

Как видно, коллоидно-химическая модификация олигомерного электролита водонерастворимым олигомером обеспечивает значительный рост защитных свойств покрытий, причем наибольший эффект достигается при использовании 20—30 % олигомера-модификатора в составе композиции.

Значительный интерес представляет использование в качестве солюбилизата отвердителей, пластификаторов, термо- и свето-стабилизаторов. Путем коллоидно-химической модификации водорастворимого алкидно-эпоксидного лака ВЭП-0179 эпоксикремнийорганическим лаком КО-945 с солюбилизирующим отвердителем — триэтиламино разработана водоразбавляемая электрофорезная коррозионностойкая эмаль В-ЭФ-КТ (ТУ 6-10-900-15-80) [7, 8].

Таким образом, показано, что коллоидно-химическая модификация алкидно-эпоксидного олигомерного электролита кремнийорганическим олигомером изменяет кинетику электроосаждения пленкообразователя и позволяет получать бездефектные покрытия с высокими защитными свойствами.

Список литературы

- [1] *Коллоидные поверхностно-активные вещества* / Под ред. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамури, Т. Исемура. М.: Мир, 1966. 319 с. — [2] *Шагинян А. А., Айвазян О. М., Варданян Д. А.* // Коллоид. журн. 1976. Т. 38, № 5. С. 000. — [3] *Королев Ф. А.* Теоретическая оптика. М.: Высшая школа, 1966. 555 с. — [4] *Шифрин К. С., Перельман А. Я., Волгин В. П.* // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47, вып. 6. С. 1159—1165. — [5] *Дейнега Ю. Ф., Власюк Н. В., Большак Ю. В.* // Новое в лакокрасочных покрытиях. Пенза, 1984. С. 21—23. — [6] *Тертых Л. И., Большак Ю. В., Власюк Н. В., Дейнега Ю. Ф.* // ЖПХ. 1983. Т. 56, № 3. С. 715—718. — [7] *Большак Ю. В., Тертых Л. И., Власюк Н. В., Дейнега Ю. Ф.* // Лакокрасочные материалы и их применение. 1983. № 4. С. 51—52. — [8] *Большак Ю. В., Дейнега Ю. Ф., Власюк Н. В., Тертых Л. И.* // Лакокрасочные материалы и их применение. 1984. № 1. С. 11—12.

Институт коллоидной химии
и химии воды им. А. В. Думанского
АН УССР

Поступила в Редакцию
2 августа 1989 г.

УДК 547.258.11 : 541.112

© ЖПХ, № 8, 1990 г.

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И ЛЕТУЧЕСТЬ АЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОЛОВА

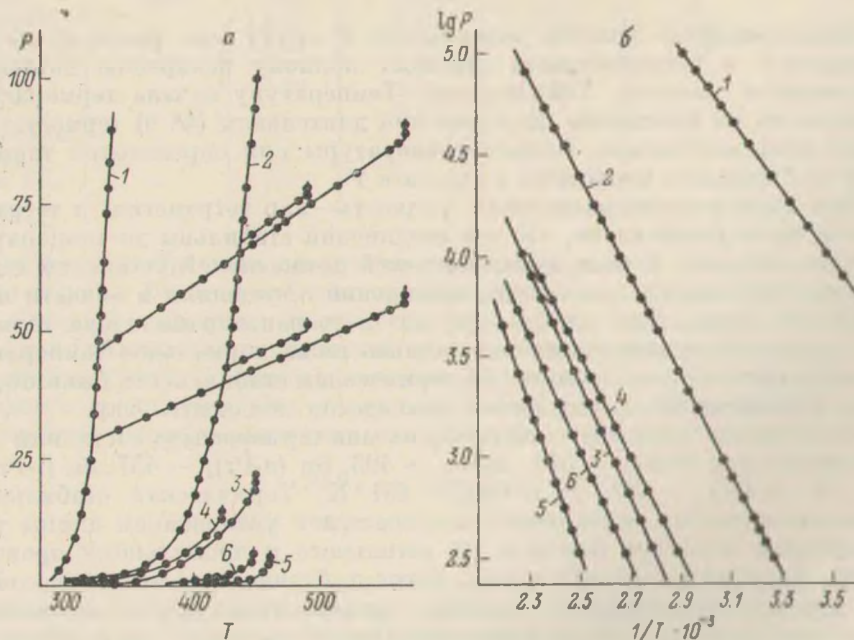
Б. И. Козыркин, Л. И. Ларионова, А. Е. Соколовский, А. К. Баев,
Ч. А. Голованов

Среди летучих органических соединений олова, используемых в процессах газофазного формирования оловосодержащих пленок, в последнее время наиболее широко применяются тетраалкильные производные олова [1, 2]. В частности, эти соединения находят применение в процессах газофазного выращивания эпитаксиальных структур типа $A^{IV}B^{VI}$, легирования эпитаксиальных структур типа $A^{III}B^{V}$ в процессе их выращивания, осаждения прозрачных в видимой области электропроводящих пленок оксида олова [3-6].

К достоинствам алкильных соединений олова в применении к процессам газофазного пиролиза следует отнести химическую инертность, отсутствие химически активных продуктов термораспада, приемлемые для многих подложечных материалов температуры разложения, достаточную летучесть, что позволяет проводить процессы осаждения пленок как при атмосферном, так и при небольшом избыточном давлении [6].

При выборе алкильного соединения олова из ряда его низших тетраалкильных производных для использования в реальном технологическом процессе следует учитывать, что с ростом длины углеводородных радикалов в молекулах SnAlk_4 снижается летучесть и термостабильность соединений [7, 8]. Надежные данные по летучести и термостабильности этих соединений необходимы при разработке технологии и оборудования для вышеуказанных целей.

В данной работе с использованием мембранного нуль-манометра проведены систематические исследования температурной зависимости давления насыщенных паров и условий термораспада тетраметил-, тетраэтил-, тетра-н.-пропил-, тетраизопропил-, тетрабутил- и тетраизобутилолова. Для исследований использовали образцы с содержанием основного вещества, по данным газожидкостной хроматографии, не менее 99.95 % по массе.



Зависимость давления паров P (кПа) от температуры T (К) (а) и зависимость $\lg P = f(1/T)$ (б) алкильных производных олова.

1 — тетраметил-, 2 — тетраэтил-, 3 — тетра-н.-пропил-, 4 — тетраизопропил-, 5 — тетра-н.-бутил-, 6 — тетраизобутилолово.

Соответствующие зависимости в координатах $P=f(T)$ приведены на рисунке, а. Процессу испарения соответствуют участки, на которых зависимость давления от температуры имеет экспоненциальный характер. На рисунке, б приведены зависимости давления от температуры в координатах $\lg P=f(10^{-3} T^{-1})$ в области температур, отвечающих процессу испарения. Их прямолинейный характер указывает на отсутствие в изученном температурном интервале каких-либо других физико-химических процессов, кроме испарения. Обработка полученных результатов методом наименьших квадратов дала следующие значения констант A и B уравнения $\lg P = -A/T + B$ (табл. 1), из которых были рассчитаны величины теплот и энтропий испарения.

Анализ результатов показывает, что полученная величина теплоты испарения для тетраэтилолова практически совпадает с приведенной в литературе [7]. Для тетраметил-, тетра н.-пропил- и тетра-н.-бутилолова величины теплот испарения несколько выше, чем полученные в литературе [7, 8]. Для тетраизопропил- и тетраизобутилолова термодинамические параметры процесса испарения получены впервые.

ТАБЛИЦА 1

Значения констант A и B и термодинамические параметры процесса испарения оловоорганических соединений

Соединение	A	B	ΔH_T° (кДж · моль ⁻¹)	ΔS_T° (Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹)
SnMe ₄	1707 ± 5	9.88 ± 0.08	32.6 ± 0.2	93.4 ± 0.8
SnEt ₄	2435 ± 10	10.35 ± 0.1	46.6 ± 0.6	102.4 ± 1.7
Sn (<i>n</i> -Pr) ₄	2870 ± 15	10.64 ± 0.12	55.0 ± 0.7	108.0 ± 2.2
Sn (<i>i</i> -Pr) ₄	2506 ± 15	9.77 ± 0.13	48.0 ± 0.7	91.3 ± 2.2
Sn (<i>n</i> -Bu) ₄	3542.2 ± 30	11.43 ± 0.06	67.8 ± 0.5	123.0 ± 1.2
Sn (<i>i</i> -Bu) ₄	2904 ± 36	10.31 ± 0.2	55.6 ± 1.1	101.7 ± 3.2

Прямолинейные участки зависимости $P-f(T)$ (см. рисунок, а) для тетраметил- и тетраэтилолова отвечают полному испарению навески и описываются законом Гей-Люссака. Температуру начала термораспада определяли по изменению давления при длительном (48 ч) термостатировании нуль-манометров. Подъем температуры при определении термической стабильности проводили с шагом в 1°.

При исследовании равновесия жидкость—пар тетраметил- и тетраэтилолова было установлено, что эти соединения стабильны до температуры кипения, поэтому исходя из особенностей применяемой установки термическую стабильность указанных соединений определяли в области не насыщенного пара. Для тетра-*n*-пропил- и тетраизопропилолова термическое разложение начиналось значительно ниже нормальной температуры кипения (рисунок, а), поэтому их термическая стабильность была определена одновременно с изучением равновесия жидкость—пар.

Полученные значения температур начала термораспада составили соответственно для SnMe₄ — 573, SnEt₄ — 493, Sn (*n*-Pr)₄ — 457, Sn (*i*-Pr)₄ — 441, Sn (*n*-Bu)₄ — 462, Sn (*i*-Bu)₄ — 451 К. Термическая стабильность оловоорганических соединений уменьшается с увеличением длины углеводородной цепи при переходе от метильного к пропильному производному. Термическая стабильность тетра-*n*-бутилолова несколько выше, чем у тетра-*n*-пропилолова. Влияние строения углеводородного радикала несколько меньше. Так, тетраизопропилолово начинает разлагаться при температуре на 16° меньше, чем тетра-*n*-пропилолово. В связи с тем что термическая стабильность соединений связана с механизмом их термического разложения, было проведено исследование термораспада и состава продуктов термораспада.

Термическое разложение было изучено статическим методом с мембранам нуль-манометром при следующих температурах (К) и исходных концентрациях (моль/л): SnMe₄ — 653, 0.006; SnEt₄ — 573, 0.004, Sn (*n*-Pr)₄ — 550, 0.005; Sn (*i*-Pr)₄ — 520, 0.005; Sn (*n*-Bu)₄ — 560, 0.005; Sn (*i*-Bu)₄ — 550, 0.004. При этом прирост давления составил (%) для SnMe₄ — 154, SnEt₄ — 168, Sn (*n*-Pr)₄ — 117, Sn (*i*-Pr)₄ — 211, Sn (*n*-Bu)₄ — 270, Sn (*i*-Bu)₄ — 302.

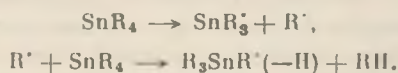
Во всех случаях исследования проводили до прекращения изменения давления в течение 1 сут, что указывало на окончание процесса термораспада.

Анализ состава продуктов термораспада осуществляли методом газожидкостной хроматографии по ранее описанной методике [9]. Полученные результаты приведены в табл. 2. При анализе продуктов термораспада тетраметилолова было установлено наличие в них исходного соединения. Таким образом, в статических условиях скорость термораспада тетраметилолова при высоких степенях разложения существенно тормозится продуктами термораспада. Аналогичное явление наблюдалось нами ранее при термораспаде диметилцинка [9].

ТАБЛИЦА 2
Состав продуктов термораспада
оловоорганических соединений

Соединение	SnMe ₄	SnEt ₄	Sn(n-Pr) ₄	Sn(i-Pr) ₄	Sn(n-Bu) ₄	Sn(i-Bu) ₄
CH ₄	93.8	4.66	3.36	0.5	4.52	6.26
C ₂ H ₆	4.45	64.13	4.45	0.82	18.36	0.81
C ₂ H ₄	0.6	6.06	—	—	—	—
C ₃ H ₈	0.58	3.84	66.48	64.21	7.45	3.02
C ₃ H ₆	0.37	3.5	14.79	17.34	—	1.38
i-C ₄ H ₁₀	0.11	—	0.29	0.19	—	46.22
i-C ₄ H ₈	—	—	—	—	—	42.31
n-C ₄ H ₁₀	0.07	9.96	1.02	2.4	62.38	—
Бутен-1	0.02	6.81	1.25	—	—	—
т.-Бутен-2	—	1.4	0.17	—	5.4	—
ц.-Бутен-2	—	0.93	0.14	—	1.89	—
i-C ₅ H ₁₂	—	0.3	0.25	0.39	—	—
n-C ₅ H ₁₂	—	1.63	2.44	1.27	—	—
C ₅ H ₁₀	—	—	8.19	—	—	—
2,3-Диметил- бутан	—	—	—	12.06	—	—
Бутан ΣC ₄	—	2.8	3.17	0.82	—	—

Состав газообразных продуктов термораспада всех соединений имеет много общего. Во всех случаях преобладают углеводороды с числом атомов углерода, кратным числу атомов углерода в исходном радикале. При этом наблюдается наибольший выход предельных углеводородов с числом атомов углерода, равным количеству углеродных атомов в радикалах исходного соединения. Это указывает на радикальный цепной механизм разложения оловоорганических соединений:



Выход продуктов рекомбинации радикалов во всех случаях значительно ниже, чем продуктов их превращения по реакции H-перехода. Это свидетельствует о том, что взаимодействие между радикалами не является основным путем обрыва цепи.

Состав продуктов термораспада н.- и изопропильных производных олова очень схож. Выходы продуктов рекомбинации радикалов: гексана в случае тетра-н.-пропилолова и 2,3-диметилбутана в случае тетраизопропилолова различаются незначительно. Выходы пропана и пропилена близки между собой. Это говорит о том, что термораспад оловоорганических соединений с первичными и вторичными радикалами протекает по одной схеме, что объясняет также близость температур начала термораспада тетра н.-пропил- и тетраизопропилолова. Напротив, для бутильных производных олова составы продуктов термораспада существенно различаются. При разложении тетра-н.-бутилолова выход бутиленов существенно ниже, чем бутана. Состав продуктов разложения тетраизобутилолова отличается от всех остальных изученных соединений близким выходом изобутана и изобутилена. Это указывает на протекание процесса по другой схеме и коррелирует с аномальным значением температуры начала термораспада Sn(i-Bu)₄.

В целом полученные в работе экспериментальные данные по испарению и термораспаду ряда низших тетраалкилов олова позволяют осуществлять выбор оптимального соединения для использования в процессах выращивания оловосодержащих пленок в зависимости от технологических задач и особенностей применяемой аппаратуры.

- [1] Пат. 3510982 ФРГ, МКИ C23 C 16/180f. Herstellung metallischen Strukturen auf Nichtleitern. — [2] Пат. 4652463 США, МКИ B05 D3/06. Process for depositing a conductive oxide layer. — [3] Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Жук Б. В. и др. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1981. С. 308—310. — [4] Пат. 6278814 Япония, МКИ H01 L21/205. Метод выращивания из газовой фазы. — [5] Бараненков И. В., Голованов Н. А., Козыркин Б. И., Ларионова Л. П., Петров В. Н. // МОХ. 1988. Т. 1. № 3. С. 641—644. — [6] Голованов Н. А., Петров В. Н., Барышников И. В. и др. Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по применению металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Горький. 1987. С. 113. — [7] Девятых Г. Г., Циновой Ю. И., Панасенко А. Г., Умиллин В. А. // ЖФХ. 1969. Т. 43, № 11. С. 2978—2979. — [8] Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1977. С. 239—241. — [9] Соколовский А. Е., Басев А. К. // ЖОХ. 1984. Т. 54. № 11. С. 2669—2666.

Поступила в Редакцию
2 августа 1989 г.

УДК 661.961.9

© ЖПХ, № 8, 1990 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ СИЛОКСЕНА

Р. В. Чернов*

Среди нетрадиционных методов выделения водорода получение его из силиксена представляется сравнительно новым и перспективным направлением газовой энергетики [1]. Ранее было показано, что продукт, полученный реакцией металлургического силикокальция (СК-17 или СК-30) с крепким раствором HCl состоит в основном из силиксена (SC) — $\text{Si}_6\text{H}_6\text{O}_3$, который весьма активно взаимодействует даже при обычных условиях с разбавленными щелочными растворами с выделением водорода. Свежеприготовленный золотистого цвета порошок SC реагирует весьма бурно и намного активнее не только в сравнении с кремнием (близкой дисперсности), но и в сравнении со многими другими металлами. Причины высокой активности SC будут рассмотрены ниже.

Силоксен, полученный из технического сплава, всегда содержит примеси ряда металлов и оксидных форм (SiC , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$, FeSi_2 , MP_x и др.), которые мы относим к балластовым веществам, поскольку в наших исследованиях они оставались достаточно устойчивыми как к действию разбавленных кислот, так и щелочей [1, 2]. Общее их содержание, по данным аналитических определений, составляло 8—10 мас% и эти величины учитывались нами в расчетах.

В настоящей работе рассмотрены условия выделения SC из технических сплавов, его реакция с растворами слабых щелочей, а также высказаны предположения относительно его структуры и возможные области практического применения.

Общий процесс получения газа определяется следующей схемой: дробленый силикокальций (куски 30—50 мм) обрабатывают на холоде 27—30 %-ной HCl, отделяют хлопьевидный SC, промывают обильным количеством воды, высушивают и затем подвергают взаимодействию со щелочью. Химический состав сплавов приведен в табл. 1. Фазовый состав оценивали по данным диаграмм плавкости Si—Ca, Si—Fe с учетом дополнений по данным работы [2]. Согласно работам [3—6], реакция силикокальция с кислотой идет по уравнению

* В работе принимала участие Е. Г. Иванова.