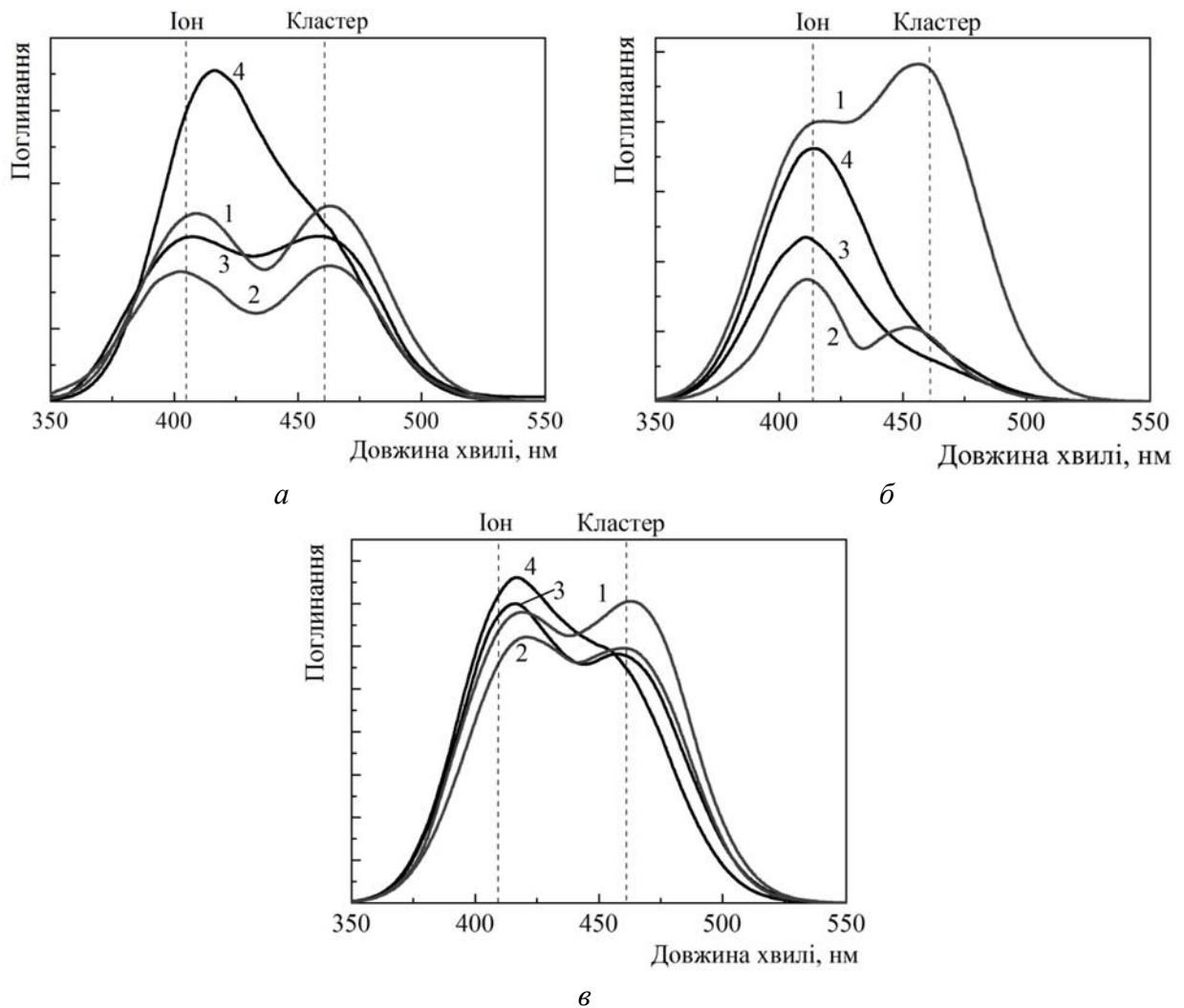


Рис. 1. Вміст ванадію (а), заліза (б) і міді (в) в кластерній та іонній формі в олігофенолятах при використанні хлорид– (1), нітрат– (2), сульфат– (3) і ацетат–аніонів (4)

Результати дослідження частки металу, що міститься в кластерній формі, представлені в таблиці. Зазначимо, що загальний вміст металу в олігомері становить 1. В дужках вказана іонна поляризованість аніонів [3–6]. Представлені дані свідчать про те, що зменшення поляризованості аніону приводить до збільшення кількості металу, що знаходиться в кластерній формі в олігомері. Тобто фізико-хімічна природа аніону в складі солей металів визначає положення рівноваги між іонами і кластерами в складі синтезованих олігомерів, причому зменшення поляризованості аніону в 11,3 рази приводить до збільшення в 2,3–3,2 рази частинок металу, які знаходяться в олігомері у вигляді кластера. Найбільша частка металу, що знаходиться в олігомері в кластерній формі, досягається при використанні хлорид-аніону (2,18 Å³). Тому в подальших експериментах були використані саме хлориди металу.

Частка металу, що знаходиться в металоолімері в кластерній формі (іонна поляризованість аніонів)

Метал в складі олігомеру	Вид аніону, що входить у вихідну сполуку металу			
	хлорид-аніон (2,18 Å ³)	нітрат-аніон (4,67 Å ³)	сульфат-аніон (7,1 Å ³)	ацетат-аніон (44,43 Å ³)
	Частка металу, що знаходиться в кластерній формі, в олігомері			
Ванадій	0,56	0,53	0,51	0,24
Залізо	0,67	0,48	0,44	0,11
Мідь	0,55	0,50	0,49	0,44

Підтвердити існування металу в металоолімері в кластерній формі, а не в формі частинок, можна за допомогою мас-спектрометрії. Відомо [9], що матеріали, які містять кластери металу, при руйнуванні під дією іонної гармати мас-спектрометрів дають кластери менших розмірів з чіткою кількістю атомів в кластері (з т. зв. «магічним числом»), кількість атомів в таких кластерах для різних металів в цілому однакова. Були отримані спектри металоолімерів на основі обраного ряду металів, а також спектри олігомерів, що містять хлориди цих металів. Мас-спектри металоолігомеру на основі ванадію і олігофенілену, що містить хлорид ванадію у вигляді частинок, представлені на рис. 2.

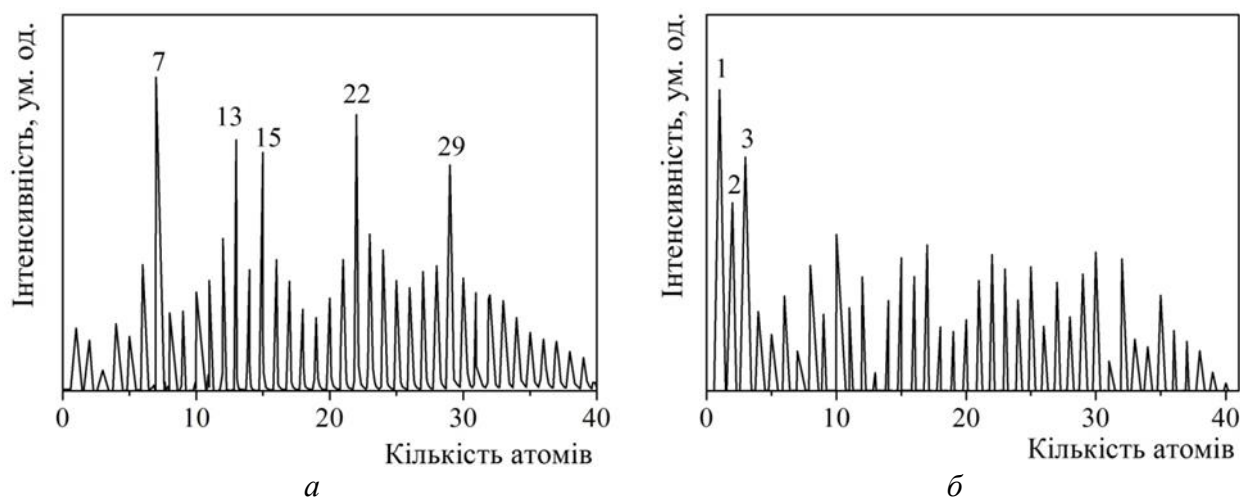


Рис. 2. Мас-спектри металоолігомеру, що містить кластери ванадію (а) і олігофенілену, що містить хлорид ванадію в формі частинок (б)

На спектрах видно, що при деструкції металоолімерів (рис. 2, а), переважають кластери з 7, 13, 15, 22, 29 атомами, що характерно саме для металу, що знаходиться в вихідному матеріалі в формі кластеру. Подібні спектри були отримані і для металоолімерів на основі заліза, міді, а також олігофеніленів, що містять хлориди цих металів. При деструкції олігофеніленів, що містять хлориди металів (рис. 2, б), переважають кластери з 1, 2, 3 атомами – це є характерною рисою матеріалів, в яких метал знаходиться у вигляді частинок.

З метою отримання максимального виходу олігофенолятів ванадію, заліза, міді – продукту реакції гідрокінону з сполуками відповідних металів – були проведені експерименти по оптимізації процесу синтезу. Дані експерименту для поліфенолятів ванадію, заліза і міді представлені на рис. 3. Як можна судити з графіка, найбільша кількість солі металу, що вступив у реакцію з олігомером, спостерігається для хлориду заліза (крива 2 на рис. 3).

З метою отримання максимального виходу олігофенолятів ванадію, заліза, міді –

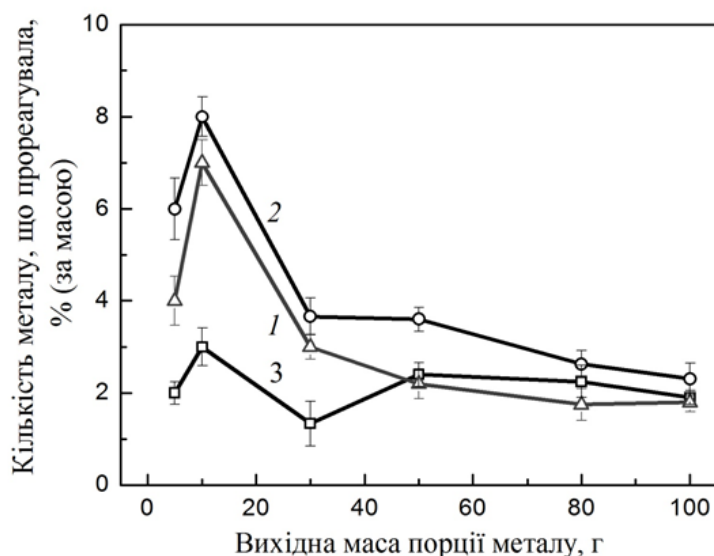


Рис. 3. Залежність відносної кількості металу, який вступив у реакцію, по відношенню до вихідної порції солі з утворенням олігофенолятів ванадію (1), заліза (2), міді (3)

вихідних 10 г – 8%. Наступним за ним є хлорид ванадію. При зважуванні сухий залишок склав 6,8% від початкової маси. Останнє місце в списку займає хлорид міді – 3%.

Структуру отриманих металополімерів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (рис. 4).

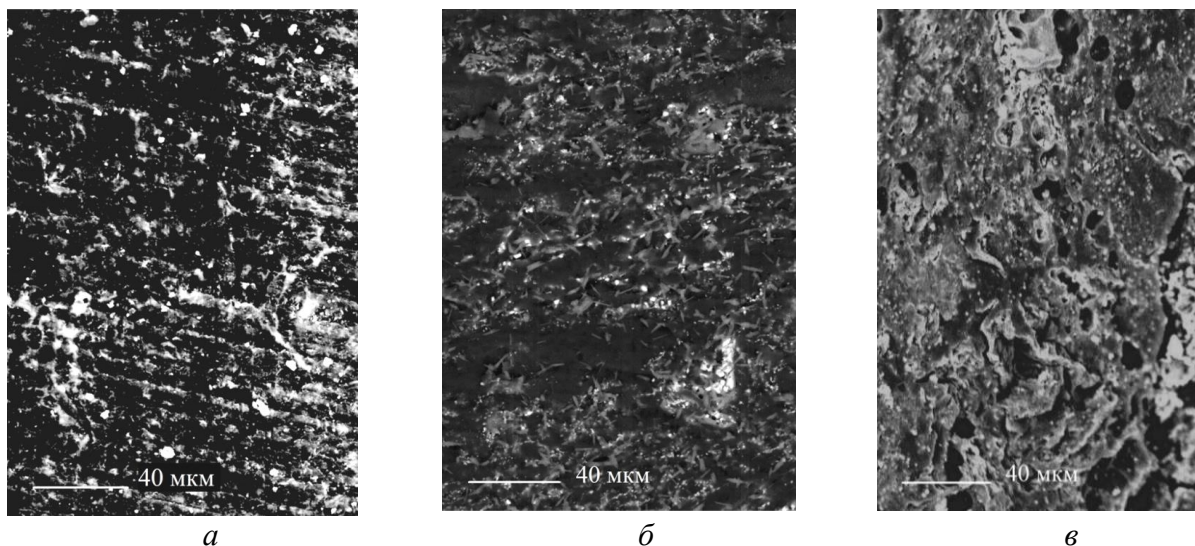


Рис. 4. Зображення металополімерів, отримані за допомогою скануючої електронної мікроскопії: поліфеноляти ванадію (а), заліза (б), міді (в)

Білими плямами на зображеннях є металеві фрагменти, які вбудовані в структуру органічної матриці. При високій роздільній здатності зображень видно, що кожна біла пляма оточена невеликим світлим гало з більш дрібних плям. Це означає, що кожна велика частинка металу оточена «туманом» з більш дрібних частинок і кластерів.

Досліджено процеси утворення і оптимізовано умови отримання олігомерних систем, що містять кластери ванадію, заліза, міді. В результаті проведених досліджень отримані нові гібридні олігомери шляхом синтезу сполук олігофеніленів, що містять нанодисперсні частинки металів.

Висновки

1. Досліджено процеси утворення і оптимізовано умови отримання олігомерних систем, що містять кластери ванадію, заліза, міді.

2. Показано, що фізико-хімічна природа аніона в складі солей металів визначає положення рівноваги між іонами і кластерами в складі синтезованих олігомерів, причому зменшення поляризованості аніону в 11,3 рази приводить до збільшення в 2,3–3,2 рази частинок металу, які знаходяться в олігомері у вигляді кластера.

Е. А. Pashchenko, D. A. Savchenko, С. А. Kukhareno¹; O. V. Buriachek²; Yu. Yu. Rumiantseva, V. N. Bychikhin, N. A. Shchur, V. V. Shatokhin, A. G. Dovgan¹

¹*V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine*

²*O. G. Ivchenko SE «Zaporizhzhya Engineering Design Bureau Progress»*

FEATURES OF SYNTHESIS OF HYBRID OLIGOMERS IN THE PRESENCE OF DERIVATIVES OF TRANSITION METALS WITH DIFFERENT ENERGY OF COMBINING WITH OXYGEN

The processes of formation of oligomeric systems containing clusters of vanadium, iron, and copper are studied. The conditions for their preparation have been optimized. It is shown that the physicochemical nature of the anion in the composition of metal salts determines the equilibrium position between ions and clusters in the composition of the synthesized oligomers, and anion decrease in the polarizability of the anion by 11.3 times leads to an increase of 2.3–3.2 times in the metal particles located in the oligomer in the form of a cluster.

Key words: *oligomeric systems; oligophenolates of vanadium, iron, copper; cluster form of metal; polarizability of anion*

Е. А. Пашченко, Д. А. Савченко, С. А. Кухаренко¹; О. В. Бурячек²; Ю. Ю. Румянцева, В. Н. Бычихин, Н. А. Щур; В. В. Шатохин, А. Г. Довгань¹

¹*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины*

²*ГП «Запорожское машиностроительное конструкторское бюро Прогресс» им. акад. А. Г. Ивченко*

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ГИБРИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РАЗНОЙ ЭНЕРГИЕЙ СВЯЗИ С КИСЛОРОДОМ

Исследованы процессы образования и оптимизированы условия получения олигомерных систем, содержащих кластеры ванадия, железа, меди. Показано, что физико-химическая природа аниона в составе солей металлов определяет положение равновесия между ионами и кластерами в составе синтезированных олигомеров, причем уменьшение поляризуемости аниона в 11,3 раза приводит к увеличению в 2,3–3,2 раза частиц металла, которые находятся в олигомере в виде кластера.

Ключевые слова: *олигомерные системы; олигофеноляты ванадия, железа, меди; кластерная форма металла; поляризуемость аниона*

Література

1. Пашченко Е.А., Лажевская О.В., Савченко Д.А., Шатохин В.В., Черненко А.Н., Малышев А.В. Особенности эксплуатационного поведения абразивных композитов из СТМ на связках, содержащих комплексные соединения меди и марганца // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Вып. 18. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, 2015. – С. 499–503.
2. Пашченко Е.А., Лажевская О.В., Черненко А.Н., Нековаль Н.Н. Структурообразование эпоксидных полимеров, содержащих металлокомплексные фрагменты // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Вып. 15. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, 2012. – С. 588–594.
3. Croston D. L., Grant D. M., Walker G. S. The catalytic effect of titanium oxide based additives on the dehydrogenation and hydrogenation of milled MgH_2 // *Alloys and Compounds*. – 2010. Vol. 492, N 1. P. 251–258.
4. Морозова Н. И. Метод мессбауэровского диамагнитного зонда в исследованиях границы раздела твердое тело–газ и протекающих на ней каталитических процессов // Вестник Московского Университета. – 2009. Т. 50, № 5. – С 317–327.
5. Waugh K.C., Bowker M., Petts R. W. Kinetics and mechanism of propan-2-OL decomposition on zinc oxide // *Applied Catalysis*. – 1986. Vol. 25, N 1. – P. 121–128.
6. Metal complexes and metals in macromolecules: Synthesis, Structures, and Properties / Eds. Wohrle D. – Weinheim: Wiley-VCH, 2007. – 667 p.
7. Петров Ю. И., Ген М. Я. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. 368 с.
8. Помогайло А. Д., Джардималиева Г. И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. – М.: Физмат-лит., 2009. 400 с.
9. Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е. Макромолекулярные металлохелаты. – М.: Химия, 1991. 304 с.

Надійшла 08.05.20

References

1. Pashchenko, E. A., Lazhevskaya, O. V., Savchenko, D. A., et al. (2015). Osobennosti ekspluatatsionnogo povedeniya abrazivnykh kompozitov iz STM na svyazkakh, soderzhashchikh kompleksnyye soyedineniya medi i margantsa. [Features of the operational behavior of STM abrasive composites on binders containing complex compounds of copper and manganese]. *Porodorazrushayushchiy i metalloobrabatyvayushchiy instrument – tekhnika i tekhnologiya yego izgotovleniya i primeneniya – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 18. Kiev: V. Bakul ISM of NAS of Ukraine [in Russian].
2. Pashchenko, E. A., Lazhevskaya, O. V., Chernenko, A. N., & Nekoval, N. N. (2012). Strukturnoobrazovaniye epoksidnykh polimerov, soderzhashchikh metallokompleksnyye fragment. [Structuring of epoxy polymers containing metal complex fragments]. *Porodorazrushayushchiy i metalloobrabatyvayushchiy instrument – tekhnika i tekhnologiya yego izgotovleniya i primeneniya – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 15. Kiev: V. Bakul IMS NAS of Ukraine. [in Russian].
3. Croston, D. L., Grant, D. M., & Walker, G. S. (2010.) The catalytic effect of titanium oxide based additives on the dehydrogenation and hydrogenation of milled MgH_2 . *Alloys and Compounds*. Vol. 492, 1, 251–258.

- Morozova, N. I. (2009). Metod messbauerovskogo diamagnitnogo zonda v issledovaniyakh granitsy razdela tverdoye telo–gaz i protekayushchikh na ney kataliticheskikh protsessov. [The method of the Mössbauer diamagnetic probe in studies of the solid – gas interface and the catalytic processes occurring on it]. *Vestnik Moskovskogo Universiteta – Moscow University Physics Bulletin, Vol. 50, 5*, 317–327 [in Russian].
- Waugh, K.C., Bowker, M., & Petts, R. W. (1986). Kinetics and mechanism of propan-2-OL decomposition on zinc oxide. *Applied Catalysis, Vol. 25, 1*, 121–128.
- Metal complexes and metals in macromolecules: Synthesis, Structures, and Properties* (2007). Wohrle, D. (Ed). Weinheim: Wiley–VCH.
- Petrov, Yu. I., & Gen, M. Ya. (1986). *Klastery i malye chastitsy. [Clusters and small particles]*. Moscow: Nauka [in Russian].
- Pomogailo, A. D., & Dzhardimaliyeva, G. I. (2009). *Monomernye i polimernye karboksilaty metallov. [Monomeric and polymer metal carboxylates]*. Moscow: Fizmat-lit [in Russian].
- Pomogailo, A. D., & Uflyand, I. Ye. (1991). *Makromolekulyarnye metallokhelaty [Macromolecular metal chelates]*. Moscow: Chemistry. [in Russian].

УДК 621.921

DOI: 10.33839/2708-731X-23-1-356-362

Є. О. Пашенко, д-р техн. наук; Д. О. Савченко, С. А. Кухаренко¹, кандидати технічних наук; О. В. Бурячек²; Ю. Ю. Рум'янцева, С. В. Скороход, О. М. Кошкін;
І. В. Лещук, О. В. Лажевська¹, кандидати технічних наук

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, E-mail: lab6_1@ukr.net

²ДП «Запорізьке машинобудівне конструкторське бюро Прогрес» ім. акад. О. Г. Івченка вул. Іванова, 2, м. Запоріжжя, Україна, 69068, E-mail: oleg1789@ukr.net

ОПТИМІЗАЦІЯ ВИХОДУ МЕТАЛООЛІГОМЕРУ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД УМОВ СИНТЕЗУ

Оптимізовано вихід олігомеру за такими параметрами як фізичний стан сполук металу (використання водних розчинів хлоридів металу і олігофенілену), концентрація розчинів солі металу (27–60 г/л в залежності від природи металу), температура реакції олігомеризації (310–345 К), і оптимальна концентрація добавки диметилсульфоксиду (2–7 г/л). Виявлена можливість отримання неорганічної складової гібридних олігомерів в структурних станах, які не можуть бути реалізовані в водних розчинах.

Ключові слова: металоолігомер; олігофеноляти ванадію, заліза, міді; диметилсульфоксид; оптимізація процесу синтезу; температура олігомеризації.

Структура і властивості олігомерів визначають структуру і властивості полімерів [1, 2]. Тому їх вивчення є важливим завданням для виявлення закономірностей, що лежать в основі формування структури і властивостей полімерів і синтезованих з них матеріалів.

Найбільш високими механічними властивостями характеризуються металополімери, що використовують з'єднання металів, в яких аніонами служать сульфати, хлориди, ацетати [3–5]. Початковим етапом розробки металополімерних матеріалів на основі фенолятов металу є синтез олігомерів – олігофенолятов металу.

Мета дослідження полягала в оптимізації процесу синтезу для отримання максимального виходу олігофенолятів ванадію, заліза, міді – продуктів реакції гідроксінону зі сполуками відповідних металів.