

Synthesis and characterization of a series of ZSM-5 like zeolites using tetrapropylammonium bromide as templating agent

Sadjadi Mirabdullah S. *, Nemati A. and Esmaili L.

Department of Chemistry, University of Shahid Beheshti, Tehran, Iran

Many pentasil – like zeolites for example ZBM-10, CAS, TRS, MB-28, Ultrasil zeolites, TZ-01, TZ-02 and AZ-1 has been reported in the literature as new zeolites whose properties are similar to those of ZSM. The materials have been synthesized in the presence of triethylenetetramine, in the absence of organics, TPA, diethylpiperidinium, TPA, carboxylic acids, salicylic acid and 1,8-diamino-4-aminomethyloctane respectively as templating agent. In this work a series of ZSM-5 like zeolites in different Si/Al ratios have been synthesized under conditions comparable to those of other pentasil group zeolites but at 200 oC. The specific lattice vibration bands around 550,595 and 625 cm⁻¹ are typical of pentasil zeolites. Their diffractogram examination shows the presence of pentasil lines (P) and of cristobalite (C) but at pentasil specific positions with unusual intensities. According to our microscopic and adsorption studies, these materials are pure zeolite and have significantly lower pore accessibility than ZSM-5.

Функционализированные комплексами Eu(III) и Tb(III) цеолиты как трансформаторы УФ-излучения

Целик Е.И., Бельтюкова С.В. *, Егорова А.В., Теслюк О.И.

*Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины,
65080, Одесса, Люстдорфская дорога,86; e-mail: antonovitch@te.net.ua*

**Одесская государственная академия пищевых технологий, 65033, Одесса, Канатная, 112*

Разработка композиционных светопреобразующих материалов, в том числе на основе комплексов лантанидов, включенных в матрицу цеолита, весьма актуальна. Неорганические сорбенты кристаллического строения, в частности, цеолиты, способны путем обменной реакции включать ионы лантанидов, которые при взаимодействии с комплексообразующими веществами способны к поглощению УФ-излучения и интенсивной люминесценции в видимой области на твердой матрице. В работе были использованы лиганды, производные бензойной и алифатических

карбоновых кислот, имеющие коротковолновое поглощение (200-270 нм) и высокие (до $(1-6) \cdot 10^4$) молярные коэффициенты поглощения. В качестве сорбента использовали цеолит типа СаА, модифицированный ионами Eu(III) и Tb(III). при возбуждении Уф-излучением с $\lambda=254$ нм наибольшую интенсивность люминесценции проявляют образцы сорбатов тербия с бензойной и о-хлорбензойной кислотами. о положению спектров возбуждения и оптическим характеристикам они близки к таковым для промышленного оксисульфидного люминофора $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$, достигая половины интенсивности люминесценции последнего. Высокую интенсивность люминесценции проявляют в этих условиях возбуждения также сорбаты европия с α -феноксимасяной, β -бензоилпропионовой, о-метоксibenзойной кислотами и 1,10-фенантролином (Фен). при возбуждении УФ-излучением с $\lambda=365$ нм наибольшую интенсивность люминесценции обнаруживают образцы цеолита, модифицированные комплексами Eu(III) с α -феноксимасяной, о-хлорбензойной, о-метоксibenзойной, β -оксимасяной кислотами и Фен, превышая интенсивность люминесценции промышленного оксидного люминофора $Y_2O_3:Eu$ в несколько раз. Спектры возбуждения для всех рассматриваемых сорбатов по сравнению со спектрами поглощения лигандов смещены в более длинноволновую область и уширены, что способствует поглощению энергии возбуждения в более широком спектральном диапазоне в сравнении с растворами комплексов и более эффективной трансформации УФ-излучения в видимую область.

1.2 ФУ КЦ

ЛЗ

ЛИ

Ф И К ИД

Unmodified and Modified Fumed Oxides

Gun'ko V.M.,¹ Zarko V.I.,¹ Turov V.V.,¹ Leboda R.,²

Goncharuk E.V.,¹ Voronin E.F.¹, Mironyuk I.F.¹, and Chuiko A.A.¹

¹*Institute of Surface Chemistry, 17 General Naumov Street, 03164 Kiev, Ukraine;*

²*Maria Curie-Sklodowska University, 20031 Lublin, Poland*

Individual fumed oxides such as silica, alumina, and titania and mixed ones silica/titania (ST), silica/alumina (SA), alumina/silica/titania (AST) synthesized under varied conditions and modified by organic and organosilicon compounds (OSC) were studied using adsorption, ¹H NMR, IR, X ray, thermally stimulated depolarization, photon correlation spectroscopy, and electrokinetic methods. Prepared silicas possess different specific surface area ($S_{Ar} = 85-512$ m²/g), structures of primary particles and their swarms, concentrations of silanols ($C_{OH} = 1.9-5.2$ μ mol/m²), and weakly ($C_{w,105} = 0.4-2.4$ wt% desorbed at $T < 105^\circ C$) and

strongly ($C_{w,900} = 0.4-2.2$ wt% desorbed at $105^{\circ}\text{C} < T < 900^{\circ}\text{C}$) bound waters. There is correlation between the specific surface area (S) of fumed silica and the flow velocity v_f ($S \sim \ln v_f$ at $v_f < 25-30$ m/s). Decrease in the amounts of hydrogen/oxygen in the flame and elevating synthesis temperature or flame turbulence enhance the size of primary particles, which become slightly microporous on addition of hydrogen reacting at the flame periphery. Dividing of the flow in the burner to several smaller flows reducing the turbulence without changes in other synthesis conditions significantly enhances the specific surface area. The concentration of silanols increases with growing primary particle size, and the hydrophilicity ($C_{w,105} + C_{w,900}$) decreases at oxygen deficiency on the synthesis. The impact of polymers on the suspension and dried powder characteristics depends on the adsorption mechanism and conformation of polymer molecules globular or unfolded due to strong or weak intramolecular interactions. Globular proteins interacting with silica through the flocculation mechanism have a weaker effect on the textural characteristics of dried powders but strongly impact the aqueous suspension shifting the swarm size distribution toward larger sizes in comparison with poly(vinyl pyrrolidone), PVP, adsorbed in the unfolded state and giving nearly monomodal particle size distribution (PSD). Ionogenic surfactant 1,2-ethylene-bis-(N-dimethyl carbodecyloxymethyl) ammonium dichloride at $C_{Aet} < 0.01$ wt. % and ethanol at $C_{EtOH} = 10-50$ wt. % impact the silica PSDs dependent nonlinearly on the concentrations and pH. The PSDs and the electrophoretic mobility of fumed silica modified by OSC with two or three reactive groups or by pyrocarbon depend on the type of deposits and their concentration nonlinearly. Fumed ST and AST samples were composed of crystalline titania (blend of anatase and rutile) and amorphous silica and alumina at a larger concentration of titania (≥ 50 wt.%). The shape of nitrogen adsorption isotherms and α_s plots reveals a major contribution of mesopores to the total porosity; and self-consistent size distributions of primary particles $f(a)$ and gaps (pores) $f_{SCR}(R_p)$ between them in secondary particles show two types of ‘pores’ at $R_p < 5$ nm (of the same type for all samples) and > 10 nm (dependent on $f(a)$). Electrophoretic potential calculated with consideration for the porosity of aggregates of AST attests a significant influence of alumina phase at $\text{pH} < 8$ and of titania and silica at $\text{pH} > 8$. The effective diameter of particle swarms (D_{ef}) depends on pH between isoelectric points $\text{IEP}_{\text{TiO}_2}$ and $\text{IEP}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ stronger for AST than for ST. The swarm size distributions and D_{ef} of mixed oxides depend nonlinearly on pH due to balance of attractive (between different phases) and repulsive (the same phases) electrostatic interactions differently affected by pH. Mixed oxides are characterized by larger amounts of strongly disturbed interfacial water, greater surface charge density and higher adsorptive ability in respect to such aqueous metals as Cs(I), Sr(II), and Pb(II) in comparison with the corresponding individual oxides.

Адсорбционные свойства аэросила, модифицированного диметил дихлорсиланом

Чеботарев А., Рахлицкая Е., Захария А.

*Одесский национальный университет, Одесса, Украина, e-mail:
alexch@ukr.net*

Несмотря на многочисленность литературных данных по извлечению ионов металлов оксигидратными сорбентами, не существует единого подхода к описанию механизма их сорбции и, как следствие, возможности прогнозирования условий и результатов адсорбции. Однако установлено, что эффективность сорбционного взаимодействия в таких системах определяется как природой, числом и степенью ионизации функциональных групп сорбента, так и состоянием сорбируемых микроэлементов в растворах в зависимости от кислотности среды. В настоящей работе с целью избирательного выделения микроколичеств Al, Ga, In с учетом кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенной системы изучены физико-химические закономерности адсорбционного извлечения и разделения указанных элементов-аналогов с использованием аэросилов А-300 и его аналога, модифицированного диметилдихлорсиланом (К-7-30).

оказано, что в широком интервале рН, в результате изменения заряда поверхности и в силу неоднородности сорбата, взаимодействие исследуемых элементов с поверхностью может протекать одновременно по нескольким механизмам, а вклад тех или иных сил в адсорбцию меняется с изменением условий сорбции. Сравнение результатов сорбции Al, Ga, In на аэросилах А-300 и К-7-30 показало, что, наблюдаемое различие в значениях pH_{opt} для исследуемых элементов связано с изменением кислотно-основных характеристик поверхностных функциональных групп. Кроме того, установлено, что механизм сорбции на гидрофобизированной поверхности К-7-30 осложняется присутствием этанола, который, участвуя в сорбционном процессе, изменяет, с одной стороны, состав и структуру гидратной оболочки сорбента, а с другой – изменяет состав равновесных ионно-молекулярных форм исследуемых элементов. Для более однозначной интерпретации механизмов сорбции Al, Ga, In на аэросилах А-300 и К-7-30 построены соответствующие изотермы. оказана возможность разделения элементов-аналогов аэросилом К-7-30 при определенных значениях рН с поэтапной десорбцией отдельных элементов соответствующими элюэнтами.

Термостимулирование процессов структурирования сферических гранулированных материалов на основе аморфного кремнезема

Швец Д. ¹, Новицкий Г. ², Эйне И. ²

¹ *Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
г. Киев, Украина. E-mail: dshvetz@ispe.kiev.ua*

² *Центральная строительная компания, г. Киев, Украина*

В настоящем сообщении представлены экспериментальные данные по десорбции воды в процессе формирования сферических гранулированных кремнеземных материалов. Образцы сферических гранулированных материалов получали путем термообработки, гранулированных золь-гель компаундов. Выявлено, что в изучаемых системах (алюмосиликат, щелочь, вода) вода является одним из ключевых факторов, определяющих как совокупность протекающих процессов, так и свойства материалов, образующихся при дальнейших фазовых превращениях. Было найдено, что как на формирование золь-гель системы, так и на свойства получаемых сферических гранулированных материалов при терморегулируемых превращениях существенно влияет количество воды в исходном алюмосиликате. Установлено, что с увеличением содержания в системе воды свыше 100 % (по отношению к весу исходного материала) при формировании золя во времени наблюдается симбатное увеличение количества пузырей, т.е. имеет место интенсивное газовыделение. Следует отметить также, что с повышением содержания воды в золь-системе степень вспучивания материала в момент фазового перехода при температурной обработке заметно увеличивается. Найдено, что свойства таких твердых гранулированных пористых материалов, образующих из золь-систем при фазовых превращениях, имеют иные, чем у стандартных материалов свойства. И действительно, по мере повышения температуры обработки золя с различным содержанием воды имеет место проявление, с одной стороны, эффекта водного «гейзера», т.е., интенсивного выделения образцами влаги, с другой – значительным уменьшением размера гранулированных частиц по мере повышения содержания влаги в золь-системе. Найдено также, что в присутствии избыточной воды продолжительность процесса формирования золь-гель компаунда может быть разной – от 15 минут до 3-4 суток. Это связано, по нашему мнению, с постепенным процессом частичного перехода SiO_2 (5-6 %) в растворенное состояние (золь) и пространственным формированием сверхстойчивых аквакомплексов $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с разной длиной цепи. Следует отметить, что исходные макроглобулы кремнезема претерпевают постепенное уменьшение размеров как с увеличением времени контакта воды с кремнеземом, так и в зависимости от общего

содержания воды в золь-системе. При повышении количества воды, дополнительно вводимой в золь, в процессе сушки при комнатной температуре наблюдается неадекватный характер поведения системы – фиксируется относительное увеличение количества удаленной воды, однако в абсолютном выражении наблюдается уменьшение потерь воды. Обнаруженный неадекватный характер поведения изучаемых композиций на основе природного аморфного кремнезема при введении в золь избыточного количества воды дает возможность разработки новых подходов для создания золь-систем с повышенной стабильностью. Кроме того, формирование золя при избыточном количестве воды открывает пути создания новых технологий для получения материалов типа кремнеземных аквакомплексных золь-систем с заранее заданными структурно-химическими и механическими параметрами.

Если принять определяющую роль воды в формировании золь-системы и последующих термостимулированных фазовых превращениях, то можно полагать, что введение в золь добавок (зародышеобразователей) будет оказывать существенное влияние на протекающие в ней процессы. Используемые нами добавки по характеру воздействия на процессы в системе следует разделить, по крайней мере, на два типа. Первый тип добавок – связывающий воду (гидрофильные добавки), который ускоряет во времени процесс структурообразования гранулированных частиц при термостимулированной обработке, и увеличивает степень вспучивания. Второй – тормозит как процесс удаления влаги, так и уменьшают степень вспучивания. С учетом предлагаемой нами модели, это объясняется тем, что добавки по-разному влияют на структуру аквакомплексных цепей, например, S – O – H – O – Si – O – H – O – H и в конечном итоге – на свойства получаемого материала.

Матеріали на основі $TiO_2-Me_nO_m$

Кобаса І.М., Мазуркевич Я.С.

Національний університет ім. Ю.Федьковича, Чернівці, Україна

Вивчення змішаних оксидних систем актуальне у зв'язку з тим, що вони є основою для створення нових функціональних матеріалів, які володіють регульованими заздалегідь заданими властивостями. До таких матеріалів належать системи, що містять діоксид титану, модифікований оксидами металів $TiO_2-Me_nO_m$ ($Me_nO_m = Li_2O, ZnO, Bi_2O_3, ZrO_2, SiO_2, V_2O_5, WO_3$). Останні знаходять широке застосування в якості пігментів і каталізаторів, компонентів фотосарів і діелектричних матеріалів, перспективні для одержання керамічних виробів. Дослідження фотокаталітичної активності

(ФА) в модельній реакції відновлення метиленового блакитного (МБ) до лейкоформи, каталітичності активності (КА) в темній реакції відновлення іонів міді, електропровідності (σ) і магнітно сприйнятливості (χ) $\text{TiO}_2\text{-Me}_n\text{O}_m$ показує, що властивості матеріалів визначаються умовами синтезу і попередньо температурно обробки, природою і концентрацією домішки та методами внесення. Встановлено, що внесення другого компоненту в ґратку TiO_2 при малих концентраціях приводить до утворення твердих розчинів з обмеженою розчинністю. При подальшому збільшенні концентрації Me_nO_m утворюється складна система $\text{TiO}_2\text{-Me}_n\text{O}_m$ з наявністю окремих оксидів і титанатів відповідного металу, що суттєво впливає на фізико-хімічні властивості матеріалів. У результаті проведених досліджень показано, що реакція фотовідновлення МБ на $\text{TiO}_2\text{-Me}_n\text{O}_m$ описується кінетичним рівнянням нульового порядку за барвником і перебігає за акцепторним механізмом, тобто швидкість залежить від концентрації вільних електронів. Отже, процеси, які приводять до збільшення концентрації останніх (термообробка у відновному середовищі, модифікування донорними домішками) зумовлюють зростання ФА матеріалів. Фактори, що проводять до зменшення концентрації електронів (термообробка в окислювальному середовищі, модифікування акцепторними домішками) негативно впливають на активність $\text{TiO}_2\text{-Me}_n\text{O}_m$. Аналіз результатів дослідження ФА, КА, σ , χ матеріалів на основі $\text{TiO}_2\text{-Me}_n\text{O}_m$ дозволив встановити закономірності x каталітично дії, з'ясувати механізм дії домішок і фізичну природу активних центрів, а також можливість, в певних межах, керувати швидкістю каталітичного процесу. З практично точки зору одержані результати дають можливість зробити висновок відносно умов синтезу високоактивних каталізаторів і світлостійких пігментів. Розроблено метод модифікування систем на основі $\text{TiO}_2\text{-Me}_n\text{O}_m$, який дозволяє вносити домішки як в об'єм, так і на поверхню матеріалу безпосередньо під час його одержання. Показано, що в залежності від умов синтезу можна отримувати пірогенні складні оксиди $\text{TiO}_2\text{-Me}_n\text{O}_m$ з високою ФА, які придатні в якості фоточутливих компонентів для діелектричних композицій і здійснення прогресивно, енерго- і ресурсозберігаючої фотоадитивно технології виготовлення друкованих плат, а також матеріалів з низькою активністю, які можуть бути використані як білі стабільні пігменти для спеціальних покриттів. Отже, проведено комплексне дослідження каталітичних, магнітних та електричних властивостей систем на основі TiO_2 різного складу. Показано, що властивості останніх визначаються фазовим складом і дефектністю матеріалу. Вивчено механізм дії домішок і розроблено умови одержання високоактивних каталізаторів і світлостійких пігментів.

Природные нанотрубки цилиндрического типа – сверхконцентраторы жидких углеводородов из водных сред

Швец Д.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, г.Киев, Украина.

Сравнительные исследования структурных характеристик и сорбционных свойств таких материалов по отношению к жидким углеводородам (УВ) из водных сред позволили выявить сверханомальную поглотительную способность УВМ по отношению к последним. Так $I_g K$ (K – сорбционная емкость) пористых УВМ приближается к величине порядка 3,0, в то время как для одного из наиболее эффективных поглотителей УВ – вспученного графита эта величина близка к 1,6-1,7. Установлена аномальная зависимость поглотительной способности УВМ от Z -потенциала. Экспериментально показано, что максимум поглощения УВ для волокнистых нанотрубок достигается при значениях Z -потенциала $\sim 250 - 270$ мВ, что соответствует также максимальному гидрофобному состоянию поверхности УВМ. Для объяснения зафиксированного сверханомального эффекта нами предложена модель цилиндрических нанотрубок, учитывающая величину внешней и внутренней поверхности нанотрубок, значение Z -потенциала, характер его распределения в цилиндре, а также влияние этих факторов на процесс сорбции жидких УВ из водных сред.

Предложено, что в рамках развиваемой модели такой характер сорбции может иметь место только при условии равномерного распределения электростатического потенциала как на поверхности, так и объеме цилиндра, а сам процесс сорбции УВ протекает по принципу “смерча”, т.е. сорбции при условии вращающегося изменения внутреннего потенциала. Механизм сорбции УВ на поверхности нанотрубок определяется преимущественно электростатическим взаимодействием молекул УВ, а также сложным характером их диффузии внутри цилиндрической нанотрубки. Полученные результаты позволяют рекомендовать природные пористые УВМ в качестве сверхконцентраторов малых количеств жидких УВ из водных сред, что позволит в значительной степени ускорить анализ таких продуктов в воде, а также упростить методику анализа.

Production of magnetic-ordered spin systems by the formation of two-dimensional oxide nanostructures of various topology on the silica surface

Smirnov V.M., Zemtsova E.G.

St. Petersburg state university, Dep. of Chemistry, St.Petersburg, 198504, Russia

Theoretical bases and experimental data confirmed a possibility of a synthesis of ordered spin systems are discussed in the communication. Chemical designing of specified steric arrangement of surface atoms in the matrix of two-dimensional nanostructure (nanolayer) is considered as the base of the procedure. In the instance of oxide nanostructures we evaluate a possibility to use the resources of modern precision synthesis for the dissolving of the production problem of solid chemical compounds with various steric distribution of atoms (structural topology) within the high order artificial substance like oxide superlattice. The phenomenon of two-dimensional ferromagnetism which was discovered by us is discussed. Two-dimensional magnetization area is supposed to arise from aggregation of certain amount of $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ group on the surface of diamagnetic support. Problems of production of high ordered spin systems are considered in the relation to magnetic properties of two samples series:

1) two-dimensional oxide nanostructures containing in the plane of two-component monolayer various element-oxygen groups with their designed ratio ($\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ и $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ и $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ и $\text{Ti}^{4+}\text{-O}$ etc.);

2) two-dimensional oxide nanostructures containing alternating element-oxygen monolayers of various chemical composition ($\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ и $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ и $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ и $\text{Zn}^{2+}\text{-O}$ etc.), the monolayers are deposited in the designed order.

The data obtained confirm a possibility to control vigorously the ordered spin states (states of magnetic moments) within given oxide nanostructures.

Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей композитів на основі похідних аніліну і ксерогелю $\text{V}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$

Ковальчук Є. ., Остапович Б.Б. Селедець М.В.

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

Аморфна структура і електроноакцепторна природа ксерогелю оксиду ванадію є позитивними факторами при використанні його як компонента електроактивних поліанілінових композитів, перспективних для створення енергоємних оборотних катодних матеріалів в гальванічних елементах. оряд із хімічною стабільністю такі функціоналізовані матеріали володіють

високою пластичністю, що дозволяє піддавати хімічні джерела струму глибокому циклюванню без руйнування матеріалу електродів, що сприятиме збільшенню строку служби акумуляторних батарей. Одержані поліанілінові композити із системою полі- π -спряжених зв'язків у органічному ланцюгу макромолекул, втілених у шарувату структуру ксерогелю $V_2O_5 \times nH_2O$ можна розглядати як сполуки інтеркаляційного типу із переносом електрона з неподілено пари атома азоту поліанілінового ланцюга на іон ванадію, який входить до просторово кристалічно ґратки оксиду ванадію. Між компонентами реакційно суміші анілін- $V_2O_5 \times nH_2O$ відбувається окисно-відновна реакція, при якій анілін піддається окислювальній поліконденсації, а іон ванадію відновлюється, залишаючись при цьому включеним у кристалічну ґратку ксерогелю. На основі елементного аналізу імовірний склад композиту поліанілін-ксерогель відповідає формулі $(-C_6H_4NH-)_{0,70} \times V_2O_5 \times 1,1 H_2O$. У ІЧ-спектрі композиту проявляються смуги поглинання, характерні для поліаніліну і ксерогелю, має місце зміна співвідношення інтенсивностей смуг поглинання в дублеті при $836-728 \text{ см}^{-1}$ в сторону зменшення при 836 см^{-1} , що може свідчити про взаємодію груп V-O-V ґратки ксерогелю із атомами азоту аміногрупи. Ступінь конверсії мономерно суміші (анілін: ізомер нітроаніліну = 7:3) в співполімер при взаємодії з ксерогелем зростає в ряду: орто-нітроанілін > мета-нітроанілін \approx пара-нітроанілін > анілін, що може бути зумовлено вищою реакційною здатністю орто-нітроаніліну в реакції співполіконденсації з аніліном, викликаною сумісним впливом NO_2 - та NH_2 - груп на розподіл електронно густини у бензеновому ядрі. Синтезовані продукти були використані як позитивні електроди в парі із Li-негативним електродом. ітома ємність $205 \text{ А год кг}^{-1}$, питома енергія $446 \text{ Вт год кг}^{-1}$ при напрузі розімкнутого кола $3,34 \text{ В}$ були досягнуті з використанням співполімеру (анілін:о-нітроанілін = 7:3) як катода.

Образование тубулярных форм из оксида алюминия

Баронов С.Б.

имический Факультет М У им.М.В.Ломоносова, Москва, Россия,

Исследовано явление образования тубулярной формы оксида алюминия из безводного хлорида алюминия путем термогидролиза при температуре $180-200^\circ\text{C}$ и времени гидролиза от 0,5 до 15 часов. Трубочатые частицы имеют длину от 200 мкм до 4-6 см и диаметр от 1 мкм до 0,5 см. Они устойчивы при хранении на воздухе. Материал трубочатых частиц был охарактеризован по данным сканирующей электронной микроскопии, трансмиссионной электронной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, локальной

дифракции электронов, рентгенофазового анализа, локального энергодисперсионного анализа, микро-ИК-спектроскопии, ЯМР(^1H - и ^{27}Al)-спектроскопии, ДТА- и ТГА-анализа. Трубки представляют собой рентгеноаморфный оксид алюминия, который содержит примесь хлора до 5 масс. %. Они состоят из сросшихся между собой фрагментов продолговатой формы с длиной до 200 мкм и толщиной 1-5 мкм. В материале, составляющем трубчатые образования, алюминий имеет октаэдрическое окружение кислородом, а в частицах, не принимающих участия в формировании трубок, алюминий имеет как октаэдрическое, так и тетраэдрическое окружение. Разработан метод контроля диаметра трубок с использованием безводного хлорида алюминия, спрессованного в таблетку и покрытого слоем $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Размер полученных трубчатых частиц составлял около 80 % от исходного диаметра таблетки. С помощью радионуклида ^{36}Cl было установлено, что полученные трубчатые частицы содержат примесь хлора, которая захватывается из безводного AlCl_3 , в то время как хлор гексагидрата в материал трубок не входит. Предложен механизм образования трубчатых частиц путем самоорганизации первичных частиц Al_2O_3 , образующихся в газовой фазе при контакте пара Al_2Cl_6 с парами воды. С использованием полученных результатов было проведено исследование возможности получения аналогичных морфологических форм из других летучих неорганических галогенидов.

Морфологические формы оксида алюминия при термогидролизе безводных галогенидов алюминия

Кузьмичева Ю.В.

Факультет Наук о Материалах М У им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия,

Была исследована возможность использования в качестве исходного материала для получения оксидных макротрубок как частично гидролизованных хлорида и бромидов алюминия и смесей этих галогенидов, так и смесей AlCl_3 с $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Макротрубки, образованные при использовании смеси $\text{AlCl}_3 + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, получали двумя способами. В первом, брали безводный AlCl_3 , прессовали таблетку, а сверху насыпали слой мелкорастертого $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Во втором, в лодочку насыпали безводный AlCl_3 , а сверху наносили слой $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Внешний диаметр получаемых данным способом трубчатых частиц в среднем составлял 75-80 % от диаметра таблетки. С использованием смеси $\text{AlCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ наблюдалось образование пузырей, размер которых достигал 20 мм. Стенки пузырей представляли собой оксид алюминия. В экспериментах с бромидом алюминия образование трубок наблюдалось реже, нежели при

использовании хлорида алюминия. при нагревании смеси $AlBr_3 + (NH_4)_2CO_3$, наблюдается образование тонкостенных шаров, на поверхности которых иногда растут трубчатые частицы. при прокаливании трубчатых частиц на воздухе при $900^\circ C$ наблюдается кристаллизация материала с переходом в кристаллическую фазу корунда. Материал трубчатых частиц был также охарактеризован по данным термогравиметрического и дифференциального термического анализом. Как следует из полученных данных, при температуре до $400^\circ C$ из материала трубок происходит удаление воды и непрореагировавшего хлорида алюминия, а в интервале температур $400-700^\circ C$ - разложение гидроксохлоридной фазы алюминия, присутствующей в образце. Исходя из полученных результатов, были сформулированы необходимые условия для получения макротрубок указанным способом: необходим легколетучий галогенид, хорошо гидролизующийся на воздухе, и имеющий невысокую (до $200-250^\circ C$) температуру сублимации.

1.3 ФУ КЦ ЛЗ ЛИ К Б У

Возможности улучшения функциональных свойств керамики в связи с особенностями строения и свойств исходного порошка гидроксилпатита

Зыман З.З., Рохмистров Д.В., Иванов И.Г.

*арьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
арьков, Украина*

Использование керамики гидроксилпатита (ГА) для медицинских целей ограничивается низкими механическими свойствами этого материала. Существующая технология ее получения предусматривает наличие исходного порошка с определенным средним размером частиц и экспериментально найденное оптимальное сочетание условий формовки и отжига прессовок. при этом не учитывается неоднородность порошков, в частности, возможное влияние их дисперсионной неоднородности и структуры самих частиц на ход усадки и спекания прессовок. Указанные неоднородности порошков могут привести к тому, что усадка и спекание в обычно используемых условиях отжига будут протекать в объеме прессовки избирательно и поэтапно. В результате керамика получается неоднородной. Она содержит остаточные напряжения а также многочисленные трещины, в связи с которыми оказывается непрозрачной. Медленный нагрев прессовки при отжиге и медленное охлаждение керамики после спекания для устранения отмеченных неоднородностей положительного результата не

дают. В данной работе исследуются возможности получения качественной керамики ГА при использовании такого неоднородного порошка. Методами рентгенографии и электронной микроскопии, а также путем построения кривых распределения частиц порошка по размерам, исследован фракционный состав порошков, синтезированных методом Ярчо. оказано, что порошки характеризуются многопиковым распределением частиц по размерам. В дополнение к этому, в области малых частиц обнаружено, по меньшей мере, три наиболее вероятных размера частиц-кристалликов вблизи 150, 250 и 350Å. Установлены некоторые особенности частиц этих размеров. Так, в связи с возросшей ролью поверхностной энергии, они адсорбционно-активны (в частности- весьма гигроскопичны). Благодаря образовавшейся адсорбционной пленке они прилипают к другим кристалликам и образуют в порошке крупные частицы. Кристаллики в порошке имеют продолговатую, а самые маленькие -игольчатую форму. Величина отношения их большего размера к меньшему увеличивается с уменьшением среднего размера частиц. То есть, малые частицы оказываются более вытянутыми, чем крупные. На кривой зависимости этих отношений от размера частицы обнаруживается ряд максимумов. Значения отношений ($\approx 7,5; 6,0; 4,6; 3,2$), отвечающие этим максимумам, практически совпадают с величинами отношений межплоскостного расстояния d_{100} к удвоенным значениям $d_{101}, d_{201}, d_{112}, d_{311}$ ГА. Отсюда следует кристаллографическая мотивация существования в порошке нанокристалликов ряда наиболее вероятных размеров. олученные сведения о составе порошка ГА, некоторых свойствах его фракций, а также о структуре нанокристалликов и строении большинства частиц, состоящих из кристалликов разных размеров, позволили объяснить ряд эффектов, обнаруженных ранее при отжиге прессовок ГА, а именно: а) эффект быстротечной усадки при относительно низких температурах; б) ступенчатый характер усадки; возникновение трещин в керамике, их относительно низкие механические характеристики. В практическом отношении использование этих сведений позволило изменить технологический процесс отжига в направлении его ускорения и получения керамики с улучшенными свойствами. Благодаря этим изменениям, полное время перехода прессовки в керамику длится не более часа. ри этом керамика не содержит трещин, а ее микротвердость и плотность составляют $H_v \sim 650-700 \text{ кг/мм}^2$ и $\rho \sim 3.10^7 / \text{см}^3$ соответственно. Кроме того, благодаря большей однородности, керамика просвечивается.

Електрохімічні параметри інтеркаляції графітових електродів

Тевтуль Я.Ю., Філіпчук Т.В., Синчук І.В.

*Чернівецький національний університет імені Ю. Федьковича; м. Чернівці;
Україна.*

Інтеркальовані матеріали знаходяться у фокусі багатьох наукових досліджень в галузі створення і вдосконалення електродних матеріалів для хімічних джерел струму (ХДС) та систем прямого перетворення теплової енергії в енергію електричного струму, електросинтезу органічних і неорганічних речовин. Розуміння і моделювання процесів, які відбуваються в ході впровадження заряджених частинок в прошарковий матеріал, дозволяє здійснити свідомий пошук і створення інтеркальованих електродів з прогнозованими властивостями. Графітноінтеркальовані сполуки володіють високою зворотною на циклічність. Методом циклічно вольтамперометрії (ЦВА) вивчено модифікування графітової матриці шляхом електрохімічного впровадження гідросульфат-іонів. Концентрація водних розчинів сульфатної кислоти дорівнює 1 – 5 моль/л. Досліджено процес інтеркаляції та деінтеркаляції в електрохімічному ланцюгу з ртутно-сульфатним (PCE) або хлорсрібним (XCE) електродами порівняння. Робочим електродом служили: графітові електроди GE-1 і GE-2, виготовлені з тигельного графіту і графіту BSP-20AS/High відповідно. Визначено: потенціали початку інтеркаляції та деінтеркаляції, а також потенціали максимуму анодно та катодно ділянки ЦВА; максимальні значення густини струму анодного і катодного процесів; зміну ізобарного потенціалу початку (ΔG) інтеркаляції та деінтеркаляції, зміну ΔG , що відповідає максимуму анодно та катодно ділянок ЦВА; температурний коефіцієнт електродного потенціалу ($\Delta\phi/\Delta T$). Величина стаціонарного потенціалу електроду GE-1, що встановлюється перед початком циклічних досліджень, несуттєво впливає на потенціали початку інтеркаляції та потенціали максимуму інтеркаляції та деінтеркаляції. Не виявлено значного впливу кількості циклів “інтеркаляція-деінтеркаляція” на потенціали інтеркаляції і деінтеркаляції в одномолярних розчинах сульфатної кислоти. Досліджено вплив швидкості розгортки потенціалу на параметри ЦВА кривих. Для процесу деінтеркаляції задовільну форму ЦВА можна отримати при швидкості розгортки потенціалу 0,1 В/с, анодні ділянки ЦВА доцільно досліджувати при швидкості розгортки потенціалу 0,1 та 0,2 В/с. Збільшення швидкості розгортки потенціалу процесу інтеркаляції та концентрації розчину сульфатної кислоти супроводжується зростанням густини струму максимуму процесу інтеркаляції. Це дозволяє говорити, що максимальний струм інтеркаляції визначається дифузцією гідросульфат-іонів до поверхні електроду. Із збільшенням кількості циклів

“інтеркаляція-деінтеркаляція” спостерігається незначне підвищення густини струму максимуму електродного процесу. Це може бути зумовлено тим, що циклічний процес впровадження та виведення іонів HSO_4^- з матриці електроду призводить до порушення структури кристалічно гратки графіту. Наступні цикли “інтеркаляція-деінтеркаляція” відбуваються за участі зруйновано поверхні електроду, що полегшує впровадження іонів і збільшення швидкості цього процесу. Це явище фіксується як збільшення густини струму інтеркаляції. Під час дослідження впливу температури на густину струму максимуму ($i_{\text{макс}}$) інтеркаляції в 1 М і 3 М розчинах сульфатно кислоти з РСЕ, спостерігали стрімкий ріст максимально густини струму. Збільшення концентрації і температури розчину супроводжується зростанням максимально густини струму процесу інтеркаляції. На катодній ділянці процесу інтеркаляції GE-2 зафіксовано два максимуми А і Б. При збільшенні кількості циклів “інтеркаляція-деінтеркаляція” максимум А трансформується в плато, а максимум Б стає більш чітко вираженим; густина струму максимуму Б зростає, а максимуму А – зменшується. Під час інтеркаляції GE-2 в 3 М розчині H_2SO_4 з підвищенням температури від 293 до 323 К спостерігали значне збільшення густини струму $i_{\text{макс}}$. Збільшення температури призводить до зміщення потенціалу деінтеркаляції в сторону більш позитивних значень, що пов’язується зі збільшенням енергетичних затрат процесу деінтеркаляції. Під час зміни швидкості розгортки потенціалу від 0,01 до 0,2 В/с спостерігали незначне підвищення $i_{\text{макс}}$ інтеркаляції. Досліджено вплив попередньої інтеркаляції на параметри ЦВА. Встановлено, що попередня інтеркаляція графітового електроду призводить до зсуву потенціалу початку інтеркаляції на ЦВА в сторону менш позитивних значень електродного потенціалу, тобто зменшує енергетичні затрати на подальше впровадження аніонів в матрицю графітових електродів. Попередня інтеркаляція не впливає на потенціал початку деінтеркаляції, а впливає на максимальний струм анодно ділянки ЦВА. Максимальний струм анодно ділянки ЦВА, попередньо інтеркальованого електроду, в 1,5 рази більший, ніж для неінтеркальованого електроду. Попередня інтеркаляція GE-2 в 3М і 5М розчинах сульфатно кислоти призводить до збільшення абсолютного значення температурного коефіцієнта електродного потенціалу.

Carbon sorbents obtained by plasma treatment of porous polymers for off-line preconcentration of chlorophenols from water

Gawdzik B.,* Sobiesiak M. *, Puziy A.M. **, Poddubnaya O.I. **

* - Faculty of Chemistry, MCS University, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, Poland

** - Institute for Sorption and Problems of Endoecology, Naumov St. 13, 252164 Kiev, Ukraine

Chlorophenols are an important class of environmental pollutants. These compounds often observed in waste water are released into the environment by various industrial plants. Chlorophenols are generated by a number of processes including the petroleum chemistry, the pulp and paper industry, and synthesis of plastics and drugs. They are also formed in drinking water as a result of treatment. In aqueous solutions they occur in ppm concentrations in waste water to sub-ppb levels in drinking water. Even at low concentrations, phenols have an adverse effect on the taste and odour of drinking water. Because of their high toxicity, effective methods for the determination of trace amounts of priority pollutant phenols in drinking and waste waters are needed. Their content should be carefully controlled not only in the waste water leaving the industrial plants, but also during the individual waste-water processing steps to evaluate the efficiency of the waste water purification steps. For the analysis of such low concentrations of chlorophenols, chromatographic methods combined with preliminary preconcentration should be used. Preconcentration can be performed by solvent or by sorption on solids. In solid-phase extraction (SPE) the most popular are cartridges packed with porous polymers. In this paper we investigate a new carbon material as a sorbent for off-line preconcentration of chlorophenols from water. This sorbent was obtained by plasma treatment of porous copolymer of 4,4'-bis(maleimidodiphenyl)methane and divinylbenzene (BM-DVB). As a reference material parent BM-DVB copolymer was used. Recoveries and breakthrough volumes for phenol, chlorophenols, dichlorophenols, 2,4,6-trichlorophenol, and naphthalene representing non-polar compound were studied.

Синтез и исследование нанесенных Pd/C-Ф катализаторов

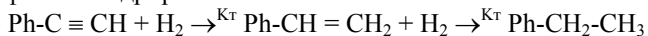
Тарасенко Ю.А., Болдырева Н.А. *) , Герасимюк И. ., Лапко В.Ф.

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
03680, Украина, Киев, ул. ен. Наумова, 13.*

**) Киевский Национальный университет им. Т. . Шевченко
01033, Украина, Киев, ул. Владимирская, 64.*

Одним из новых и перспективных методов получения нанесенных катализаторов (Кт) является разрабатываемый в ИС Э НАН Украины метод восстановительной сорбции (ВС) благородных металлов (БМ) на активных

углях (АУ). Его сущность заключается в использовании способности АУ восстанавливать ионы БМ в ходе их сорбции из растворов вплоть до образования металлической фазы на развитой поверхности носителя. Утем подбора условий ВС удается формировать нанесенные на АУ металлические или металлокомплексные каталитически активные системы. В настоящей работе методом ВС получены нанесенные на синтетические (СКН) и технические (КАУ) угли Pd/C-катализаторы и исследована их Кт-активность в модельных реакциях окисления H₂ и жидкофазного гидрирования фенилацетилена (ФА). Были использованы активированные и окисленные модификации углеродных носителей и солянокислые растворы H₂PdCl₄. Исследованы физико-химические свойства носителей и полученных катализаторов, определяющие их Кт-активность: пористая структура, химическое состояние палладия на АУ, дисперсность образующейся металлической фазы. Выбранные носители имеют развитую поверхность микро- и мезопор (объемы указанных типов пор для КАУ 0.16 и 0.36 см³/г; СКН – 0.46 и 0.58 см³/г соответственно). Удельная поверхность пор по Аг КАУ составляет 510 м²/г, а СКН -980 м²/г. Изучение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) химического состояния палладия, сорбированного на активированных АУ, показало, что оно характеризуется интенсивной полосой E_{св.} 335.7 эВ, относящейся к металлическому палладию. В спектрах палладия на окисленных углях КАУ и СКН наиболее интенсивной является полоса, отвечающая энергии связи 3d_{5/2} электронов Pd (337.0 эВ) и обусловленная формированием поверхностного π-комплекса с переносом заряда с углеродной матрицы на палладий. Две слабые полосы – 335.7 и 339.6 эВ обусловлены соответственно частичным восстановлением ионов [PdCl₄]²⁻ до металла на сохранившихся активных (неокисленных) участках поверхности окисленных углей и взаимодействием этих ионов с электронодефицитными группами АУ. При исследовании кинетики реакции окисления H₂ (состав смеси: 1% H₂, 20% O₂, 79% Аг, T=293-600 К) при атмосферном давлении использовали метод газовой хроматографии, а при жидкофазном гидрировании ФА:



(T=298-323 К, давление водорода 0.025–0.1 М а) применяли газоволомометрию со спектральным анализом степени гидрирования кратных связей. Установлено, что Pd/СКН-контакты более активны, чем Pd/КАУ, благодаря более развитой поверхности пор носителя. В обоих типах реакций каталитически активной является фаза металлического палладия на поверхности АУ, причем это зависит также и от дисперсности восстановленного металла. Для реакции окисления H₂ максимум Кт-активности достигается при содержании металлической фазы ~1% вес., а для реакции гидрирования ФА ~2% вес. Образцы Кт, приготовленные на

окисленных носителях СКН и КАУ, малоактивны в указанных реакциях, поскольку на их поверхности палладий находится преимущественно в виде металлокомплексов. Однако, предварительный нагрев этих образцов в токе водорода повышает их Кт-активность вследствие восстановления металлокомплексов и формирования мелкодисперсной фазы металлического палладия. Этот эффект возможен благодаря тому, что поверхностные кислородсодержащие группы окисленных углей (фенольные, хинонные, карбоксильные и др.) затрудняют агрегирование и укрупнение частиц металла при восстановлении металлокомплексов палладия.

Моделирование теплофизических свойств материалов на основе карборидов металлов

Кудин В.Г., Макара В.А.

Киевский университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

Для научно-обоснованного создания материалов способных эксплуатироваться при высоких температурах, напряжениях, скоростях, в агрессивных газовых и жидких средах и обладающих комплексом физико-технических, механических и других свойств, необходима информация о характере взаимодействия в различных фазах двойных и многокомпонентных систем. Наиболее изученными в этом отношении являются карбидные, силицидные фазы металлов, так как они очень тугоплавки, имеют высокую твердость и хрупкость. Наиболее хорошо исследованы диаграммы состояния двойных систем М–В(С, Si) и их теплофизические свойства твердых фаз (бориды, карбиды, силициды), так большинство из них используют для решения практически важных проблем – удлинение срока работы инструментов, аппаратов используемых в космосе, при повышенной радиоактивности. Мы сопоставили все имеющиеся параметры твердых фаз двойных систем M_xB_y (С, Si) по температуре плавления, энтальпии, твердости, плотности и т.д. Оказалось, что имеется корреляция между ними. Так как бор, углерод, кремний имеют небольшие атомные радиусы, то они с переходными и активными металлами образуют по несколько конгруэнтно плавящихся соединений с высокими температурами плавления и экзотермическими энтальпиями образования. Ниже, для примера, приведены рассмотренные параметры для некоторых боридов (для карбидов и силицидов наблюдается аналогичные корреляции).

	BeB ₆	MgB ₆	CaB ₆	S ₂ B ₆	BaB ₆	AlB ₂	SiB ₆
$\Delta_f H^\circ_{298}$	108,6	93,7	120	210,7	333,1	66	60
T _{пл} , К	2293	–	2508	2503	2543	–	–

Тип пл			K*	K	**		
	ScB ₆	YB ₆	LaB ₆	CoB ₆	TiB ₂	ZrB ₂	HfB ₂
$\Delta_f H^\circ_{298}$	265	100,4	469,9	338,9	292,9	295,8	358
T _{пл} , К	2523	287	2803	–	3063	3473	3523
Тип пл			K	K	K	K	K

* – конгруэнтное плавление; ** – плавление по перитектической реакции.

Ясно, одинаковые за стехиометрией соединения обладают одинаковым типом плавления и близкими энтальпиями. Это позволяет на основе известных данных прогнозировать поведение сложных в экспериментальном отношении систем, которых очень много среди рассмотренных. Моделирование свойств не исследованных фаз из данных для подобных, но изученных систем необходимо при создании и совершенствовании материалов. Но еще более важной задачей есть моделирование свойств трехкомпонентных систем и фаз из данных для бинарных соединений сопоставляя фазовые равновесия и теплофизическими свойствами для изученных тройных систем, мы разработали методику прогнозирования неисследованных тройных систем. Ниже приведены некоторые из таких данных.

Фаза	Al ₈ B ₄ C ₇	Si ₈ B ₄ C ₇	GdBC	GdB ₂ C ₂	Gd ₂ BC ₂
$-\Delta_f H$, кДж/моль	29	36	55	30	57

Точно не установлено, образуют ли тройные соединения Si, B и C. Но в очень подобной системе Al-B-C образуются несколько тройных соединений. поэтому анализ теплофизических свойств этих систем позволяет сделать вывод, что могут существовать в некотором температурном интервале фазы Si₂B₄C₇ SiB₄C₁₈. Наоборот, в системе Al-B-C образуются несколько тройных соединений, наиболее устойчивыми из которых есть GdBC и Gd₂BC₂.

Magnetic properties of highly organized oxide nanostructures of given topology

Zemtsova E.G., Osmolovskii M. G., Murin I.V., Smirnov V. M.

St. Petersburg state university, Dep. of Chemistry, St.Petersburg, 198504, Russia

Theoretical bases and experimental data confirmed a possibility of a synthesis of ordered spin systems are discussed in the communication. In the center of the paper is an idea that the most promising approach to use untapped reserves of property improving of the most advanced materials, specifically of structured composites, is based on the molecular level control of structuring chemical processes. The only pass to nonperiodic ordered structures leads through the change of ordering processes which provide instant system stability by the synthesis process governed by specified program and intended for production of highly-organized solid state structures in metastable states. The notion of "topology" is proposed to describe highly-organized solid nanostructures. Here we interrelate atom distribution within the space of oxide nanostructures synthesized and their magnetic features. We consider a possibility to control magnetic properties of the oxide nanostructures alternating element-oxygen group monolayers of various chemical nature on diamagnetic matrix. Samples of dispersed silica ($S_0=125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) consisting of one, two or three oxide monolayers of specified chemical composition (Fe^{3+} and Sn^{4+} , Sn^{4+} and Fe^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{3+} , Fe^{3+} and Ti^{4+} , Ti^{4+} and Fe^{3+} , Fe^{3+} and Zn^{2+} , Zn^{2+} and Fe^{3+}) and differing by order of monolayer allocation in direction from support (silica) were synthesized at 250°C by molecular layering technique. They may be designated in the following way: $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{A}-\text{O}-\text{B}-\text{OH}$ (sample AB); $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{A}-\text{OH}$ (sample BA); $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{A}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{OH}$ (sample A2B). Magnetic susceptibility χ_{gram} was measured by the Faraday's method. 293K and under four fixed magnetic field strengths: 4100 – 8280 Oe. The inaccuracy of magnetic measurements was 2 %. Starting silica support is diamagnetic material with $\chi_{\text{gram}} = -0.277 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$. The element-oxygen monolayers containing Ti^{4+} , Sn^{4+} , Zn^{2+} behave as diamagnetics and samples with monolayers containing Cu^{2+} , Fe^{3+} - as paramagnetics. For the case of $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ groups uncompensated antiferromagnetic interaction is typical. Magnetic data on samples containing alternate element-oxygen monolayers of different chemical nature allow us to conclude that included element-oxygen monolayers can effect on iron ion spin orientations in different ways. This work was financially supported by the Russian Foundation

for Basic Research (grant № 02-03-32748 и № 02-03-06063) and by the Scientific School Program (grant № 00-15-97356).

Спектрофотометрия системы акридиновый желтый – полиакриламид как организованной среды

Чмиленко Ф.А., Коробова И.В., Назаренко С.В.

*Днепропетровский национальный университет, химический факультет,
49050 г. Днепропетровск, Украина*

олиакриламид (АА) находит широкое применение в горнорудной и нефтедобывающей промышленности, сельском хозяйстве, строительстве и медицине. олиакриламидные реагенты выпускаются в виде растворов, дисперсий, гранул или порошка – в зависимости от назначения могут получаться нерастворимыми, растворимыми или ограниченно набухающими каучукоподобными гелями (организованными средами). В связи с широким спектром применения АА возникла необходимость его контроля в различных объектах. В работе использовался технический АА (ТУ 95.1775-88), который очищался путем переосаждения ацетоном из 2%-ного водного раствора. Изучали широкий интервал концентраций системы АЖ- АА, где полимер выступал как один из компонентов организованной среды, который вступает в химическое взаимодействие с другими компонентами. Установлено, что введение очищенного АА в раствор АЖ не изменяет спектральных характеристик последнего. Однако, гидролизованный в концентрированном растворе NaOH АА влияет на вид спектров АЖ. Спектрофотометрически изучено поведение водных растворов АЖ в воде и в присутствии гидролизованного АА в интервале рН 1,0 ÷ 12,5. Установлено, что взаимодействие АЖ с АА происходит в интервале рН 6,0 ÷ 9,0. ри этих значениях рН спектр поглощения АЖ имеет полосу поглощения при $\lambda = 442$ нм, соответствующую мономерной форме красителя. Введение полимера в растворы красителя приводит к постепенному уменьшению интенсивности полосы поглощения при $\lambda = 442$ нм и появлению полосы при $\lambda = 400$ нм с увеличением концентрации АА. Можно предположить, что появление новой полосы обусловлено агрегацией молекул красителя, вызванной связыванием их с полианионами, образованными в процессе гидролиза. Методом насыщения было установлено, что элементарное звено полимера взаимодействует с АЖ в соотношении 1:1 (рН 7,0). Разработана методика определения АА в водных средах. Градуировочный график линеен в диапазоне 0,4 – 2,5 мг/л.

Модификация организованных растворов додецилсульфата натрия органическими и неорганическими добавками

Логинова Л. ., Самохина Л.В., Чернышева О.С.

арьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, г. арьков

Организованные растворы поверхностно-активных веществ (АВ) широко используются как среды для комплексообразования и выполнения анализа, как подвижные фазы в мицеллярной жидкостной хроматографии. Свойства организованной среды можно варьировать, вводя модифицирующие добавки. В работе исследовано влияние добавок неорганических и органических соединений на количественные характеристики мицеллярных растворов додецилсульфата натрия (NaDS) — критическую концентрацию мицеллообразования (к.к.м.), электростатический потенциал на границе раздела мицелла-раствор (потенциал слоя Штерна), фактор формы мицелл; определены константы обмена противоионов в слое Штерна. В качестве модификаторов использовались неорганические соли двухзарядных катионов (M^{2+}) Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} ; лиганды, образующие комплексы с двухзарядными катионами (о-фенантролин, 2,2' - дипиридил); пентанол-1 и неионогенное АВ. Методы исследования — потенциометрия с додецилсульфат-селективным электродом, спектрофотометрия с катионными индикаторами и гидрофобным децилэозином в качестве рК-проб, вискозиметрия. Замена противоионов натрия на двухзарядные противоионы сопровождается перестройкой сферических мицелл (NaDS) в цилиндрические ($M(DS)_2$), снижением потенциала слоя Штерна и увеличением гидрофобности мицеллярной поверхности. Впервые изучено влияние комплексообразования двухзарядных противоионов на мицеллярные свойства $M(DS)_2$. Оно выражается в снижении к.к.м. и усилении солевого эффекта: комплексные противоионы снижают потенциал слоя Штерна в большей степени, чем несвязанные M^{2+} при той же концентрации. До сих пор эффекты комплексообразования изучались в мицеллярных растворах NaDS, содержащих краун-эфиры, где комплексообразование противоиона сопровождалось гидрофобным взаимодействием лиганда с мицеллой. Введение о-фенантролина или 2,2' - дипиридила в мицеллярные растворы $M(DS)_2$ сопровождается только модифицированием противоиона, поскольку добавки этих же лигандов в растворы NaDS практически не влияют на к.к.м. Обсуждены возможности использования количественных характеристик модифицированных организованных растворов для выбора и оптимизации состава подвижной фазы в мицеллярной ВЭЖХ лекарственных соединений.

The bridge between nanometer and micrometer size uniform particles

Matijevic Egon

*Center for Advanced Materials Processing
Clarkson University, Potsdam New York, 13699-5814, USA*

It is hardly necessary to stress the importance of finely dispersed matter in the future developments of science and technology. These materials are an integral part of nature, they are used in countless applications, yet they can be detrimental to our health and well being. From the applications point of view small particles are essential as pigments, catalysts, magnetic materials, etc. Their importance has become even more obvious with miniaturization of the components and equipment in all aspects of modern communications, computerization, medicine, etc. However, such dispersions can be harmful to the environment and to humans, causing many diseases. One very important fact is, although not always recognized, that many properties of matter depend not only on the chemical composition, but also on the size, shape, structure, and surface uniqueness, when in the state of small particulates. It is, therefore, obvious that in order to obtain finely dispersed materials of desired qualities for specific applications, in a predictable and reproducible manner, it is necessary to develop techniques that can yield such materials as uniform as possible in terms of the size and shape of the solid constitutes. Over the last 30 years or so, many "monodispersed" colloids have been described in the literature, mostly prepared by precipitation in homogeneous solutions. More recently, there has been an even larger flood of papers on nanoparticulates. It is fair to state, that the procedures used in the synthesis of all these dispersions have been mostly based on trial-and-error. Furthermore, the generally accepted mechanisms of the formation of uniform particles have been proven either incorrect or inadequate. In this presentation, a number of monodispersed materials of simple and composite natures will be illustrated. It will be also documented that in most cases the uniform colloids are built of nanosized subunits. This finding explains many properties of matter, which have been difficult to understand. Finally, a theoretical model will be described in order to account for the mechanism by which the aggregation of nanosize precursors could lead to identical larger particles.

Фізико-хімічні характеристики розчинів кополімерів на основі мале нового ангїдриду та застосування х для модифікації твердих поверхонь

Сіховська Н.М., Дутка В.С., опівняк Н.Б.

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Укра на

Водорозчинні полімерні електроліти на основі метакрилово та мале ново кислоти широко застосовують для поверхнево обробки мінеральних наповнювачів, волокон, полімерних матеріалів. Оскільки обробка поверхні проводиться у розчині, то вивчення фізико-хімічних характеристик розчинів досліджуваних кополімерів представляє значний інтерес. В даній роботі вивчено в'язкість та електропровідність кополімерів на основі мале нового ангїдриду у водних та водно-органічних розчинах. Встановлено, що молекулярна маса та концентрація кополімеру впливає як на в'язкість, так і на електропровідність розчинів. Значний вплив на в'язкість та електропровідність розчинів досліджуваних кополімерів чинить ступінь нейтралізації карбоксильних груп макромолекули. ричому на кривих залежності електропровідності (χ) від ступеня нейтралізації карбоксильних груп (α) спостерігається мінімум, який вказує на те, що при малих значеннях α макромолекули кополімеру зв'язують рухливі низькомолекулярні катіони K^+ чи Na^+ . отенціометричні дослідження кополімерів метакрилово кислота-мале новий ангїдрид (МАК-МА) та стирол-мале новий ангїдрид (СТ-МА) разом із віскозиметрією дозволили провести кількісне вивчення конформаційного переходу від компактно глобулярно структури до розгорнутого клубка у водних та водно-органічних середовищах. Встановлено, що значення вільних енергій Гіббса конформаційного переходу для МАК-МА є дещо вищими, ніж для кополімеру СТ-МА. Конформаційний перехід відбувається в області $\alpha \cong 0,2-0,3$, при рН $\cong 4-6$. Числові значення ΔG конформаційного переходу залежать від концентрації кополімеру в розчині, що вказує на взаємодію макромолекулярних клубків. Дослідження температурно залежності величин ΔG дозволило розрахувати зміну величини ΔH та ΔS при конформаційному переході. роведені дослідження дають змогу ефективно використовувати вивчені кополімери для модифікації поверхонь різно природи.

Полісульфони як компоненти організованих середовищ

Чмиленко Ф.О., Жук Л. ., Чмиленко Т.С., Коробова І.В., Карнаухова Л.Ю.

Дніпропетровський національний університет, хімічний факультет

Здатність створювати в водному розчині різні просторові структури, причому не тільки на поверхні розділу, але й по усьому об'єму розчину, при концентраціях нижче і вище критично концентрації агрегації (ККА) відрізняють полімерні природні та синтетичні від класичних АР. Вивчена поведінка 20 азобарвників в розчинах у відсутності та присутності полісульфонілпиперидинілметилентгідроксиду (полісульфону, С МГ), який являється полімерним ($n=10-12$) катіонним АР (ККА = $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Відмічена зміна спектральних характеристик реагентів (максимумів і інтенсивностей світлопоглинання) у присутності С МГ при рН 0 – 14, яке свідчить про взаємодію компонентів. Вивчення впливу різних концентрацій на таку взаємодію показало, що вказані ефекти спостерігаються при концентрації АР нижче ККА, а результатом взаємодії є утворення специфічних іонних асоціатів (ІА). Уявні константи дисоціації реагентів у присутності С МГ лежать, як правило, в більш кислій області, ніж рК дисоціації відповідно кислотної групи реагенту, за якою утворюються ІА (таблиця). Виключення складають метиловий червоний та алізариновий жовтий R, для яких присутність С МГ у розчинах сприяють зміцненню внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, що утворює стійкий шестичленний цикл. олімерна природа С МГ обумовила можливість здійснення стекінгових взаємодій між молекулами барвника та координаційного – між молекулами полімеру, при цьому число приєднаних катіонів С МГ не завжди відповідає числу продисоційованих груп реагентів (наприклад, для тропеолінів 0 та 00, діамантового жовтого, алізаринового жовтого R, галіону, магнезону ХС, стильбазо, люмогаліону, оранжевого П). Наявність стекінгових і координаційних зв'язувань підтверджено методами ультрафіолетово й інфрачервоно спектроскопі. Довжина полімерного ланцюга створює умови для здійснення як стекінгових взаємодій між молекулами барвника за рахунок утворення сендвічеподібно структури з паралельними діпольними моментами переходу, так і координаційного зв'язування між молекулами полімера. Крім органічних іонів, полісульфон взаємодіє й з неорганічними координаційними іонами, утворюючи сполуки С МГ($K_3[Fe(CN)_6]$)₂ С МГ[HgI_4], які поряд із сполуками з органічними лігандами можуть бути використані для потенціометричних та амперометричних визначень полісульфону. Утворення жорстких структур обмежує області використання вказаних електродів концентраціями набагато нижчими за ККА. Але введення неорганічного складового до комплексу сприяє зміцненню структури, що

спостерігається в сполуках типу $Zn(MГ)_2$ С МГ та $Sn(СБ)_3$ С МГ₃, де певне співвідношення компонентів може завдячувати структуруванню середовища й обмеженню конкуруючих взаємодій.

Таблиця - Хіміко-аналітичні властивості органічних азобарвників та х іонних асоціатів з С МГ.

Реагент	Форма реагента	pH	pK	λ_{R^-} , нм	$\lambda_{ас}$, нм	pH _{1/2}	Δ pH _{1/2}	Склад асоціату	lg K _{ст}
Метилоранж	HR	1.0-5.0	4.22	508	530	3.61	0.51	—	—
	R ⁻	>5.5	—	464	506	—	—	1:1	5.86
Магnezон	H ₂ R ⁻	1.0-7.5	1.26	496	459	—	0.76	4:1	6.23
	HR ²⁻	8.0-12.5	7.56	563	579	6.80	0.83	1:2	5.93
	R ³⁻	>13.0	12.63	528	573	11.80	—	2:1	6.59
Галіон	H ₂ R ⁻	0.7-3.8	3.82	515	542	2.39	1.43	4:1	4.46
	HR ²⁻	>4.3	13.13	570	582	12.4	0.73	2:1	5.62
	R ³⁻	>13	—	530	602	—	—	1:1	6.70
Люмогаліон	H ₃ R ⁻	2.5-5.0	5.80	427	345	5.15	0.65	1:1	5.45
	H ₂ R ²⁻	6.5-8.0	8.62	440	450	6.84	1.78	1:2	5.53
	HR ³⁻	9.0-12.0	—	510	527	—	—	2:1	6.28
Тропеолін 0	H ₂ R ⁻	0.3-5.3	5.97	401	400	3.99	1.98	2:1	7.3
	HR ²⁻	5.8-12.9	12.71	424	433	11.40	1.31	1:2	6.96
	R ³⁻	>13	—	489	504	—	—	1:1	6.72
Тропеолін 00	HR	<1.5	1.72	529	438	1.02	0.70	2:1	6.18
	R ⁻	1.7-13.4	—	444	427	—	—	1:2	7.11
Оранжевий II	H ₂ R ⁻	0.1-1.7	—	486	485	1.66	—	2:1	6.54
	HR ²⁻	1.9-10.7	11.74	484	443	10.16	1.5	1:1	7.77
	R ³⁻	>10.7	—	457	472	—	—	1:2	7.38
Стильбазо	(H ₄ R) ₂	до 10 М H ₂ SO ₄	-0.07	650	640	-0.21	0.14	1:1	7.01
	(H ₂ R ⁻) ₂	1.0-8.0	7.78	400	439	5.01	2.77	1:3	6.34
	(HR ²⁻) ₂	8.0-10.5	11.85	500	579	11.42	0.43	1:10	6.15
	(R ³⁻) ₂	>11.5	—	557	597	—	—	1:10	5.67
Діамантовий жовтий	H ₄ ²⁺ R ₂ ²⁻	0.8-6.0	5.87	400	428	5.00	0.87	1:3	6.88
	H ₂ R ₂ ²⁻	>7.8	8.93	430	515	7.73	1.20	1:10	6.72
	R ₂ ⁴⁻	>12.1	—	484	532	—	—	1:20	7.43
Конго червоний	H ₂ R ₂	1.0-4.1	5.03	582	650	1.53	3.50	1:1	4.32

	R_2^{2-}	5.5-11.0	—	497	515	—	—	1:2	5.87
Алізаріновий жовтий	$H_2^+R^-$	1.0-9.1	—	357	379	5.20	—	1:1	7.63
	HR^-	>9.1	11.40	374	380	11.62	0.22	1:3	6.39
	R^{2-}	>11.2	—	493	484	—	—	1:10	5.50

1.5 Ш

Синтез, свойства и применение Вi-2223 и Тl-2223 ВТСП керамик

Абрамов Н.В.¹⁾, Бакунцева М.В.²⁾, Васильев М.А.²⁾, Горбик . . .¹⁾,
Дубровин И.В.¹⁾, Настасиенко А.И.¹⁾ рихна Т.А.³⁾, Чуйко А.А.¹⁾

*Институт химии поверхности НАН Украины, 03680, Киев, Украина,
Институт металлофизики НАН Украины, 03680, Киев, Украина
Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, 04074, Киев.*

приоритетным направлением развития фундаментальных и прикладных исследований является разработка перспективных материалов и технологий.

оэтому актуальное значение имеют работы, направленные на создание систем с новыми функциональными свойствами, в том числе на основе веществ с фазовым переходом типа проводник – высокотемпературный сверхпроводник (ВТС). На сегодняшний день максимальная температура сверхпроводящего перехода $T_c = 135$ К обнаружена в соединении $Hg_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$, причем она возрастает до 162 К при гидростатическом сжатии системы. Наиболее высокими критическими параметрами обладают, судя по литературным данным, таллий – содержащие ВТС тонкие пленки: $j_c(T=77\text{ К}) \geq 10^6$ А/см², $T_c = 120$ К. Высокие $j_c(T=77\text{ К}) \approx 10^6$ А/см² имеют также тонкие пленки системы YBCO. Композиции Ag – BSCCO и Ag – TBCCO, изготовленные способом "порошок в трубе" в виде тонких гибких лент длиной $\sim 10^3$ м, имеют $j_c(T=77\text{ К}) \geq 10^5$ А/см². Высокие критические параметры тонких пленок и гибких лент во многом определяется однофазностью исходного ВТС материала. Нами разработаны и оптимизированы экологически приемлемые технологии синтеза керамических ВТС , содержащих $\sim 95\%$ (мас.) фазы Тl-2223. Оптимизация осуществлялась по фазовому составу, кристаллической структуре, плотности и пористости. олучаемые материалы представляли собой массивную керамику, синтез которой проводили в квазизамкнутом кварцевом реакторе.

роцесс формирования фазы Тl-2223 сопровождался испарением Tl_2O_3 . Методом электронной оже–спектроскопии показано, что концентрация

таллия на поверхности зерен керамики выше, чем в их объеме. Найдена корреляция между потерей массы образцов при синтезе и их конечным фазовым составом. Использование гравиметрического контроля позволяет получать ВТС с заданной T_c . оказано, что T_c фазы $Tl-2223$ возрастает при увеличении давления таллий–кислородного компонента в процессе синтеза.

Для получения высокоплотной керамики исходные образцы ВТС обрабатывались в условиях высоких механических давлений и температур. Это позволило повысить плотность $Bi-2223$ – керамики с 4,6 до 6,1 г/см³. Используя метод резонансных колебаний, была найдена объемная доля C фазы и определен механизм потерь в поликристаллическом ВТС $Tl-2223$ в переменном магнитном поле. Метод основан на изучении динамических параметров вынужденных колебаний (резон. частоты ω и коэф. затухания δ) левитирующего постоянного магнита (массой $m=0,021$ г, коэрцитивной силой $\mu=1,2$ Гс·см³) над исследуемым образцом. Определенное значение объемной доли C фазы удовлетворительно согласуется с данными количественного рентгенофазового анализа. ВТС керамика $Tl-2223$ была использована в опытном образце, изготовленного согласно, виброметра – прибора для измерения слабых механических колебаний в широком диапазоне частот. ри измерении низкочастотных единичных колебаний чувствительность виброметра составляла ~ 25 В/м·с⁻¹, что на два порядка выше чувствительности эталонного пьезоэлектрического датчика. ВТС – виброметры могут быть применены в машиностроении, сейсмологии, для мониторинга подземных ядерных взрывов и др. Изготовлены сверхпроводящие мишени, содержащие $\sim 95\%$ (об.) ВТС фазы, предназначенные – для получения тонких пленок методом магнетронного или лазерного распыления.

Композиционный материал, объединяющий процессы концентрирования и детектирования радионуклидов

Андрющенко А.Ю., Бланк А.Б., Будаковский С.В., Шевцов Н.И.

Институт монокристаллов НАНУ, г. арьков, Украина

В связи с попаданием значительных количеств радионуклидов техногенного происхождения в природные воды, одной из актуальных задач мониторинга окружающей среды является контроль их содержания на уровне предельно допустимых концентраций (ДК). Работа посвящена созданию композиционного материала (пористого сцинтиллятора) для определения содержания β -радионуклидов (⁹⁰Sr) и α -радионуклидов (трансурановых элементов) в природных водах. ористый сцинтиллятор представляет собой композит, состоящий из органической сцинтиллирующей матрицы со

сквозными порами и сорбента, закрепленного на поверхности пор. Свойства материала позволяют объединить 2 процесса: концентрирование радионуклида из свободно фильтрующейся жидкости и регистрацию аналитического сигнала посредством люминесценции *p*-терфенила. В качестве сорбента для концентрирования стронция-90 использован синтетический гидроксилпатит, для концентрирования трансурановых элементов-анионит В -1А. Сорбционные свойства изготовленного материала исследованы на модельных растворах на основе природной воды с содержанием активного стронция в диапазоне от 1 до 12 Бк и на модельных растворах с содержанием урана 10 мкг/мл. Установленная в статическом режиме обменная емкость пористого сцинтиллятора по стронцию составила 88%, по урану - 85% от емкости сорбента. Сцинтилляционные свойства изготовленного материала исследованы на модельных растворах с содержанием ²³⁹Pu 50 Бк/мл. Разработана методика определения радионуклида стронция-90 в природной воде. равильность результатов определения проверена по методу "введено-найдено" с построением эллипса распределения погрешностей. Нижняя граница определяемых содержаний и предел обнаружения (3σ) стронция-90 данным методом на примененной аппаратуре составляют 7×10⁻¹² мкг/л и 1.3×10⁻¹¹ мкг/л соответственно. роведен сравнительный анализ подземных вод при помощи пористого сцинтиллятора и стандартной радиохимической методики.

Novel palladium and platinum carbonyl complexes and cluster compounds as precursors of the metal containing catalysts

Pogrebnyakov D.A. *, Antonova A.B. *, Rubaylo A.I. *, Burmakina G.V. *,
Yatsimirsky V.K. **, Budarin V.L. **.

* - *Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, 42 K. Marx str., 660049 Krasnoyarsk, Russia.*

** - *Kiev Chevchenko University, Chemical faculty, Department of Physical Chemistry, 64 Volodymirska str., 01033 Kiev, Ukraine.*

Conversion of binuclear Pd- and Pt- containing vinylidene complexes Cp(CO)₂MnM(μ-C=CHPh)L₁L₂ in heteronuclear clusters with MnFePt, PdFe₂, PdFe₃ and PtFe₃ fragments was investigated as prospective reaction to obtain polimetallic materials and catalists. NMR ¹H, ¹³C, ³¹P spectra and FTIR spectra of CO stretching vibrations region have been measured for all novel compounds. These spectral data are augmented with partial X-Ray analysis of the key compounds. Redox properties of the systems have been measured with methods of classic polarography, cyclic voltamperometry and constant potential electrolysis

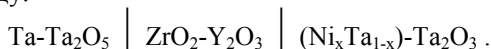
in acetonitrile. The schemes of the redox reactions are proposed. The ligand effects and effects of the metal substitution on the yields of competitive chemical reactions and redox properties are investigated. The problem of stabilization of the intermediates is discussed. The spectral data and X-ray data for different modes of coordination of the μ -vinylidene ligand are systemized. It is found that difference of NMR ^{13}C chemical shifts rather than their absolute net values are characteristic features for each coordination mode. This quantity together with other physical-chemical parameters can be used to make definite structural assignments. The financial support of INTAS (grant No 00-00291) is sincerely acknowledged.

Термодинамічні властивості сплавів системи Ni-Ta-Al

Вовкотруб Н. Е., Судавцова В.С.

Київський університет імені Тараса Шевченка

Термодинамічні властивості сполук, фаз, сплавів є основою для встановлення характеру міжчасткової взаємодії в них та моделювання діаграм стану. Діаграми стану – база для створення нових матеріалів з певними властивостями. Термодинамічні властивості потрібних і більш складних сплавів на основі нікелю вивчені мало. Методом ізопериметричного калориметрії досліджені ентальпії змішування розплавів потрібної системи Ni-Ta-Al при 1900 К. Для підвищення точності отриманих результатів в ряді дослідів зразки танталу прогрівали, розплав калориметрично ванни постійно перемішували, а зміну температури фіксували термобатаресю. За даними для чотирьох перерізів побудували поверхню ентальпії змішування до $x_{\text{Ta}} \leq 0,3$. Встановили, що сплави даної системи в рідкому стані утворюються із великими екзотермічними ефектами, а мінімум на поверхні ентальпії змішування припадає на екіатомний сплав Ni з Al. Це свідчить про те, що енергетику взаємодії в сплавах Ni-Ta-Al визначає система Ni-Al. Ми також розрахували ΔH вивченої потрібної системи із даних для подвійних граничних сплавів за рівняннями Боньє, Туа, Колера. Виявилось, що найкраще з експериментом співпадають результати, отримані за рівнянням Туа. Це дозволяє зробити висновок, що прогнозування теплових ефектів для систем Ni-тугоплавкий Vb-метал-Al можна коректно здійснити за цим рівнянням. Для уточнення розрахованих ΔH складних систем достатньо виконати обмежену кількість дослідів в широкому інтервалі складу. Для визначення активностей танталу в розплавах Ni-Ta використовували концентраційний елемент вигляду:



Із координат ліній ліквідус оцінені активності танталу рідких сплавів Ni-Ta. Виявилось, що розраховані і експериментально встановлені активності танталу в сплавах Ni-Ta узгоджуються між собою. Із цих даних вивидені активності танталу в усіх концентраційних областях:

x_{Ta}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
a_{Ta}	0.01	0.04	0.1	0.24	0.37	0.5	0.62	0.76	0.86

Введення невеликих кількостей алюмінію зумовлює зниження активності танталу. Це корелює з встановленими термохімічними властивостями рідких сплавів систем Ni-Ta-Al

Зв'язок ентальпії змішування розплавів подвійних систем Si(Ga,Al)-Gd з відповідними діаграмами стану

Головата Н. В. Белобородова О. А., Зіневич Т. М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

Для розробки наукових основ виробництва лігатур рідкісноземельних металів, зокрема, сплавів на основі гадолінію, які використовуються для легування та модифікування у кольоровій промисловості, а також у машинобудуванні. Методом високотемпературно ізопериметрично калориметрії досліджено теплоти змішування в подвійних системах Si-Gd (1760 K), Ga-Gd (1759 K) та Al-Gd (1770 K). парціальні ентальпії змішування компонентів $\Delta \bar{H}_i$ в рідких сплавах кожен з подвійних систем виміряні в двох концентраційних областях: $0 < x_{Gd} < 0,2$ та $0,8 < x_{Gd} < 1$ для Si-Gd, $0 < x_{Gd} < 0,5$ та $0,7 < x_{Gd} < 1$ для Ga-Gd, $0 < x_{Gd} < 0,2$ та $0,6 < x_{Gd} < 1$ для Al-Gd.

Інтегральні ентальпії змішування ΔH рідких сплавів розраховані з парціальних за методом Даркена. Великі від'ємні значення $\Delta \bar{H}_i^\infty$ та ΔH свідчать про значну взаємодію компонентів в рідких сплавах гадолінію з алюмінієм, галієм та силіцієм. проведений аналіз отриманих концентраційних залежностей ΔH у співставленні з відповідними діаграмами стану, а також порівняння екстремальних значень ΔH з різницею електровід'ємностей компонентів $\Delta \chi$. Встановлено, що із зменшенням $\Delta \chi$ подвійні системи з гадолінієм можна розмістити в такій послідовності: Gd-Si \rightarrow Gd-Ga \rightarrow Gd-Al. В такому ж напрямку зменшуються екзотермічні теплові ефекти змішування для цих систем. З використанням моделі "оточеного атому розраховані інтегральні ентальпії змішування в подвійних системах Si(Ga,Al)-Gd в усьому концентраційному інтервалі на підставі експериментальних даних в обмежених областях концентрацій. Сумісний аналіз концентраційних

залежностей ζ -функції ($\zeta = \frac{\Delta H}{x_1(1-x_1)}$), ΔH рідких сплавів та діаграм стану систем Si(Ga,Al)-Gd дає можливість припустити існування в розплавах цих систем мікрогрупировок, близьких за складом до відповідних найбільш термічно стабільних сполук.

Получение плотной керамики при твердофазном синтезе порошка гидроксиапатита

Зыман З.З., Ткаченко Н., Артемов С.

арьковский национальный университет им. В.Н.Каразина, арьков, Украина

Гидроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (ГА) в виде керамики, полученной спеканием порошковых формовок, успешно используется в качестве заменителя поврежденных участков костей позвоночных благодаря его экспериментально подтвержденной биосовместимости с твердой тканью. Общепринятый, простой и хорошо воспроизводимый метод получения порошка ГА основан на осаждении ГА из растворимых в воде солей кальция и фосфора. Однако синтезированный таким методом ГА часто получается нестехиометрическим, обычно - Ca^{2+} - дефицитным. Это зависит от типа, pH и температуры реакционной среды, концентрации исходных материалов и времени "созревания" зародившихся частиц ГА. Стехиометрический ГА можно стабильно получать, используя твердофазные реакции синтеза, но в этом случае порошки характеризуются большими размерами частиц и малой площадью удельной поверхности. Ранее была предложена методика получения стехиометрического ГА, в которой использовалась химическая реакция между гидроокисью кальция и ортофосфорной кислотой при $\text{pH} < 7$ на этапе получения шихты и твердофазная - при синтезе порошка ГА. В данной работе изучены процессы, протекающие при синтезе порошка, и найдены условия, необходимые для получения плотной керамики ГА. Шихту получали путем быстрого добавления в водную суспензию одного моля гидроокиси кальция при температуре 40°C трех молей ортофосфорной кислоты. Образовавшаяся реакционная среда, имеющая $\text{pH} < 7$, в течение двух часов перемешивалась в магнитной мешалке до установления нейтрального значения pH. Для лучшей гомогенизации эту суспензию в течение еще двух часов подвергали обработке в фарфоровой вибромельнице. Затем осадок центрифугировали и сушили в сушильном шкафу при температуре $\sim 90^\circ\text{C}$. Высушенный порошок шихты измельчали и пропускали через $100\ \mu\text{m}$ сито. Шихту кальцинировали в интервале температур $800 - 940^\circ\text{C}$ с шагом 10°C в течение 1,5 час. Интервал определен из результатов дифференциально-термического анализа (ДТА)

шихты. На кривой ДТА в интервале температур от комнатной до 1000 °С наблюдается ряд особенностей, связанных с разложением одних и образованием других фосфатов кальция и непрореагировавшей части гидроокиси и карбоната кальция в шихте при ее нагреве. о-видимому, эти процессы сопровождаются выделением углекислого газа и воды. Фазовый состав порошка шихты после кальцинирования определялся из дифрактограмм и ИК-спектров, а размер порошинок – по электронномикроскопическим снимкам. Установлена связь между температурой кальцинирования шихты, размерами частиц в ней и плотностью керамики, полученной в результате спекания формовок из порошка шихты при температуре 1200 °С в течение двух часов в атмосфере паров воды. Кальцинирование шихты при температуре ниже 860 °С приводит к неполному разложению газовыделяющих компонент, поэтому спеченная из таких порошковых формовок керамика имеет низкую плотность. ри кальцинировании выше 860 °С в порошке происходит рост частиц, что также приводит к уменьшению плотности керамики. Наиболее плотная керамика получается из порошка, кальцинированного при 860 °С. ри этой температуре происходит полное разложение газовыделяющих компонент шихты, а порошок состоит из частиц, размер которых оптимальный для спекания.

Доступный синтез фуллеренов

Дыменко В.В.*, Касумов М.М., Малышенков С. ., Огенко В.М., атон Б.Е.
*, Чуйко А.А.

Институт имии поверхности НАН Украины, Киев, Украина,

**Институт электросварки им.Е.О. атона НАН Украины, Киев, Украина.*

Советские химики в 1973 году показали возможность существования полых многоатомных структур углерода, в том числе наиболее устойчивой молекулы C₆₀. Эффективный способ синтеза таких структур, названных фуллеренами был разработан в 1990 году. Однако до сих пор исследование фуллеренов и их применение остается на недостаточно высоком уровне. Целью настоящей работы является разработка достаточно простой установки для получения фуллеренов. Следующее дальше описание начального этапа исследований является продолжением материалов.

1. Для исследований нами был разработан дуговой источник фуллеренов. Электродами разряда из графита были: пруток диаметром 6 мм и коническим отверстием в диске с мин. диаметром 5 мм. К разрядной камере пристыковано пространство дрейфа: кварцевая трубка диаметром 50 мм, длиной 500 мм. Разрядная камера, детали на кот. крепились электроды

разряда, частично и стенки пространства дрейфа охлаждались водой. Места стыка деталей уплотнены фторопластом. Это обеспечило защиту полости источника от поступления атмосферного воздуха, но проток рабочего газа *He* от места ввода (от электрода – прутка) по всему объему до выхода – экспериментально подобранного отверстия- щели в конце пространства дрейфа. Питание дуги в нашем источнике фуллеренов обеспечивал сварочный трансформатор марки ТДМ-317 У2 со стабилизатором дуги марки УСГД-4М. отключение УСГД к трансформатору делает источник питания универсальным, равноценным выпрямителю. Такая схема питания дуги является наиболее экономичной. 2. После заполнения полости источника фуллеренов рабочим газом зажигался дуговой разряд с введением электродов до контакта и разведением на рабочий промежуток 3-7 мм. при зажженном разряде рабочий газ выносит из разрядной камеры в пространство дрейфа продукты плазмохимических реакций из материала электродов. продукт (фуллереносодержащая сажа) оседает на охлаждаемых стенках, образует покрытие. ротяженность, плотность и оттенок покрытия на кварцевой трубке контролировали визуально. Условия на разряде, необходимые для синтеза фуллеренов, в начале подбирались по появлению слабо-коричневого оттенка покрытия, а затем корректировались в соответствии с результатами исследования сажи. 3. Нарботанную сажу снимали со стенок пространства дрейфа механически. Сажу погружали в бензол, раствор отфильтровывали. Наличие фуллеренов проявлялось в заметном окрашивании раствора. Другим признаком присутствия фуллеренов являлась форма глобул-кристаллов, которые наблюдались в микроскопе при увеличении ~ 500 раз, образующихся на предметном стекле после выпаривания растворителя. поскольку исследовалась смесь фуллеренов, характерная форма кристаллов в отличие от гексагональной, имела менее резко очерченные границы, с преобладанием плавных, округлых форм. Для исследования ИК-спектра использовались предметные стекла из *KBr*, *KRS-5* и *Si* – пластинки. В этом случае кривые спектра в отличие от кривых для чистых масс фуллеренов были уширены. Это также свидетельствует о наличии смеси фуллеренов. На нашей установке можно получать фуллереносодержащую сажу $m_{сф} \sim 30$ мг/мин. при токе разряда $I=100$ А, потоке *He* ~10 л/мин. при этих условиях в саже содержится не менее 10% смеси фуллеренов. при проведении экспериментов температура кварцевого цилиндра не превышала 70⁰ С. Это позволяет надеяться на возможность использования этого источника для разработки сенсорных и биомедицинских препаратов на основе фуллеренов.

Perovskite rare-earth nickelates RNiO_3 (R= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho) in thin film epitaxial state.

Nikulin I.V., Novozhilov M.A., Kaul A.R.

Moscow State University, Moscow, Russia

Rare-earth nickelates RNiO_3 (R= rare-earth metal) are among few perovskite oxides, showing very sharp metal-to-insulator transition (MIT) as a function of temperature. The presence of MIT enables application for bolometers, optical switchers and actuators. Nickelates contain nickel in non-stable trivalent state. That is why these compounds can't be obtained by conventional ceramic synthesis ($T=800-1000$ °C, $P_{\text{O}_2}=1$ atm.); preparation of bulk RNiO_3 requires high oxygen pressure. The difficulty to prepare RNiO_3 compounds increases as the radius of the rare-earth decreases. In the present work, the epitaxial films of perovskite nickelates were grown under reduced oxygen pressure (0.005 bar) by single source MOCVD on single crystalline substrates LaAlO_3 , SrTiO_3 , NdGaO_3 , MgO , ZrO_2 (Y_2O_3), CaGdAlO_4 , all (001) cut. We have demonstrated that thin films of RNiO_3 can be obtained under $P_{\text{O}_2} - T$ conditions, which lie out of the thermodynamic stability area for these phases in polycrystalline ceramic. The formation of RNiO_3 takes place due to epitaxial stabilization effect on isostructural substrates. By means of XRD and HREM, it was shown that film/substrate mismatch (D) and film thickness are the most important parameters for perovskite phase stabilization in thin film state. Thus, according to the XRD study, R-Ni-O films (R= Pr, Nd and Sm) contained RNiO_3 phase only on perovskite-like substrates, while films of the same cation stoichiometry on MgO and ZrO_2 (Y_2O_3) consisted of a rare-earth oxide and NiO. Less stable GdNiO_3 phase was obtained only on perfectly matched LaAlO_3 substrate, while perovskite substrates with larger mismatch did not allow GdNiO_3 phase formation. HoNiO_3 films (the least stable compound in the examined series) did not form even on substrate with minimum lattice mismatch. It was demonstrated also that increasing of the film thickness works similar to D increasing: films thicker than some critical value contain perovskite phase close to film/substrate interface, while the upper layer consists of the mixture of NiO and R_2O_3 . Four- probe resistivity measurements show that the MIT temperature of RNiO_3 in the thin film state is lower than that of the same phases in bulk ceramics. The phenomenon is caused by the mechanical strains in the film. The strains form on the film/substrate interface owing to the difference in lattice constants and thermal expansion coefficients between the film and the substrate. Besides, it was shown that transport properties of RNiO_3 strongly depend on the oxygen stoichiometry of the films. The oxygen content in the films was characterized by XPS.

Композиционные материалы на основе аморфных оксифосфатов и фосфоромолибдата аммония

Котвицкий А. Г., альчик А.В., Мальцева Т.В., Беляков В. Н.

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

Изучен ряд композиционных ионообменных материалов, которые обладают свойствами эффективного переноса катионов в условиях непрерывной электромембранной переработки разбавленных растворов. Предложен метод получения материалов с низким электрическим сопротивлением. В качестве компонентов композиционных материалов были выбраны неорганические гидратированные катионообменники, проявляющие селективные свойства по отношению к ионам цезия и d – металлов: аморфный оксифосфат циркония $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ (ОФЦ) и кристаллический фосфоромолибдат аммония $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ (ФМА). Материалы получены как в виде сферических гранул, так и в виде неорганических мембран. Плотность поверхностного заряда полученных материалов составляет 0,5-1,0 мэкв/г, удельная электропроводность до 3 мСм/см, числа переноса по катионам близки к единице. Получены зависимости удельной электропроводности материалов от степени наполнения извлекаемыми катионами – однозарядными (Na^+ , K^+ , Cs^+) и двухзарядными (Cu^{2+} , Ni^{2+}). В условиях электромембранного переноса катионов в фазе ионообменных материалов получены зависимости количества переносимого вещества от напряжения и концентрации катионов в фазе материала. На основании полученных данных рассчитаны основные характеристики процесса: подвижности однозарядных и двухзарядных катионов в фазе ионообменника, эффективные коэффициенты диффузии и выходы по току. Проанализированы зависимости изучаемых параметров от соотношения компонентов композиционных материалов – аморфного оксифосфата циркония и кристаллического фосфоромолибдата аммония.

Polyoxometalates as precursors for giant metal-oxide based clusters formation on surface

Lisnyak V.V., Stus N.V., Slobodyanik N.S.,

Chemical department of National Taras Shevchenko university, Kyiv, Ukraine

Today with growing awareness in industry, academia and the general public of the need for sustainable development, the international community is obliged to change current working practice and to find greener alternatives. So, creation of industrial catalysts for green chemistry processes is of special interest. Our recent activity in this field is directed on design of novel catalytic active atomic

ensembles on surface of different nature (silicas, charcoals, and carbon nanomaterials). According to L. Lewis, giant clusters are of high efficiency in the catalytic processes, especially in: oxidation, hydrogenation, and isomerization. Preparation of giant metal-oxide clusters on surface was executed by such way: first polyoxometalates formed by classic self-assembly process were dissolved and sprayed on chemically modified substrates, the resulted materials were dried in vacuum. For controlled partial decomposition several techniques were applied: reductive heating in an ultra-thin hydrogen stream, microwave or gamma irradiation treatment. The special attention in current study was given to synthesis of tungsten-phosphate mixed oxides so called bronzes. In the MPTB_H frameworks staircase-like layers formed by corner sharing WO₆ octahedra (ReO₃-type) are interlinked by PO₄ tetrahedra. The 2D semimetallic properties of MPTB_H are attributed to delocalized electrons in partially filled π^* conduction band formed by the overlap of tungsten t_{2g}-5d and oxygen π -2p orbitals. Series of self-obtained monophosphate tungsten bronzes with hexagonal tunnels (MTB_H) M_x(WO₃)_{2m}(PO₂)₄, (M=Li, Na, K, Ag, m is integer) have been synthesised on surface. The preferable orientation detected by X-ray diffraction full profile analysis is MTB_H direction normal to the substrate surface. Thus high-conductive perovskite-like layers are perpendicular to substrate surface. For measured ³¹P NMR spectra only one type of a signal is observed, which is characteristic for isolated ortho-phosphate groups. The signal displacement in area of low fields testifies the assumption about phosphorus atom participation in electronic density exchange with {W_{2m}O_{6m+8}} layers at charge super-exchange interaction. On the base of surface study by XPS and spectra simulation, valent state of tungsten atoms was suggested.

Концепция формирования структуры и свойств электропроводящих полимерных композиционных систем

Семко Л.С., Чуйко А.А.

*Институт химии поверхности национальной Академии наук Украины,
ул. генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина*

Данная работа посвящена развитию современных представлений о формировании макроструктуры и свойств дисперснонаполненных композиционных материалов (КМ) в системе полимер – электропроводящий компонент. Для целенаправленного управления макроструктурой и свойствами полимерных КМ в широком диапазоне их функциональных характеристик нами предложена современная концепция. Эта концепция основывается на кластерном подходе и использовании явлений перколяции к формированию полимерных композиционных систем (КС); принципах

подобия и самоподобия кластеров, представлениях об образовании структур фракталов КС. Концепция позволяет установить взаимосвязь между показателями свойств КМ при определенном содержании наполнителя и макроструктурными характеристиками КС. Справедливость этой концепции подтверждена на множестве КС. Однако она наиболее востребована для регулирования характеристик КМ в системах полимер - электропроводящий компонент, когда показатели свойств исходных компонентов значительно отличаются. Для создания электропроводящих систем в качестве полимеров использовали полиэтилен, полипропилен, полиамид, поливинилхлорид и другие связующие. В качестве электропроводящего компонента применяли сажу, различные формы графита, углеродное волокно, нанокристаллический никель. Содержание электропроводящего компонента изменяли от 0 до 100 массовых % (от 0 до 1 объемной доли, θ). При моделировании макроструктуры КМ принято допущение, что формирование макроструктуры КМ можно рассматривать как кооперативный процесс образования кластеров полимера и наполнителя. Важным критерием образования (или исчезновения) непрерывного бесконечного кластера полимера или наполнителя в системе полимер – наполнитель являются пороги перколяции. С использованием кластерного подхода и процессов перколяции на трехмерных решетках нами предложены наиболее типичные варианты построения дисперснонаполненных КС в трехмерном пространстве с одним (θ_c) и двумя порогами перколяции (θ_c и θ_c'). На примере систем полимер – терморасширенный графит (ТРГ) рассмотрены корреляционные функции зависимости между показателями свойств КМ и макроструктурными характеристиками КС. Так, для математического описания зависимостей диэлектрической проницаемости $\xi'_{KM}(\theta)$, удельного объемного электрического сопротивления $\rho_{KM}(\theta)$, модуля упругости $E_{KM}(\theta)$, динамического модуля сдвига $G'_{KM}(\theta)$, относительного удлинения при разрыве $\epsilon_{PKM}(\theta)$ КМ в соответствующих интервалах концентраций ТРГ в исследованных системах полимер-ТРГ справедливы степенные выражения теории перколяции типа:

$$\xi'_{KM}(\theta) \sim (\theta_c - \theta)^{-\nu}, \quad 0 < \theta < \theta_c, \quad (1)$$

$$\rho_{KM}(\theta) \sim \rho_1(\theta_c - \theta)^{-q}, \quad 0 < \theta < \theta_c, \quad (2)$$

$$\rho_{KM}(\theta) \sim \rho_2(\theta - \theta_c)^{-11}, \quad \theta_c < \theta < \theta_c', \quad (3)$$

$$\rho_{KM}(\theta) \sim \rho_2(\theta - \theta_c)^{-1}, \quad \theta_c' < \theta < 1, \quad (4)$$

$$E_{KM}(\theta) \sim (\theta_c - \theta)^{-\beta}, \quad (5)$$

$$\text{или } E_{KM}(\theta) = E_1^{\alpha} (\theta_c - \theta)^{-\beta}, \quad (6)$$

$$|\Delta T(\theta)| \sim (\theta_c - \theta)^{\alpha}, \quad (7)$$

где ξ'_{KM} – действительная часть диэлектрической проницаемости КМ; ρ_{KM} , ρ_1 , ρ_2 - удельное объемное электрическое сопротивление КМ, полимера и электропроводящего компонента соответственно; E_{KM} и E_1 модуль

упругости КМ и полимера; $|\Delta T(\theta)|$ - абсолютная величина понижения температуры в образцах КМ при определенной концентрации наполнителя при адиабатическом растяжении; θ и θ_c - произвольно выбранная и критическая концентрация ; α , β , ν , q , t - критические индексы; a - коэффициент близкий к 1 ($a = 0,94$). Установлено, что показатели степени (α , β , ν , t) полученных степенных выражений являются критическими индексами теории перколяции и теории фазовых переходов. Между полученными критическими индексами существует взаимосвязь. оказано, что величина критических индексов (α , β , ν , t) определяет закономерности формирования определенного типа фрактальных структур КС. Впервые нами определены фрактальные размерности перколяционных кластеров полимера и электропроводящего компонента в системах с двумя порогами перколяции (полимер – ТРГ, полимер – нанокристаллический никель, полимер – AgJ). Рассчитанные (из экспериментальных данных) значения фрактальных размерностей (D_f) перколяционных кластеров ТРГ, нанокристаллического Ni и AgJ вблизи порога перколяции находятся в пределах 2,5 для всех исследованных систем и их величина практически не зависит от химической природы электропроводящего компонента. Разработанная нами концепция использована при создании серии антистатических, электропроводящих и магнитных КМ, а также для прогнозирования их свойств в широком диапазоне функциональных характеристик.

Дифосфати магнію – цинку як основа нових неорганічних матеріалів

Антрапцева Н.М., Клюгвант А.А.

Національний аграрний університет, Ки в, Укра на

Робота виконана з метою розширення асортименту фосфоровмісних солей, які використовують як основу різноманітних композиційних матеріалів із заданим комплексом поліфункціональних властивостей. За результатами аналізу, виконаного з використанням сучасних положень теорії ізоморфних заміщень, встановлено принципову можливість утворення гідратованих твердих розчинів дифосфатів двовалентних металів, зокрема, магнію і цинку, як на основі структури дифосфату магнію, так і дифосфату цинку. Досліджено умови утворення ізодиморфних індивідуальних гідратованих дифосфатів-матриць $Mg_2P_2O_7 \cdot 8H_2O$ і $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ і твердих розчинів на основі. Визначено найбільш значні параметри синтезу гідратованих твердих розчинів дифосфатів магнію і цинку конкретного складу і встановлено, що

оптимальними параметрами процесу х утворення в системі $MgSO_4 - ZnSO_4 - Na_4P_2O_7 - H_2O$ є:

- співвідношення у складі вихідних розчинів $n = P_2O_7^{4-} / \Sigma Me^{2+} = 0,05 \leq n \leq 0,5$;
- співвідношення — — $K = Mg/Zn = 0,11 \div 19,00$;
- концентрація розчинів — $C = 0,05 - 0,5$ моль/л;
- тривалість контакту твердо фази з маточним розчином — за досягненням рівноваги;
- температурний інтервал взаємодії — $20-25^\circ C$.

Вперше синтезовано два ряди гідратованих твердих розчинів дифосфатів магнію і цинку із загальними формулами $Mg_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 8H_2O$ ($0 \leq x \leq 0,11$) і $Zn_{2-y}Mg_yP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 \leq y \leq 0,61$) і принципово відмінними кристалічними структурами. Встановлено особливості х утворення, хімічна природа, області гомогенності. оказано, що вони являють собою обмежені тверді розчини і утворюються в результаті ізоморфного взаємозаміщення атомів у структурі дифосфата-матриці. Область гомогенності твердого розчину на основі структури дифосфату цинку - $Zn_{2-y}Mg_yP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 \leq y \leq 0,61$) ширше ніж для твердого розчину, однотипного за структурою із дифосфатом магнію $Mg_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 8H_2O$ ($0 \leq x \leq 0,11$), що знаходиться у повній відповідності до основних положень теорії ізоморфних заміщень. Для вперше синтезованих твердих розчинів $Mg_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 8H_2O$ ($0 \leq x \leq 0,11$) і $Zn_{2-y}Mg_yP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 \leq y \leq 0,61$) одержані рентгенометричні та ІЧ спектроскопічні характеристики.

Закономерности коагуляции коллоидных дисперсии кремнезема в присутствии катионных ПАВ и белков

Михайлова И.В., Геращенко И.И.

Институт химии поверхности НАН Украины, г. Киев, Украина

Изучена взаимосвязь между скоростью коагуляции и адсорбционными свойствами коллоидных дисперсий кремнезема в присутствии некоторых физиологически активных веществ - катионных ПАВ (К ПАВ) и белков - в интервале рН 2,0 - 6,5. оказано, что в случае К ПАВ - декаметоксина, этония и цетилтриметиламмония бромиды (СТАВ) - суспензия утрачивает стабильность как в результате нейтрализации поверхностного заряда частиц, так и вследствие флокулирующего действия К ПАВ. ри этом механизм флокуляции зависит от природы К ПАВ и физико-химических параметров среды - ионной силы и рН. Для всех изученных К ПАВ выявлены концентрационные диапазоны, в которых наблюдается высокая скорость коагуляции. Для бис-четвертичных К ПАВ, этония и декаметоксина, максимум скорости коагуляции обнаруживается при концентрациях на

порядок меньших, чем для моночетвертичного СТАВ, и с повышением рН для достижения этого максимума требуются все большие количества коагулянта, что подтверждает преимущественно электростатическую природу взаимодействия декаметоксина и этония с поверхностью кремнезема. Для СТАВ характерно также гидрофобное взаимодействие с поверхностью кремнезема, которое обусловлено адсорбцией этого К АВ на незаряженных участках поверхности. Такая ленгмюровская адсорбция на двух типах поверхностных центров (заряженных и нейтральных) отвечает монослойной модели адсорбции и подтверждается высокой скоростью коагуляции суспензии в присутствии СТАВ при рН 2, когда поверхность кремнезема незаряжена. Кроме того, для СТАВ при концентрациях близких к критической концентрации мицеллообразования возможно агрегирование адсорбированных молекул, что сопровождается резким ростом величины адсорбции. Таким образом, механизм коагуляции коллоидных дисперсий кремнезема определяется преимущественно электростатическими (в случае декаметоксина, этония) либо гидрофобными (в случае СТАВ) силами. Результаты исследования коагуляции коллоидных дисперсий кремнезема в присутствии белков - яичного и бычьего сывороточного альбуминов, гемоглобина человека и желатина - показали, что при малых концентрациях белка в растворе помимо адсорбции конформационные изменения адсорбированных молекул, по-видимому, вносят свой вклад в величину скорости коагуляции. Вблизи изоэлектрической точки (ИЭТ) белка скорость коагуляции суспензий определяется главным образом величиной адсорбции.

ри удалении рН от ИЭТ степень развернутости белка вносит свой вклад в величину скорости коагуляции. Так, для всех изученных белков при малых заполнениях поверхности и $\text{pH} < \text{ИЭТ}$ скорость коагуляции выше, чем при более высоких рН. ри $\text{pH} > \text{ИЭТ}$ и малых заполнениях конформационные изменения происходят в меньшей степени ввиду более слабого электростатического взаимодействия белков с отрицательно заряженной поверхностью кремнезема, поэтому вклад конформационных изменений в величину скорости коагуляции несколько меньше. редполагается, что сравнительно большая адсорбция бычьего сывороточного альбумина при высоких рН обусловлена главным образом энтропийным фактором за счет изменения конформации адсорбированных молекул, что, в свою очередь, обеспечивает рост скорости коагуляции. реимущественно электростатическая природа взаимодействия яичного альбумина с кремнеземом подтверждается данными по коагуляции в присутствии электролита (0,9% NaCl): для всех рН, кроме рН 2, кривые скорости коагуляции и изотермы адсорбции практически совпадают. Для гемоглобина в отличие от бычьего сывороточного альбумина вклад конформационных изменений в величину скорости коагуляции выражен в меньшей степени.

Это может быть следствием более высокой упорядоченности нативного гемоглобина. Механизм адсорбционного и коагулирующего действия желатина определяется в основном образованием водородных связей с силанольными группами кремнезема и не зависит от конформационной изменчивости белка, поскольку в молекулах желатина нет связей, обеспечивающих их конформационную жесткость. Таким образом, стабильность суспензий кремнезема в присутствии белков в значительной мере зависит от структуры адсорбционного слоя, которая определяется как исходной степенью упорядоченности нативного белка, так и способностью его молекул к конформационным изменениям в результате адсорбции.

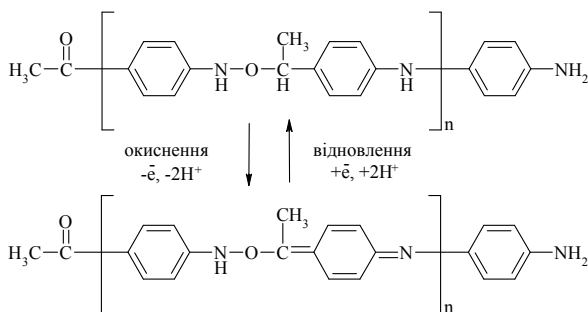
Синтез і фізико-хімічні властивості поліаміноацетофенону

Стратан Н.В. ¹, Ковальчук Є. ¹, Блажейовський Є. ²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів, Україна
²данський університет, м. данськ, ольща

оліаніліни є нетрадиційними полімерними матеріалами завдяки своїм унікальним електричним, механічним та хімічним властивостям. Здатність полімерних анілінів переходити в електропровідний стан допуванням кислотами або електрохімічно змінювати свій колір в залежності від величини електродного потенціала, проявляти високу вибірково чутливість до парів хлороводню, аліфатичних спиртів, аміаку, оксидів нітрогену, ацетону, бензену тощо робить їх придатними для виготовлення хімічних і біологічних сенсорів. Такі полімерні сполуки можуть накопичувати електричний заряд високої питомої густини, змінювати величину електричної провідності під впливом ультрафіолетового випромінювання, піддаються електролюмінесценції, що й знайшло застосування в акумулюючих пристроях, польових транзисторах, конденсаторах, дисплеях.

Методом циклічно вольтамперометрії досліджувалися редокс-процеси плівки полі-пара-аміноацетофенону (полі-п-ААФ), осадженої на поверхні скловуглецевого електроду з 0.2 М солянокислого розчину мономера, скануванням потенціалу в межах -0.05 – +0.90 В. Циклічні вольтамперограми показують, що окиснення поліконденсату є одностадійним ($E_{ox} = +0.516$ В відносно насиченого хлорсрібного електроду) та квазіоборотним ($\Delta E_{акр} \approx 92$ мВ). рипускається, що окисно-відновні процеси полі-п-ААФ протікають згідно схеми:



олі-п-ААФ також був отриманий шляхом окиснювально поліконденсації вхідного мономера пероксидисульфатом амонію в кислому середовищі. Структуру полімерного аддукту підтверджували ІЧ-спектроскопією і даними елементного аналізу.

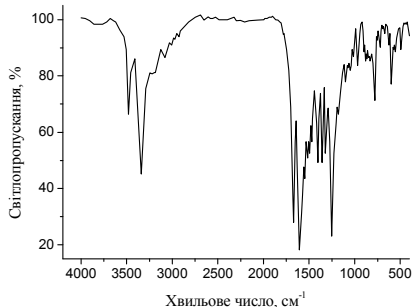


Рис.1 Інфрачервоний спектр полі-пара-аміноацетофенону, знятий у КВг

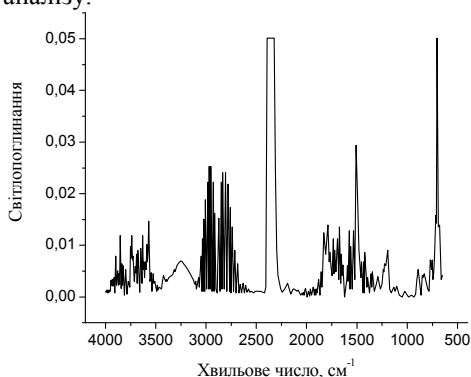


Рис.2 ІЧ-спектр поглинання продуктів термодеструкції полі-пара-аміноацетофенону при 180⁰С (V= 0.10⁰С/с)

В ІЧ-спектрі (рис. 1) проявляються смуги поглинання валентних коливань груп N–O і C–O при 1319.1 см⁻¹ і 1101.0 см⁻¹. Чіткі смуги поглинання 3482.4 см⁻¹ і 3349.7 см⁻¹ відповідають частотним коливанням –HN– і –HN⁺–, що вказує на наявність у полімерному ланцюзі окиснених і неокиснених нітренієвих груп. Наявність у структурі полімерного продукту окиснених і відновлених фрагментів підтверджується характерними піками хіно дно (1494.8 см⁻¹) та бензо дно (1671.4 см⁻¹) форм. До ν_{C=N} можна віднести смуги поглинання при 1549.8 см⁻¹ і 1471.3 см⁻¹. Таким чином, отримані експериментальні результати узгоджуються з гіпотезою аналогі шляхів хімічно та електрохімічно окиснювально поліконденсації вхідного

мономера. На основі полі-п-ААФ був виготовлений електропровідний композит і апробований як катодний матеріал у літійовому елементі ($C_{\text{пит}} = 21.6$ А-год/кг, $W_{\text{пит}} = 18.6$ Вт-год/кг). Також досліджувалися процеси термодеструкції полімера за даними термогравіметричного аналізу та аналізувалися продукти його термічно деградації. Як видно з рис. 2, основними продуктами термічно деструкції полі-п-ААФ є анілін, аміак, етанол. Отож, з результатів експериментального вивчення структури та процесів деструкції полімера можна дійти висновку, що прийнята апроксимація ланки як базово структурно одиниці є досить реальною.

Synthesis of nanocrystalline ZrO_2 -X mol.% Y_2O_3 Powder

Kobylynska O.V., Labunets T.F., Karpetz M.V., Ragulya A.V.

I.N. Frantzevich Institute for Problems in Materials Science, Ukrainian National Academy of Sciences, Kiev, Ukraine olgak@materials.kiev.ua

ZrO_2 –based powders are usually undergone calcination at high temperatures ~ 600-1000 °C. However, this results in hard agglomeration and particle growth. From DTA data it was found, that the crystallization of the amorphous precipitate has occurred at temperatures higher, than 400 °C. This fact allows decrease the annealing temperature compared to conventional 600 °C and, therefore, more flexible size and strength control of agglomerates. The volume ratio of tetragonal (t) to monoclinic (m) phases in the partially stabilized zirconia drastically depends on particle size and concentration of dopant. The present study is about particle size control during low-temperature crystallization of amorphous zirconia doped by yttria. Nanosized powders of yttria stabilized zirconia have been obtained by coprecipitation and following calcination. The range of dopant concentration was selected as (1,2 and 3) mol.% Y_2O_3 . The zirconyl chloride octahydrate and yttrium oxide were selected precursors for this method. Both compounds were dissolved in HCl. The detailed procedure can be described with the flow chart presented in Fig 1. The precursor solution was added dropwise to an excess of a 25% ammonia solution (dissolved in ethanol) at pH=9. This method is called the “chloride method. The obtained gel was then thoroughly washed with water/ammonia mixture with a gradually decreasing amount of ammonia to remove Cl^- ions. Subsequently, free water was removed by washing with ethylalcohol. The replacement of water by ethanol significantly lowers the capillary forces acting on the gel during drying. Furthermore, ethoxygroups attach to the surface of the hydroxide-particles and prevent the formation of strong interparticle bonds during calcination. The gel was dried in air for 15 h at 130 °C and calcined at 450 °C for 2-3 h. The crystallization of amorphous precipitate was studied by differential thermal analysis (DTA), thermogravimetry (TG) (Derivatograph Q-100). True

concentration of impurities in the calcined powder was carried out by luminescent spectroscopy. BET and X-ray diffraction in Cu K α radiation with Ni filter were used for powder characterization. DTA has revealed that the crystallization occurs in the temperature range of 415-425 °C at heating rate of 10 °C/min.

The impurity content was as follows:

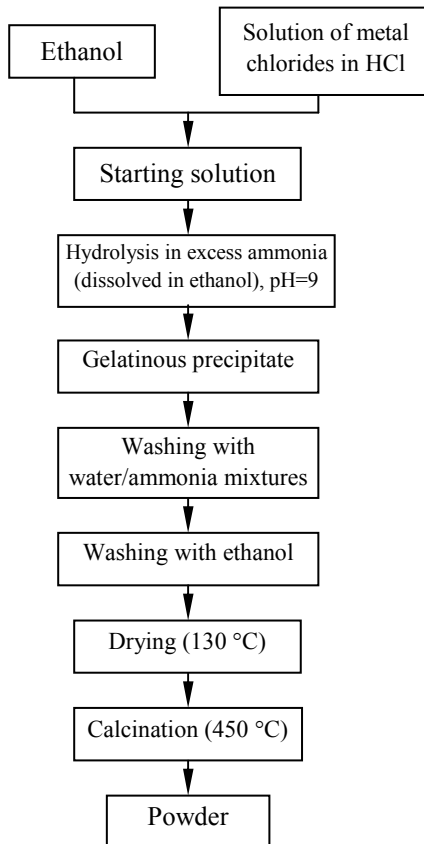
Fe $_2$ O $_3$ \approx 0.001 %, MgO \approx 0.0001 %,

Cu $_2$ O $_3$ \approx 0.001 %, Cr $_2$ O $_3$ \approx 0,0001 %,

SiO $_2$ \approx 0.1% and B $_2$ O $_3$ traces.

A specific surface area of the as-crystallized powders was around \sim 100 m 2 /g. Tetragonal zirconia doped with 3 mol.% Y $_2$ O $_3$ was found to remain stable in the temperature range of 450 – 1200 °C. Zirconia doped by 1 and 2 mol.% Y $_2$ O $_3$ contained 48 and 19 vol.% of m-ZrO $_2$, respectively. The m-ZrO $_2$ volume increases with annealing temperature and duration, due to particle size increase on heat treatment of as-crystallized powders.

Fig. 1 Flow chart of the synthesis of yttria doped zirconia powders



Optical Materials Based on Porous Nanostructures

Marlow F.

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mulheim an der Ruhr, Germany

Nanostructures allow the desired construction of efficient optical materials. One class of these is based on highly ordered porous solids of different length scale characterized by micropores, mesopores or macropores. Micropores with a width between 0.5 and 2 nm align and order adsorbed molecules. The molecular alignment can be exploited for efficient optical switching as has been demonstrated for composites of azobenzene and zeolites. Here, the refractive index of the composite can reversibly be controlled by irradiation with UV or visible light. The interplay of photochromic and orientation effects leads to drastically enhanced refractive index changes. Another example of micropore-based optical functionalities is realized in non-linear optical materials formed by the incorporation of polar hyperpolarisable molecules into zeolite channel structures. These materials can be used for frequency conversion. The high $\chi^{(2)}$ -effects result from the spontaneous formation of a polar direction of the guest molecules in zeolite channels which is a unique structure forming mechanism occurring in these systems. Mesopores between 2 and 50 nm represent a versatile tool to tune the environment of guest molecules and to incorporate them into hierarchically structured systems. This is for example realized in new laser materials which have been constructed on the basis of dye-doped mesoporous fibers. Amplified spontaneous emission and lasing has been demonstrated for this material. For efficient laser action in these composites, the interplay of molecular environment of the laser dye and the structure of the materials in the micrometer range is essential. Moreover, these fibers are an example of a hierarchically constructed solid with a circular architecture representing a novel form of solid state organization. Macropores between 50 nm and 2 μm have themselves dramatic influences on the propagation of light. If these pores are ordered strictly periodically, the porous system is called photonic crystal and can be used to tune the state of electromagnetic radiation. This can lead to the localization of light, enhanced nonlinear optical processes and many other effects. The relationship between the macroporous structure of the solid and the photonic properties is however not understood in detail. We have demonstrated that minor changes of the pore geometry can have a dramatic influence on the photonic band structure. Furthermore, ways have been found to tune the macropores. Highly ordered macroporous titania exhibiting a novel skeleton structure has been fabricated by a polystyrene opal template. This skeleton structure improves the properties of photonic crystals qualitatively. An important challenge for future research is the desired incorporation of defects or guest into these structures. All these optical materials combine useful properties such as the high stability of an inorganic

porous system, new structure forming mechanisms due to the confinement of guests in pores, spontaneous formation and a modular composition. This could lead to new optical materials which are required for a future photonic technology.

Нові термоелектричні матеріали в системах TI–Ti(Z)–S

Сабов М.Ю., ереш Є.Ю., Галаговець І.В., Севрюков Д.В., опик Ю.В., Беца В.В.
Ужгородський національний університет, м.Ужгород, Укра на

ошук перспективних матеріалів для застосування у різних пристроях ново техніки ускладнюється: по-перше, можливістю утворення велико кількості складних сполук; по-друге, відсутністю надійних теорій, які давали б змогу передбачити кількісні характеристики необхідних параметрів нових фаз. Разом з тим, накопичений значний експериментальний матеріал теоретичні узагальнення якого дають змогу в певній мірі передбачити окремі властивості нових матеріалів. Наприклад, основною характеристикою потенційного матеріалу для термоелектричних перетворювачів є термоелектрична добротність, яка визначається виразом:

$$Z = \frac{\sigma \alpha^2}{\chi}$$

де, α –коефіцієнт термо-ЕРС
 σ –електропровідність
 χ –теплопровідність.

Отже практичну цінність термоелектричного матеріалу окрім коефіцієнту термо-ЕРС, який для багатьох напівпровідників знаходиться в межах 100-300 мкВ/град. і складає таку ж для сполук, що вже знайшли практичне використання, визначає висока електропровідність та низька теплопровідність. Загальновідомо, що електропровідність визначається концентрацією носі в заряду та χ рухливістю. ри однакової концентрації електронів електропровідність повністю буде визначатися χ рухливістю, яка може зменшуватися внаслідок взаємодії з кристалічною ґраткою. Розрізняють неполярне (викликане тепловим коливанням атомів) розсіювання електронів і воно ж визначає теплопровідність та полярне розсіювання (обумовлене взаємодією з ефективним зарядом ядер). Експериментальні дані свідчать про те, що збільшення іонно складово хімічного зв'язку знижує теплопровідність та підвищує неполярну рухливість електронів, але веде до зниження полярно рухливості внаслідок зростання ефективних зарядів атомів. ри цьому вклад полярно рухливості у електропровідність у декілька разів більша за неполярну. Тому з одного боку необхідно підвищити йонність хімічного зв'язку фази, бо це веде до

зниження теплопровідності, а з іншого – зменшити, оскільки це призводить до зростання полярно рухливості і, тим самим, електропровідності. Таким чином перспективними термоелектричними матеріалами можуть бути фази з високою концентрацією носіїв в заряду та оптимальним співвідношенням складових хімічного зв'язку. Цим умовам відповідають фази, що утворюються в системах $Tl-Ti(Zr)-S$, оскільки сульфід титану та цирконію характеризуються високою (близькою до металів) провідністю, що обумовлено значною концентрацією носіїв в заряду. Крім того, як правило, для сполук тернарних систем $Me^I-Me^{IV}-S$ спостерігаються нижчі значення теплопровідності по відношенню до бінарних сульфідів за участю Me^{IV} , внаслідок зростання іонності за рахунок зв'язків Me^I-S . Внаслідок ефекту інертно s^2 -електронно пари талію для нього найбільш характерним ступенем окислення у сполуках є +1 і за своїми властивостями він є близьким до лужних металів. Тому талій(I) буде вносити певну частку іонності зв'язку у потрібні фази систем $Tl-Ti(Zr)-S$. Водночас ефективний заряд ядер атомів талію, як елементу III групи, менший за лужні метали. Таким чином вибір компонентів потрібних фаз цілком задовільняє вищенаведеним міркуванням. Об'єктами нашого дослідження були кристали сполук Tl_4TiS_4 і Tl_4ZrS_4 , з конгруентним характером плавлення. На основі діаграм стану систем $Tl_2S - Ti(Zr)S_2$ розроблено оптимальні умови вирощування x монокристалів методом Бріджмена. Як вихідні компоненти для синтезу шихти використовували попередньо синтезований сульфід талію(I), елементарні титан(цирконій) і сірку високого ступеня чистоти. Ріст монокристалів проводили у спеціально підготовлених кварцових ампулах. Встановлено, що близькими до оптимальних являються наступні технологічні режими: температурний градієнт у точці кристалізації – 1.3-2.2 К/мм, швидкість переміщення фронту кристалізації – 1.2 мм/добу. Термоелектричні властивості монокристалів Tl_4TiS_4 та Tl_4ZrS_4 досліджено методом Хартмана. Встановлено, що кристали Tl_4ZrS_4 в області температур 300-500 К мають високі та стабільні значення термо-ЕРС близько +1600 мкВ/К, а Tl_4TiS_4 близько +2800 мкВ/К. При нагріванні зразку вище 560 К термо-ЕРС обох кристалів змінює знак із додатнього на від'ємний, причому найбільші від'ємні величини α спостерігаються в області температур 620-640 К (-280 мкВ/К) для Tl_4ZrS_4 та 560-600 К (-2000 мкВ/К) для Tl_4TiS_4 . У досліджуваному температурному інтервалі термоелектрична добротність обох кристалів практично не змінюється і характеризується високими показниками $(1.2-1.4) \cdot 10^{-3}$ К

Synthesis of Tri-Block copolymers from Citric Acid and PEG as the Dendritic Functionalized Materials

Namazi Hassan * and Adeli Mohsen

Lab. of Natural Carbohydrates and Biopolymer, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, P. O. Box: 51664, Iran

The synthesis of novel linear-dendritic thermoreversible hydrogel copolymers were achieved via two procedures. In the first procedure synthesis of linear-dendritic copolymers carried out through an esterification step using thionylchloride and pyridine. In the second procedure linear-dendritic copolymers was prepared using dicyclohexyl carbodiimide (DCC) and pyridine. The citric acid as the monomer unit was used for the preparation of ester-linked fragments. Diacid poly(ethyleneglycol) was chlorinated and diacylhalid poly(ethyleneglycol) prepared and used as the core. The formation of water soluble inclusion complexes with a variety of small size guest molecules is also described. Moreover, the thermoreversible behavior of the prepared hydrogels of both citric acid-poly (ethyleneglycol)-citric acid (CA-PEG-CA) triblock copolymers and the complexes derived from CA-PEG-CA triblock copolymers with various of drugs have been investigated. The structure definition and analysis of the new resulted triblock copolymers and their complexes were carried out using NMR, optical microscopy, viscosimetry, FT-IR and UV-VIS spectrometry methods.

Синтез оксидных материалов в расплаве нитрата аммония

Федорова А.А., Морозов И.В.

Московский государственный Университет им. М.В.Ломоносова.

Изучено взаимодействие расплава NH_4NO_3 с нитратами переходных металлов с целью получения оксидных образцов, обладающих каталитической активностью. Измерение каталитической активности образцов в реакции полного окисления метана и монооксида углерода проводилось в университете им. Гумбольдта (Германия, Берлин). Согласно результатам ТГ- и ДТ- анализов во всех изученных системах наибольшая потеря массы в ходе термоллиза происходит в одну стадию. Следствием термоллиза в узком температурном интервале является гомогенность получаемых оксидных продуктов. Так, в случае систем, содержащих оксиды 3 d-металлов без ZrO_2 , уже при 400-500 °С образуются сложные оксиды со структурой шпинели, проявляющие высокую каталитическую активность (образцы I, II, V, VII, VIII, см. таблицу). Термоллиз расплавов, содержащих $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, приводит к образованию твердых растворов на основе с- (t)- ZrO_2 для ряда 3d-металлов (образцы III, VI, IX-XIII). Среди серии образцов IX-

XIII наблюдается сложное взаимное влияние компонентов и отсутствует линейная зависимость каталитической активности от состава. В случае образцов **IX, X, XI** наблюдается неполное окисление метана (примесь CO несколько %). Каталитическая активность образцов в реакции окисления метана.

Образец	Состав образца			$T_{0C}^{50\%}$	$T_{0C}^{95\%}$
	Оксиды 3d-металлов ($v(M_1):v(M_2)$)	γ -Al ₂ O ₃ , вес. %	ZrO ₂ , мол. %		
I	CuO+Cr ₂ O ₃ (1:4)			360	460
II	CuO+Cr ₂ O ₃ (1:4)	50		395	435
III	CuO+Cr ₂ O ₃ (1:4)		80	450	475
IV	CuO+Cr ₂ O ₃ (1:4)		10	530	>600
V	Co ₃ O ₄ +Cr ₂ O ₃ (3:2)	50		370	400
VI	Co ₃ O ₄ +Cr ₂ O ₃ (3:2)		80	450	500
VII	MnO ₂ +CuO (3:2)			385	467
VIII	MnO ₂ +CuO+Co ₃ O ₄ (3:2:0.67)			336	350
IX	Cr ₂ O ₃		80	425	475
X	MnO ₂ +Cr ₂ O ₃ (1:3)		80	500	550
XI	MnO ₂ +Cr ₂ O ₃ (1:1)		80	520	>600
XII	MnO ₂ +Cr ₂ O ₃ (3:1)		80	450	550
XIII	MnO ₂		80	450	575

* температура 50 %-ного окисления метана до CO₂;

** температура 95 %-ного окисления метана до CO₂.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 01-03-33306-а.

Функциональные чередующиеся соолигомеры и сополимеры на основе монооксида углерода и различных мономеров

Белов Г. .

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
г. Черноголовка, Московская область, 142432, Россия*

История использования монооксида углерода (CO) в органическом синтезе началась в 30-х - 40-х годах с разработки крупных промышленных процессов гидроформилирования, карбонилирования, Фишера-Тропша на основе металлокомплексного катализа. Однако вовлечь CO в реакцию сополимеризации, приводящую к образованию с хорошим выходом высокомолекулярных соединений не удавалось до начала 80-х годов. В последнее десятилетие внимание исследователей в ведущих мировых научных центрах и фирмах, занимающихся разработкой новых

перспективных полимеров обращено на поиск и изучение катализаторов, способных сополимеризовать СО и различные мономеры (олефины, диены и др.) при этом образуются, как правило, строго чередующиеся сополимеры, представляющие новое поколение функциональных сополимеров, некоторые из них уже нашли свои области применения и промышленное производство их расширяется. Как известно СО - это доступный мономер, сырьевая база для его получения практически неограничена. В настоящее время разработаны промышленные процессы получения синтез-газа с высоким содержанием СО и последующим его выделением. присутствие СО в строгой последовательности за другим мономерным звеном в сополимерной цепи повышает способность полимера к фото- и биодеструкции, неограниченно расширяет возможности модификации сополимеров путем проведения реакций в полимерных цепях и получения новых олигомерных и полимерных продуктов с новым комплексом свойств, придает высокие адгезионные свойства этим полимерам и композициям на их основе. В докладе будут обсуждены особенности синтеза низко- и высокомолекулярных сополимеров монооксида углерода с олефинами или диенами, свойства и некоторые области применения образующихся сополимеров.