

**Синтез пирролов (XV–XXIX).** 1. Реакция энаминов с нитроолефинами (XV–XXIV, XXVI–XXIX). К раствору нитроолефина (VII–XI) (20 мм) в 20 мл спирта прибавляли порциями энамин (I–VI) (20 мм) и кипятили с обратным холодильником на водяной бане, пока реакционная смесь не окрасится в желтый цвет (XV – 2 ч, XXIX – 40 ч). Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ. По охлаждении из реакционной смеси выпадает осадок, который перекристаллизовывали из петролейного эфира. В случае соединений (XXII–XXIX) растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток хроматографировали на колонке с  $Al_2O_3$  (2-й степени активности по Брокману, нейтральный). Элюент-петролейный эфир : эфир 1:1. Растворитель отгоняли, в остатке соответствующий пиррол. Константы и выход продуктов представлены в табл. 1.

2. Гетероциклизация соединения XII 2,44 г (10 мм) этил-2-( $\alpha$ -аминоэтилиден)-4-метил-3-нитропентаноата растворяли в 20 мл 50%-ного спирта и в течение часа добавляли 4 г дитионита натрия, затем вносили 1 г карбоната натрия и кипятили в течение 4 ч. По окончании реакционную смесь подкисляли уксусной кислотой, экстрагировали эфиром (3x20 мл), высушивали сульфатом натрия, эфир отгоняли, остаток закристаллизовывали, после перекристаллизации из петролейного эфира получили 1,1 г (52%) 2-метил-4-изопропил-3-этоксикарбонилпиррола (XXV) с т.пл. 90°C. Проба смешения с пирролом, полученным по общей методике, депрессии температуры плавления не дает.

3. Реакция  $\beta$ -дикарбонильных соединений с нитроолефинами (XV–XVIII, XXV–XXVIII). По методике [4] смесь эквимольных количеств (10 мм) ацетоуксусного эфира (ацетилацетона) и соответствующего нитроолефина выдерживали с 3 мл 0,7 М раствора метилата натрия в метиловом спирте в течение часа при комнатной температуре, к суспензии добавляли 10 мл метилового спирта, пропускали аммиак до насыщения и оставляли при 0°C для кристаллизации. Выпавший осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из петролейного эфира. Результаты представлены в табл. 1.

4. Реакция дикарбонильных соединений с нитроолефинами (XV, XVII, XIX, XX, XXV, XXVIII, XXIX). По методике [5] к раствору 30 мм нитроолефина в 100 мл эфира вносили 0,1 г порошкообразного гидроксида калия и затем по каплям при перемешивании вносили 30 мл дикарбонильного соединения; реакцию проводили до перехода окраски реакционной смеси в желтый цвет, после чего добавляли 100 мл воды, эфирный слой отделяли, промывали водой. Эфир отгоняли, остаток смешивали с 20 мл воды, добавляли 1 мл концентрированной соляной кислоты, кипятили 30 мин и оставляли для кристаллизации на холоде. Выход и константы пирролов представлены в табл. 1.

1. Общая органическая химия. М., 1985. Т.8. С.332.

2. Собенина Л. И., Михайлова А. И., Трофимов Б. А. // Усп. химии. 1989. Т.58. №2. С.275.

3. Meyer H. Lieb. Ann. Chem. 1981. S.1534.

4. Gomes Sanchez A., Stifel B.M. Fernandes Fernandes R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1982. №2. P.441.

5. Boberg F., Gazzburg K.H., Gorlich R.J. et al. // Lieb. Ann. Chem. 1985. №2. S.239.

6. Grob C.A., Kamenisch R. // Helv. Chem. Acta. 1953. V.36. №2. P.4958.

7. Smith D., Taylor P. // Spectrochimica Acta. 1976. V.32A. P.1477.

8. Перекалин В. В. Непредельные нитросоединения. М., 1961. С.34.

9. Органикум. М., 1979. Т.2. С.58.

Поступила в редакцию 27.01.97.

УДК 678.742.23:62-492.2

Ю.И.МАТУСЕВИЧ, В.Ю.МАТУСЕВИЧ, Л.П.КРУЛЬ

## ДИСПЕРСНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В КАЧЕСТВЕ ТЕРМОКЛЕЕВОГО ПОКРЫТИЯ

The process of powdered polyethylene production by cryogenic technology has been investigated. The highest dispersity was achieved in the case of higher melt flow polyethylene. Use of this powder as a thermoplastic adhesive leads to a substantial reducing a temperature of interlining adhere to sewing fabrics and leather.

Измельченные полимерные материалы в виде порошков находят все большее применение в самых различных областях промышленного производства [1]. Их используют в качестве покрытий, присадок к смазочным и лакокрасоч-

ным материалам, промежуточных продуктов в процессе синтеза новых полимерных материалов, применяют при создании композиций с заданными свойствами, при решении вопроса наиболее рационального использования вторичных полимерных материалов.

Полимерные порошки также применяют при создании термоклеевых покрытий в технологии производства прокладочных материалов для швейной и обувной промышленности [2,3]. В предыдущих исследованиях [4,5] нами была установлена возможность применения термопластов отечественного производства в качестве исходного материала для таких покрытий. В частности, в производстве прокладочных материалов, применяемых при пошиве воротничков и манжет мужских сорочек, было предложено использовать термоклеевые порошки из полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и низкоплавкого полиэфира. При этом основное внимание уделялось применению ПЭНП наиболее распространенных марок 15803-020 и 16803-070 Новополоцкого ПО "Полимир". Было показано, что мелкодисперсный порошок из ПЭНП этих марок, обладающий относительно низкой текучестью в расплавленном состоянии, может в ряде случаев заменить импортный термоклеевой порошок "Шеттификс 1820". Для получения мелкодисперсных полимерных порошков была отработана и реализована в промышленном масштабе технология измельчения термопластичных полимеров, основанная на механическом диспергировании гранулированных термопластичных полимеров в среде жидкого азота с последующим воздушным классифицированием [5,6].

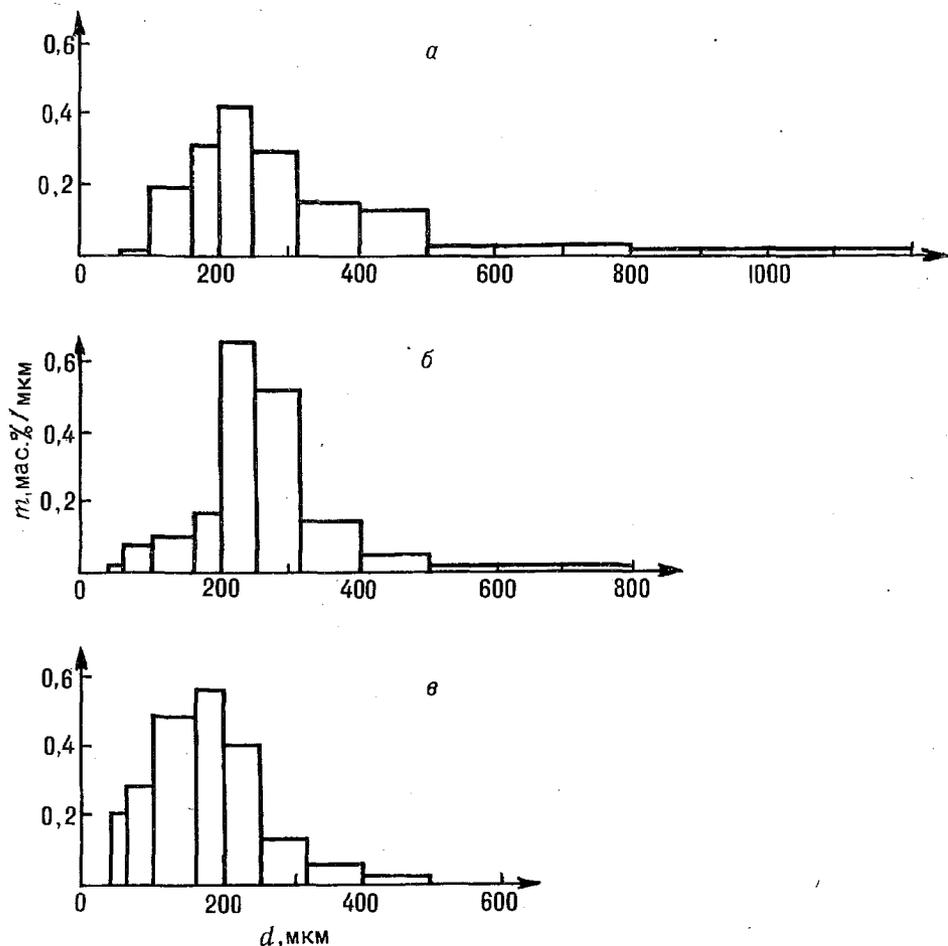
Основным недостатком указанных марок ПЭНП при получении из него термоклеевого порошка является низкий выход целевой фракции (0–250 мкм), используемой в производстве прокладочных материалов, составляющий соответственно 45 и 55 мас.% от массы всего порошка, получаемого при криогенном диспергировании полимера. При дальнейшем воздушном классифицировании выход целевой фракции снижается еще больше – до 25 и 35 мас.%. В результате себестоимость порошка оказывается высокой. Кроме того, ПЭНП марки 15803-020 не пригоден для использования в качестве термоклеевого покрытия для редких тканевых основ типа хлопчатобумажной (х/б) ткани арт. 215.

Цель данной статьи – разработка путей увеличения выхода термоклеевого порошка из ПЭНП при криогенном диспергировании и классифицировании, а также достижение универсальности его применения при выпуске прокладочных тканей для швейного и обувного производства. Следует отметить, что полиэтилен в качестве термоклеевого покрытия для прокладочных материалов при пошиве обуви до настоящего времени не применялся.

В работе [4] было высказано предположение, что при криогенном дроблении термопластов, обладающих низким межмолекулярным взаимодействием и соответственно высокой текучестью в расплавленном состоянии, можно достичь достаточно высокой дисперсности образующегося порошка. Основным отличием ПЭНП разных марок является различие в вязкости полимера в расплавленном состоянии, характеризующейся показателем текучести расплава (ПТР). Можно допустить, что при криогенном помоле ПЭНП с более высокими ПТР, чем у ПЭНП марок 15803-020 и 16803-070 (ПТР последних, согласно ГОСТ 16337-77, соответственно 2,0 и 7,0 г/10 мин), также будет достигнута более высокая дисперсность. В связи с этим нами для дальнейших исследований, направленных на повышение выхода целевой высокодисперсной фракции ПЭНП при криогенном дроблении, был выбран ПЭНП марки 12003-200, имеющий ПТР, равный, согласно ГОСТ 16337-77, 20,0 г/10 мин. Более высокая текучесть ПЭНП этой марки по сравнению с ПЭНП предыдущих двух марок вызвана достаточно высоким содержанием в нем низкомолекулярных фракций, а также высокой разветвленностью его макромолекул. Это хорошо коррелирует с более низкой температурой, соответствующей максимуму пика плавления этого полимера (103,2°C), полученного на дифференциальном сканирующем калориметре "Mettler TA 3000 System" в среде газообразного азота при скорости подъема температуры 5 гр./мин. Температура, соответствующая максимумам пиков плавления ПЭНП марок 15803-020 и 16803-070, составляет соответственно 106,4 и 106,6°C.

Дробление гранулированного ПЭНП марки 12003-200 осуществляли на промышленном криогенном дезинтеграторе "Дези 15" в тех же условиях и режимах,

что и дробление ПЭНП марок 15803-020 и 16803-070 на производственных площадях ПКФ "Хитон". Дисперсность полученных полиэтиленовых порошков оценивали с помощью вибрационной ситовой установки СИТАН ПК2, укомплектованной набором сит с размером ячейки от 40 до 800 мкм, путем взвешивания порошка, остающегося в каждом из сит после просеивания. По результатам взвешивания для каждого сита рассчитывался параметр  $m$ , равный усредненному (по данному ситу) количеству порошка полимера в процентах (от всей его массы), приходящемуся на 1 мкм диапазона, выделяемого ситом. Зависимость параметра  $m$  от размера частиц во всей массе полученного порошка может характеризовать массовое распределение частиц порошкообразного материала по размерам. Такие зависимости для порошков, полученных из ПЭНП марок 15803-020, 16803-070 и 12003-200, приведены на рисунке.



Распределение частиц по размерам на основании результатов ситового анализа порошка из ПЭНП марок 15803-020 (*a*), 16803-070 (*б*) и 12003-200 (*в*), полученного дроблением на дезинтеграторной установке "Деши 15".

Массовое распределение частиц по размерам в порошках всех марок имеет экстремальный вид. Порошок из ПЭНП марки 16803-070 имеет наиболее крутые левую и правую части распределения. Максимум распределения у порошка из ПЭНП марок 15803-020, 16803-070 расположен в интервале 200–250 мкм, у порошка из ПЭНП марки 12003-200 – в интервале 160–200 мкм. Мелкие частицы размером менее 100 мкм присутствуют во всех трех порошках. Наибольшее их количество, равно как и частиц с размером от 100 мкм до максимума распределения, отмечено в порошке из ПЭНП марки 12003-200. В результате количество целевой фракции 0–250 мкм, обычно используемой в технологии нанесения термоклеевых порошков на прокладочные основы, в порошке из ПЭНП этой марки сразу же после дробления составляет около 85 мас. %, в то

время, как у порошка из ПЭНП марок 15803-020, 16803-070 эти величины равны соответственно 45 и 55 мас. %.

Верхний предел размера частиц целевой фракции порошков из ПЭНП последних двух марок приходится практически на максимум распределения. В случае выделения целевой фракции из этих порошков ситовым методом распределение будет иметь экспоненциальный вид. В результате в выделенной целевой фракции самые крупные по массе частицы будут составлять основную его часть. Это нежелательно при использовании технологии точечного нанесения полимерного порошка на прокладочную основу методом глубокой печати, применяемой в Беларуси при производстве термоклеевых прокладочных материалов.

В соответствии с этой технологией клеевые точки на прокладочной основе формируются гравировальным валом, имеющим на поверхности ячейки в виде полусфер строго определенного размера. Для выпуска прокладочных тканей, используемых при пошиве мужских сорочек, а также в обувной промышленности, обычно применяются гравировальные валы с диаметром ячейки 400 мкм и частотой ячеек 28 меш. Ячейки заполняются частицами порошка, которые при вращении вала переносятся на предварительно нагретую текстильную прокладочную основу, образуя точки, состоящие из мелкодисперсных полимерных частиц. При прохождении в дальнейшем тканевой основы через нагревательную камеру частицы порошка плавятся, образуя сплошную полимерную точку, имеющую форму близкую к полусферической. Чем мельче частицы и чем больше их попадает в ячейку на гравировальном вале, тем совершеннее форма нанесенной на прокладочную основу клеевой точки. В случае преобладания в полимерном порошке крупных частиц они заполняют ячейки неоднородно. В результате на поверхности прокладочной основы образуются различные по массе точки неправильной формы. Это ведет к неоднородности клеевого покрытия и, как следствие, к снижению качества термоклеевого прокладочного материала. Наличие в порошке в большом количестве частиц размером менее 100 мкм также нежелательно, так как это ухудшает технологичность процесса нанесения термоклеевого покрытия на прокладочную основу: мелкодисперсные частицы попадают в межточечные места на прокладочной основе, загрязняют воздушное пространство в рабочей зоне и вытяжное оборудование.

Исходя из сказанного, наиболее оптимальным распределением частиц по размерам в порошке, используемом в производстве прокладочных материалов по методу глубокой печати, является экстремальное распределение с максимумом примерно по середине интервала распределения. Учитывая это, при выделении целевой фракции (0–250 мкм) из порошка, полученного криогенным дроблением ПЭНП марок 15803-020 и 16803-070, приходится использовать воздушный метод, основанный на разделении частиц порошка по массе в струе воздуха, подаваемого в классифицирующем оборудовании вертикально вверх. В результате из всей массы порошка выделяется целевая фракция, распределение частиц в которой является экстремальным. Однако происходит это за счет перераспределения в нецелевую часть порошка наиболее крупных частиц, соответствующих целевой фракции. Вследствие этого ее выход, как уже отмечалось, существенно снижается.

В порошке, полученном криогенным дроблением ПЭНП марки 12003-200, максимум распределения частиц по размерам расположен ниже верхнего предела целевой фракции. В результате наиболее крупные частицы присутствуют в ней в значительно меньшем количестве, чем в порошках, полученных из ПЭНП двух других марок. Вследствие этого становится допустимым ситовое классифицирование порошка из ПЭНП марки 12003-200. Учитывая то, что ПЭНП марки 12003-200 сам по себе дробится более дисперсно, чем ПЭНП марок 15803-020 и 16803-070 (левая часть распределения более пологая), и то, что при ситовом классифицировании потери выделяемой целевой фракции (0–250 мкм) значительно ниже, конечный выход готового продукта достигает примерно 85 мас. % от массы всего порошка.

Вследствие малого количества частиц в порошке из ПЭНП марки 12003-200 сразу после криогенного дробления размером более 250 мкм, а также высокой его текучести, допустимо расширение верхнего предела целевой фракции порошка до 315 мкм без заметного ухудшения качества клеевого покрытия прокладочного материала, получаемого методом глубокой печати. В этом случае

количество целевого продукта, реально выделяемого из всей массы порошка, может достигать 85–90 мас.%. Это существенно снижает его стоимость, а также делает производство порошка малоотходным.

Нецелевой порошок, состоящий из частиц размером 300–500 мкм, не может быть повторно диспергирован криогенным способом из-за низкой эффективности процесса дробления полимера, состоящего из частиц такого размера. Более рациональный путь его использования – регранулирование с помощью экструдера, а затем повторное криогенное диспергирование.

Регулярное точечное нанесение термоклеевого порошка марки 12003-200 на тканевую прокладочную основу осуществляли методом глубокой печати в условиях Пинского завода искусственных кож на машине "Villars" при скорости протяжки ткани 15 м/мин. Клеевые точки на поверхности ткани формировали с помощью гравировального вала с частотой ячеек 28 меш, нагретого до 75°C. При выходе прокладочной ткани из машины точки на ней прикатывались. В качестве основы использовали хлопчатобумажную ткань арт. 258 производства Барановичского производственного хлопчатобумажного объединения близкую по плотности к тканям арт. 134 и 266 [4]. Величина наложения термоклеевого покрытия составляла 18–22 г/м<sup>2</sup>. Общее количество швейного термоклеевого прокладочного материала, полученного в партии, составляло 2,0 тыс.м<sup>2</sup>.

Испытание термоклеевого покрытия из ПЭНП марки 12003-200 проводили путем дублирования прокладочного материала с различными тканями верха сорочек, а также с тканями, использованными для пошива верхней одежды. Дублирование с сорочечными тканями проводили на Дзержинской швейной фабрике прессованием на установке проходного типа VH-600 фирмы "Kanne-giesser" при температуре 132–134°C, давлении 4,0 бар в течение 19 с. Следует отметить, что температура дублирования тканей в этом случае примерно на 30° ниже по сравнению с дублированием с помощью ПЭНП марок 15803-020 и 16803-070 [4]. Дублирование с тканями верхней одежды осуществляли в Отраслевой научно-исследовательской технологической лаборатории при Белорусском центре моды на прессе статического действия CS-313 при 145°C в течение 18 с.

Прочность сцепления  $\sigma_a$  прокладочного материала с сорочечными тканями и тканями верхней одежды определяли в соответствии с техническими условиями ТУ 17-21-235-78 и ТУ 17-21-335-90. При этом прочность сцепления с сорочечными тканями оценивали как до, так и после пятикратной стирки при 60°C в растворе моющего средства для хлопчатобумажных и смесовых тканей.

**Прочность сцепления ( $\sigma_a$ , кгс/см) прокладочного материала (х/б основа арт. 258 и термоклеевое точечное покрытие из ПЭНП марки 12003-200) с тканями для пошива сорочек и верхней одежды**

Состав ткани (образец)	До стирки	После стирки
Сорочечная		
Полиэфир 67%-х/б 33% (1)	0,33	0,35
Полиэфир 65%-х/б 35% (2)	0,28	0,28
Полиэфир 47%-х/б 53% (3)	0,22	0,29
Полиэфир 50%-лен 50% (4)	0,18	0,18
Полиэфир 65%-вискоза 35% (5)	0,42	0,42
Х/б 100% (6)	0,35	0,33
Для верхней одежды		
Пальтовая полушерстяная (7)	0,46	—
Костюмная чистошерстяная (8)	0,33	—
Костюмная полушерстяная (9)	0,35	—
Трикотажная (10)	0,19	—
Смесовая (11)	0,13	—

Из результатов испытаний сдублированных пакетов тканей (прокладочная ткань + ткань верха), представленных в таблице, следует, что прочность сцепления для разных тканей сорочечного ассортимента (за исключением ткани состава полиэфир-лен) оказывается выше минимального значения 0,2 кгс/см, установленного техническими условиями на прокладочный материал. При этом

для тканей полиэфир-х/б наблюдается тенденция увеличения прочности сцепления с увеличением содержания в них полиэфира.

После пятикратной стирки сдублированных сорочечных пакетов  $\sigma_a$  практически не снижается, а в ряде случаев (образцы 1,3) даже увеличивается. Отмеченное увеличение может быть вызвано, как указывалось в работах [4,7], усадкой нитей тканей в сдублированном пакете и увеличением в результате этого зацепления в них клеевого вещества.

Экспериментальное дублирование термоклеевого прокладочного материала, включающего тканевую основу арт. 258 и ПЭНП марки 12003-200, с тканями верхней одежды показывает, что для пальтовой и костюмных тканей клеевое покрытие обеспечивает прочность сцепления выше предела нормы 0,3 кг/см, требуемого техническими условиями. При дублировании же с трикотажной и смесовой тканями  $\sigma_a$  значительно ниже нормы. Отмеченный положительный результат указывает на принципиальную возможность применения ПЭНП марки 12003-200 в качестве термоклеевого покрытия для прокладочных тканей, используемых для дублирования с тканями верхней одежды. Окончательные выводы по этому вопросу могут быть сделаны после испытаний ПЭНП этой марки в качестве термоклеевого покрытия для дублирования прокладочных материалов с более широким ассортиментом тканей верхней одежды, а также после испытаний клеевых соединений на стойкость к химической чистке.

Наряду с применением в швейной промышленности термоклеевые порошки из ПЭНП предложено использовать для получения прокладочных материалов в обувной промышленности. Например, прокладочные материалы с точечным клеевым покрытием из ПЭНП испытывались на Минском ПОО "Луч" в качестве межподкладки в технологии производства ряда моделей обуви мужского и женского ассортимента. Межподкладка, склеенная с кожаными элементами обуви в процессе дублирования, способствует сохранению формы изделий при длительной носке.

Дублирование межподкладки с обувной кожей осуществлялось на термопрессах статического (ДВ-О и ГП-2,5) и проходного ("Бима") действия при температурах 100–160°C. Использовались термоклеевые прокладочные материалы на тканевой основе из 100%-го хлопка с точечным покрытием, полученным из порошков ПЭНП марок 15803-020, 16803-070, 12003-200. В качестве тканевой основы для прокладочных материалов применена бязь арт. 7322, 4786, 4744, а также другие основы, близкие по составу и структуре к указанным. Частота прикатанных точек составляла 28 меш. Использованные прокладочные материалы соответствовали ТУ РБ-00300417 и ТУ РСФСР 0300142.41-90.

Технологическое апробирование всех поступивших на производство прокладочных материалов (45 тыс.м<sup>2</sup>) показало, что оптимальное количество клеевого покрытия на них, обеспечивающее соответствующую требованиям технических условий склейку (не ниже 0,4 кг/см), составляет 42–45 г/м<sup>2</sup>. Кроме того, установлено, что оптимальные условия дублирования, т.е. температура и продолжительность этого процесса, зависят от марки полиэтилена и особенностей используемого прессового оборудования. Так, температура дублирования на прессах ДВ-О и "Бима" для клеевого покрытия из ПЭНП марки 15803-020 составляет соответственно 170 и 185°C, а продолжительность дублирования 6–7 с. Для покрытия из ПЭНП марки 16803-070 эти параметры составляют 130–140°C, 4–6 с для первого пресса и 180–190°C, 9–10 с – для второго. В случае применения в качестве клеевого покрытия ПЭНП марки 12003-200, наиболее текучего в расплавленном состоянии, температура и время качественного дублирования на прессе ДВ-О составляют 100–125°C и 9–10 с, а на прессе "Бима" соответственно 130–145°C и 6–8 с. При использовании ПЭНП этой марки оказывается возможным дублирование на прессе ГП-2,5. Температура дублирования в этом случае 110–130°C, а время – до 15 с.

Применение прокладочных материалов с клеевым покрытием из ПЭНП марки 12003-200 в обувном производстве более предпочтительно, чем из ПЭНП других марок, так как дает возможность дублировать межподкладочные материалы с кожей при наиболее низких температурах. При этом достигается такая же формоустойчивость и жесткость готовой обуви, как и в случае использования межподкладки с покрытием из импортного полиамидного клеевого материала "Грилтекс".

Таким образом, мелкодисперсный порошок, полученный криогенным диспергированием гранулированного ПЭНП марки 12003-200 с последующим ситовым классифицированием, может применяться для получения термоклеевых точечных покрытий на прокладочных материалах швейного и обувного назначения. Температура дублирования таких материалов с тканями верха сорочечного ассортимента, а также с обувной кожей примерно на 30° ниже, чем при дублировании прокладочных материалов, имеющих клеевое покрытие из ПЭНП других марок (с меньшей текучестью), что экономически более выгодно, а также способствует сохранению качества швейных тканей верха и кожматериала. Еще одним преимуществом ПЭНП марки 12003-200 перед ПЭНП других марок является значительно более высокий выход целевой фракции порошка, получаемого при криогенном диспергировании и последующем классифицировании в промышленных условиях, достигающий 85-90 мас.% и снижающий тем самым стоимость конечного продукта, используемого в дальнейшем в качестве термоклеевого порошка.

1. Вильниц С.А. // Химия и технология высокомолекулярных соединений / Под ред. С.И.Коппель. М., 1978. С. 290.

2. Кокеткин П.П. Механические и физико-химические способы соединения деталей швейных изделий. М., 1983.

3. Физико-химические методы в технологии изготовления одежды / Под ред. С.А.Беляевой, Г.Л.Кирьянова. М., 1989.

4. Матусевич Ю.И., Круль Л.П. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1994. №3. С.22.

5. Они же. // Журн. прикладной химии. 1993. Т.66. Вып.14. С.2583.

6. Кипнис Б.М. // Дезинтергаторная технология. Таллинн, 1990. Т.1. С.101.

7. Гудков М.Ю., Барамбойм Н.К., Золина Л.И. // Физико-химические методы в технологии изготовления одежды / Под ред. С.А.Беляевой, Г.Л.Кирьянова. М., 1989. С.31.

Поступила в редакцию 06.11.96.

УДК 546.145.2

Г.П.ШЕВЧЕНКО, В.В.СВИРИДОВ, Ю.А.ФЕДУТИК, А.С.СУША

## ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА И ИХ СПЛАВОВ КОМПЛЕКСАМИ Ti(III)

The process of iron subgroup metals and alloys electroless deposition has been studied in inert atmosphere. It was shown to occur anomalous codeposition. Molar ratio Co(Fe):Ni in the powders formed was higher than in the deposition solution.

В качестве восстановителей в процессах химического осаждения металлов наибольшее применение получили борогидрид, гипофосфит и их производные [1,2]. В то же время значительный интерес представляет исследование этих процессов при использовании редокс-пар металлов переменной валентности. К их преимуществам относится получение продуктов в виде чистых порошков, не содержащих примеси бора и фосфора (как при использовании борогидрида или гипофосфита), и способность регулирования восстановительных свойств путем комплексообразования [1,3].

Нами установлена возможность восстановления комплексами Ti(III) в присутствии ряда лигандов металлов подгруппы железа [4], исследованы условия протекания реакции и свойства формирующихся порошков металлов [4-7]. Осаждение проводили в воздушной атмосфере, в которой возможно окисление как восстановителя, так и восстанавливаемых ионов Co(II) и Fe(II), что должно оказывать влияние на кинетику реакции и состав формирующихся порошков.

В статье приведены результаты исследования особенностей восстановления металлов подгруппы железа комплексами Ti(III) в инертной атмосфере, а также процессов соосаждения сплавов Ni-Co и Ni-Fe при использовании данного восстановителя.

### Материал и методика

Для восстановления ионов Ni(II), Co(II) и Fe(II) редокс-парой Ti(III)/Ti(IV) использовали растворы, содержащие 0,025 моль/л соли восстанавливаемого металла (в случае соосаждения - с общей концентрацией солей Me(II) = 0,05 моль/л). Концентрация TiCl<sub>3</sub> соответствовала стехиометрии реакции. Концентрации лигандов отвечали следующим соотношениям: Fe(II) : Citr = 1:0,5; Ti(III) : Citr = 1:1; Me(II) : NH<sub>3</sub> = 1:20; pH = 8,0. В работе использовали реактивы