



SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY
WESTERN SCIENTIFIC CENTER OF THE NATIONAL ACADEMY OF
SCIENCES OF UKRAINE AND MINISTRY OF EDUCATION AND
SCIENCE OF UKRAINE

PROCEEDINGS

of the SHEVCHENKO
SCIENTIFIC SOCIETY

Volume XL

Lviv-2014

НАУКОВЕ ТОВАРИСТВО ім. ШЕВЧЕНКА
ЗАХІДНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР НАН УКРАЇНИ
ТА МОН УКРАЇНИ

ПРАЦІ
НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА
ім. ШЕВЧЕНКА

Том XL

Львів-2014

ПРАЦІ НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА ім. ШЕВЧЕНКА
PROCEEDINGS OF THE SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY

*Printed by the decision of the Publishing Board of the Shevchenko Scientific Society in
Lviv and executive committee of the Western Scientific Center of the NAS of Ukraine and
MES of Ukraine*

CHIEF EDITOR:

Roman KUSHNIR corresponding member of the NAS of Ukraine, profesor,
the Head of the Shevchenko scientific society

ASSOCIATE EDITORS:

Roman GLADYSHEVSKII corresponding member of the NAS of Ukraine, profesor
Rostyslav STOIKA corresponding member of the NAS of Ukraine, profesor

EDITORIAL BOARD:

prof. Borys BILYNSKYI
prof. Mykhaylo GONCHAR
prof. Yaroslav DOVHYI
prof. Ihor ZAVALIY
prof. Oksana ZAYACHKIVSKA
corr. member of the NAMSU, prof. Borys
ZIMENKOVSKY
prof. Oleksandr KITSERIA
dr. Myroslava KOVBUZ
dr. Mykola KOZLOVSKY
prof. Bogdan KOTUR
prof. Maxim LUTSYK
prof. Oleksandr LUTSYK
prof. Lesya MATESHUK-VACEBA

dr. Galyna MIDYANA
acad. of the NASU, prof. Ihor MRYGLOD
prof. Bogdan NOVOSYADLYI
prof. Mykola OBUSHAK
prof. Yosyp OPEIDA
prof. Roman PLYATSKO
prof. Myroslava SOROKA
corr. member of the NASU, prof. Ihor
STASYUK
prof. Lidiya TASENKEVICH
prof. Platon TRETYAK
prof. Yuriy CHERNOBAY
dr. Yuriy YAREMKO
prof. Yosyp YATCHYSHYN

*Address: Shevchenko Scientific Society
Generala Chuprynky Str. 21,
79013, Lviv, Ukraine,
e-mail: ntshoffice@gmail.com*

ISSN 1563-3950

© Shevchenko scientific society, 2014

ББК 26
П 70
УДК 551

ПРАЦІ НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА ім. ШЕВЧЕНКА
PROCEEDINGS OF THE SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY

Друкується за ухвалою Видавничої ради Наукового товариства ім. Шевченка у Львові та виконкому Західного наукового центру НАН України і МОН України

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР:

Роман КУШНІР чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., професор,
Голова Наукового товариства ім. Шевченка

ЗАСТУПНИКИ ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА:

Роман ГЛАДИШЕВСЬКИЙ чл.-кор. НАН України, д.х.н., професор
Ростислав СТОЙКА чл.-кор. НАН України, д.б.н., професор

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Борис БІЛИНСЬКИЙ д.м.н., професор
Михайло ГОНЧАР д.б.н., професор
Ярослав ДОВГИЙ д.ф.-м.н., професор
Ігор ЗАВАЛІЙ д.х.н., ст.н.сп.
Оксана ЗАЯЧКІВСЬКА д.м.н.,
професор
Борис ЗІМЕНКОВСЬКИЙ чл.-кор.
НАМН України, д.фарм.н., професор
Олександр КІЦЕРА д.м.н., професор
Мирослава КОВБУЗ к.х.н., доцент
Микола КОЗЛОВСЬКИЙ д.б.н.,
ст.н.сп.
Богдан КОТУР д.х.н., професор
Максим ЛУЦИК д.б.н., професор
Олександр ЛУЦИК д.м.н., професор
Леся МАТЕШУК-ВАЦЕБА д.м.н.,
професор

Галина МІДЯНА к.х.н., ст.н.сп.
Ігор МРИГЛОД академік НАН
України, д.ф.-м.н., професор
Богдан НОВОСЯДЛИЙ д.ф.-м.н.,
професор
Микола ОБУШАК д.х.н., професор
Йосип ОПЕЙДА д.х.н., професор
Роман ПЛЯЦКО д.ф.-м.н.
Мирослава СОРОКА д.б.н., доцент
Ігор СТАСЮК чл.-кор. НАН України,
д.ф.-м.н., професор
Лідія ТАСЕНКЕВИЧ д.б.н., професор
Платон ТРЕТЯК д.б.н., професор
Юрій ЧЕРНОБАЙ д.б.н., професор
Юрій ЯРЕМКО к.ф.-м.н.
Йосип ЯТЧИШИН д.х.н., професор

*Адреса: Наукове товариство ім. Шевченка,
вул. Генерала Чупринки, 21
79013 м. Львів Україна
e-posta: ntshoffice@gmail.com*

ISSN 1563-3950

© Наукове товариство ім. Шевченка, 2014

XIMICHNI NAUKI

УДК 541.64+541.128.7

Віктор ЗАКОРДОНСЬКИЙ, Олена АКСІМЕНТЬЄВА, Андрій КРУПАК

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ СИНТЕЗУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНО-ПОЛІАНІЛІНОВИХ КОМПОЗИТІВ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: vzakordonskiy@ukr.net*

Вивчено механізм формування та фізико-хімічні властивості епоксидно-поліанілінових композитів, одержаних з використанням як отвердника поліаніліну, легованого тетрафторборатною кислотою PAni-BF₃. Проаналізовано чинники, які визначають механізм отвердіння та властивості композитів. Показано, що поєднання в комплексі PAni-BF₃ властивостей отвердника та електропровідного компонента дає змогу суттєво спростити процес одержання електропровідного епоксидного полімеру. За порівняно невисокого вмісту PAni-BF₃ (10–15 % мас.) синтезовані полімер-полімерні композити характеризуються електропровідністю на рівні 10⁻⁶–10⁻⁴ См/см. Вивчено вплив PAni-BF₃ та ступеня його легування на термічну стійкість та термомеханічні властивості епоксидно-поліанілінових композитів.

Ключові слова: поліанілін, ЕД-20, HBF₄, PAni-BF₃, епоксидно-поліаніліновий композит, отвердник, електропровідність, термічна стійкість, термомеханічні властивості.

1. ВСТУП

Сучасні тенденції науково-технічного розвитку стимулюють пошук і створення матеріалів, які би поєднували високу технологічність (process ability) з широким набором функціональних можливостей [1–2]. Одним із шляхів розв'язання цієї проблеми є широке використання гібридних матеріалів на основі композицій синтетичних полімерів з іншими компонентами органічної та мінеральної природи. Яскравим прикладом перспективності такого підходу є відкриття та використання полімерів з власною провідністю (intrinsically conducting polymers, ICPs) – так званих електропровідних полімерів. Володіючи унікальним комплексом фізичних і хімічних властивостей, ці матеріали широко застосовуються у різноманітних сферах науки та техніки [3–5]. Серед електропровідних полімерів перспективними є полімери, молекулярна структура яких містить систему спряжених π-зв'язків, що обумовлює делокалізацію електричного заряду вздовж полімерного ланцюга та створює умови для формування в об'ємі полімеру електропровідних ланцюжків [6, 7]. До таких полімерів належать поліацетилен, поліанілін, поліпірол, політіофен, поліпарафенілен, поліпарафенілен вінілен та деякі інші. Електропровідність ICPs має металічний характер, тому їх часто називають синтетичними металами.

Особливо перспективним з погляду комплексу фізико-хімічних властивостей і практичного застосування є поліанілін (PAni) і його похідні [8–10]. Простота синтезу, низька вартість, досить висока електропровідність і екологічна стабільність, роблять цей полімер перспективним для практичного використання в електронних пристроях,

сенсорах, антикорозійних покриттях, захисту від електромагнітного випромінювання, вторинних джерел струму, накопичувачів інформації тощо

Поліанілін, як і інші ICPs-полімери, легко піддається хімічному легуванню (допуванню), що відкриває широкі можливості для його функціоналізації [3]. Особливо значний теоретичний і практичний інтерес представляє Н-легування (протонування) поліаніліну, що дає змогу різко підвищити електропровідність полімеру. Серед форм поліаніліну найбільш електропровідною є Н-легована форма – емеральдинова сіль. Як легуючі компоненти поліаніліну зазвичай використовують сильні неорганічні та органічні кислоти [3, 5, 6, 8, 10].

Перспективним напрямом використання поліаніліну є одержання композицій на основі непровідного полімеру як матриці з диспергованим у ній ICPs-полімером. Як полімерні матриці використовують широку гамму термопластичних та термо-реактивних полімерів [12–15]. Актуальним в цьому плані є отримання композитів на основі поліаніліну та епоксидних полімерів [16]. Епоксидні полімери є одним із найбільш ефективних класів конструкційних матеріалів органічної природи [17–19]. Вперше композит на основі епоксидної смоли та поліаніліну був одержаний Kathirgamanathan'ом [20] шляхом механічного змішування допованого толуолсульфоновою кислотою PAni з епоксидним олігомером та подальшим отвердненням суміші тетрагідрофталеvim ангідридом.

Запропоновано низку препаративних методів, які дають змогу отримати композит у вигляді ICPs-полімеру, диспергованого у матриці епоксидного полімеру. Найчастіше використовують метод прямого диспергування готового порошкоподібного ICPs в епоксидній матриці [5, 6, 21–23]. Ефективним у цьому випадку є диспергування порошкоподібного ICPs в органічному розчиннику за допомогою ультразвуку та змішування отриманої дисперсії з епоксидним олігомером [25–30]. Перспективним є синтез ICPs *in situ* в середовищі епоксидного олігомеру з наступним отвердненням олігомерної композиції [24, 31–34]. Цей метод дає змогу забезпечити вищу, порівняно з методами механічного змішування, сумісність PAni з епоксидним полімером та більш рівномірний розподіл частинок в матриці.

Полімерні композити на основі поліаніліну та епоксидного полімеру демонструють комплекс унікальних властивостей, що робить їх перспективними та конкурентноздатними матеріалами в окремих сферах прикладного застосування, зокрема при виготовленні прозорих антистатичних покриттів [5, 35–36], електропровідних адгезивів, елементів електронних пристроїв [13–15, 20, 24], матеріалів для захисту від електромагнітних полів [31, 29, 37–39] тощо. Як один з перспективних напрямків використання ICPs- та ICPs/полімерних композитів на сьогодні розглядається антикорозійний захист металічних поверхонь [16, 26, 30, 34, 40–43].

Практичне використання поліаніліну та композитів на його основі пов'язано передусім з електропровідним характером цих матеріалів. Електропровідність епоксидно-поліанілінових (ЕРО/PAni) – композитів залежить від низки молекулярно-структурних і технологічних чинників. Визначальними з них є власна електропровідність PAni [8, 10], спосіб введення електропровідного компонента в епоксидну матрицю та характер розподілу його частинок [13, 24, 28, 44–45], розмір і форма частинок поліаніліну [27, 38–39, 44–50]. Критичним параметром, який визначає електричні властивості композиту, є природа отвердника епоксидної смоли. Використання аліфатичних амінів, які широко використовують як низькотемпературні отвердники епоксидних смол, є небажане, оскільки використання їх провокує

процес депротонізації поліаніліну і спричинює пониження електропровідності композита [14, 21, 24].

Уникнути процесу депротонізації РАпі можна у випадку використання отвердників кислотної природи. Типовими кислотними отвердниками епоксидних смол є ангідриди дикарбонових кислот. Найчастіше використовують ангідриди тетра- та гексагідрофталевої кислот [20, 22, 29, 31]. Взаємодія ангідриду карбонової кислоти з епоксидною групою відбувається лише за підвищених температур. Тому процес зшивання епоксидних смол з участю ангідридів проводиться зазвичай у присутності прискоювачів (каталізаторів), в якості яких використовуються речовини з протонодонорними властивостями – спирти, феноли, карбонові кислоти [51, 52], та найбільш поширеним є використання третинних амінів [53].

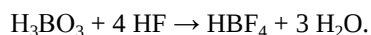
В ряді публікацій повідомляється про використання як отвердника епоксидно-поліанілінових композицій кислот Льюїса у вигляді каталітичного комплексу BF_3 з амінами [21, 23, 25, 27–29, 44]. BF_3 – комплекс належить до отвердників кислотного типу. Однак, на відміну від ангідридів дикарбонових кислот, при дії яких отвердження епоксидного олігомеру розглядають як поліконденсаційний процес, формування епоксиполімерної сітки під дією BF_3 -комплексу відбувається за механізмом реакції полімеризації катіонного типу [19]. BF_3 -комплекс характеризується відносно високою активністю і в окремих випадках за його допомогою було отримано композити з достатньо високим рівнем провідності та відмінними фізико-механічними властивостями [21, 27].

Метою цієї роботи є синтез і вивчення властивостей епоксидно-поліанілінового композиту, одержаного з використанням в якості отвердника епоксидного олігомера поліаніліну, легovanого тетрафторборатною кислотою. При виборі типу отвердника ми виходили з того, що включення в структуру поліанілінового ланцюга BF_4 -фрагментів дасть змогу отримати продукт, який поєднуватиме властивості ефективного отвердника та електропровідного полімерного наповнювача епоксидної матриці. Проведені нами дослідження підтвердили правомірність такого підходу [54, 55].

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Вихідні речовини та матеріали

Епоксидна смола ЕД-20, продукт поліконденсації епіхлоргідрину та дифенілолпропану. Вміст епоксидних груп – 21,4 %, гідроксильних груп – 1,5 %, М. м. – 380–420 г/моль. Анілін $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ марки «ч», двічі перегнаний у вакуумі. Кислота сульфатна H_2SO_4 , «х.ч.» Фтороводнева кислота HF – 35 % р-н. Борна кислота H_3BO_3 , «ч.д.а». Персульфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, «ч.д.а». HBF_4 отримували шляхом взаємодії борної та фтороводневої кислот згідно з рівнянням



Синтез допованого тетрафторборною кислотою поліаніліну РАпі-BF_3 проводили шляхом обробки емеральдинової основи поліаніліну водним розчином HBF_4 . Синтезовані зразки РАпі-BF_3 використовували для отвердження епоксидної смоли ЕД-20. Вміст РАпі-BF_3 у вихідній олігомерній композиції змінювали від 5 до 30 % мас. Отвердження проводили в тефлонових формах при температурі 70 та 80 °С в режимі (60+60) хв.

2.2. Методи дослідження

Дослідження термічної стійкості одержаних епоксидно-поліанілінових композитів проводили за допомогою дериватографа Q-1500D (система Паулік-Паулік-Ердей, Венгрія) в температурному інтервалі 20–700 °C та швидкості нагріву 10 К/хв. Як еталон використовували Al_2O_3 . Вимірювання термомеханічних властивостей проводили методом одновісного стиснення на модифікованому приладі для вивчення теплостійкості полімерних матеріалів (Heckert, Німеччина) у температурному інтервалі 20–300 °C при швидкості нагріву 1,6 град./хв та навантаженні $1 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$. Температуру зразка вимірювали низько інерційною стандартною термопарою ХК. Деформацію зразка у вигляді циліндра розміром 8×10 мм вимірювали за допомогою нуль-індикатора з точністю до 0,01 мм [56].

Електропровідність полімерних композитів визначали стандартним двоконтактним методом [57] при температурі 20 °C за допомогою автоматичного імпульсного омметра Ц-306 з діапазоном вимірювання 10–10⁹ Ом. Для високоомних зразків використовували тераомметр Е6-13А. Вимірювання електропровідності проводили на циліндричних зразках розміром 2×10 мм, які виготовляли шляхом пресування наважки 200 мг порошкоподібного зразка під тиском 150 атм. Тривалість витримки зразка в пресформі становила 10 хв.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Синтез та фізико-хімічні властивості поліаніліну PAni-BF₃

Поліанілін PAni одержали методом окиснювальної полімеризації 0,2 М розчину аніліну в 0,5 М сульфатній кислоті при 5 °C. Як окисник використовували $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Для переведення продукту в основну форму одержаний осад поліаніліну промивали 5 % розчином NH_4OH . Для одержання легованої тетрафторборатною кислотою поліаніліну PAni-BF₃ отриману емеральдинову основу обробляли при постійному перемішуванні водним розчином HBF_4 різної концентрації (0,1–1,0 М). В процесі обробки осад PAni набував темно-зеленого забарвлення, що свідчило про утворення емеральдинової солі. Після витримки протягом 24 год продукт відфільтровували, промивали дистильованою водою, сушили у вакуумі при 50 °C до постійної маси.

Ступінь легування синтезованих зразків PAni-BF₃ визначали методом термогравіметричного аналізу [54]. На рис. 1 показані інтегральні криві втрати маси (ТГ-криві) PAni-BF₃ в залежності від температури. Для порівняння на рис. 1 нанесено також ТГ-криву нелегованої форми поліаніліну (крива 1). При температурах, які відповідають десорбції фізично зв'язаної (адсорбованої) води (95–100 °C), втрата маси нелегованим зразком PAni-BF₃ становить 5 % і зростає до 10–15 % зі збільшенням ступеня легування. За величиною втрати маси PAni-BF₃ в температурному інтервалі 120–250 °C, в якому маса нелегованого зразка поліаніліну залишається практично незмінною, визначено ступінь легування (α , % мол.) досліджених зразків PAni-BF₃ як відношення числа молів HBF_4 , зв'язаних з полімерною матрицею, до числа основних молів поліаніліну. Ступінь легування синтезованих зразків PAni-BF₃ α становила 30, 36, 40 та 48 % мол.

Електричну провідність синтезованих зразків PAni-BF₃ показано в таблиці 1. Середньоквадратичне відхилення електропровідності для серії із 5 таблетованих зразків заданого ступеня легування становить 22–28 %. Такий відносно низький ступінь відворюваності електропровідності є загалом характерний для Н-легованих форм поліаніліну [8, 10].

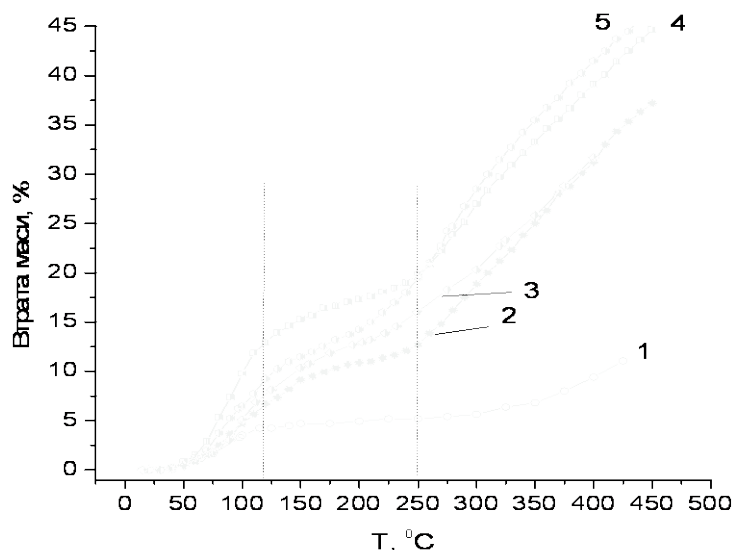


Рис. 1. ТГ-криві PANi-BF₃ з різним ступенем легування, % мол.:
1 – нелегований зразок; 2 – 30; 3 – 36; 4 – 44; 5 – 48.

Таблиця 1

Електропровідність PANi-BF₃ залежно від ступеня легування

Ступінь легування, % мол.	48	44	36	30
Електропровідність, См/см	0,72	0,28	0,21	0,23

Електропровідність поліаніліну залежить не тільки від ступеня легування та природи легуючого компонента, але також значною мірою від способу синтезу поліаніліну, його морфології, умов пресування при виготовленні таблетованих зразків (тиску, тривалості витримки під тиском) та інших чинників. Справедливим є твердження, що існує стільки поліанілінів, скільки людей його отримали (there are as many polyanilines as number of people who prepare them [10]). Порівняння отриманих нами результатів з літературними даними [13, 21, 44] свідчить, що електропровідність синтезованого нами PANi-BF₃ є того ж порядку, що й електропровідність промислових зразків поліаніліну, легованого додецилбензойною кислотою, хоча поступається максимальним значенням електропровідності поліаніліну, легованого HCl [10].

Була вивчена також часова стабільність електричних параметрів синтезованих зразків PANi-BF₃. Для цього зразки витримували при кімнатній температурі протягом тривалого часу – 3, 6, та 12 місяців. Перед вимірюванням зразки піддавали нормалізації в ексикаторі над прожареним CaCl₂ при температурі 20 °C протягом 24 год.

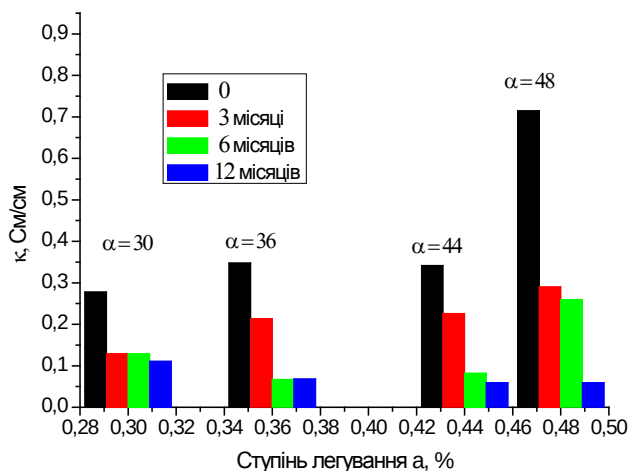


Рис. 2. Гістограма електропровідності PAni-BF₃ залежно від ступеня легування та тривалості зберігання.

Отримані результати зображено на рис. 2 у вигляді гістограми. З наведених даних видно, що в процесі зберігання електропровідність зразків PAni-BF₃ загалом знижується. Причиною цього може бути структурна та морфологічна нестабільність емеральдинової солі. Крім того, враховуючи відносно високе значення тиску насиченої пари HF при кімнатній температурі ($T_{\text{кип}} = 19,9^\circ\text{C}$ при $P = 760$ мм. рт. ст. [59]), не варто виключати можливість зниження ступеня легування PAni-BF₃ внаслідок десорбційних процесів. Найпомітніше зниження електропровідності спостерігається для максимально легованих (44–48 % мол.) зразків PAni-BF₃. Електропровідність витриманих протягом тривалого часу в 6–12 місяців зразків PAni-BF₃ незалежно від ступеня легування стабілізується на рівні 0,05–0,1 См/см, що свідчить про те, що в процесі зберігання поліаніліну відбувається досягнення деякого рівноважного стану та стабілізація його структурно-морфологічних і фізико-хімічних параметрів.

Термохімічні та кінетичні закономірності синтезу епоксидно-поліанілінового композиту ED-20/PAni-BF₃

Процес отверднення епоксидної смоли ED-20 комплексом PAni-BF₃ досліджували методом диференціального термічного аналізу (DTA) за допомогою дериватографа Q-1500D. На рис. 3 показано DTA-криві процесу отверднення ED-20 під дією PAni-BF₃ з різним ступенем легування. Вміст PAni-BF₃ у композиції становив 10 % мас. Процес отверднення епоксидного олігомера комплексом PAni-BF₃ з максимальним ступенем легування 48 % мол. (рис. 3, крива 1) відбувається за порівняно низьких температурах з двома ділянками тепловиділення. Перший DTA – максимум при 60°C відповідає температурному інтервалу реакції з участю BF₃–комплексу [21]. Другий невеликий максимум в околі 100°C властивий процесам з участю аміних отвердників [60].

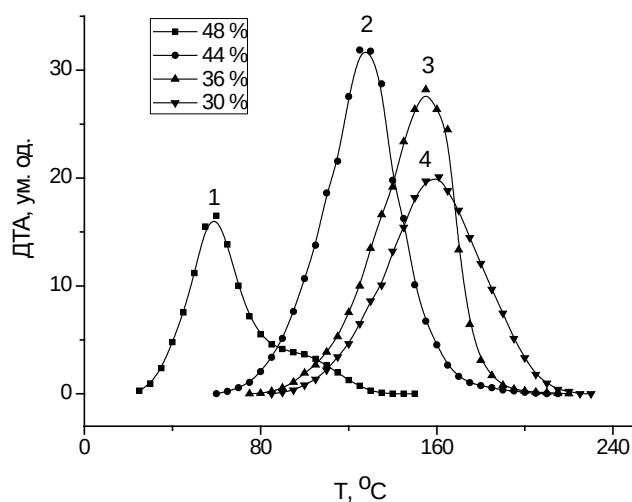


Рис. 3. ДТА-криві ЕД-20/РАні-ВF₃. Ступінь легування РАні-ВF₃, % мол.: 1 – 48; 2 – 44; 3 – 36; 4 – 30. Вміст РАні-ВF₃ в композиції – 10 % мас.

Ймовірно, що полімерний комплекс РАні-ВF₃ завдяки наявності аміних (поліанілін) і тетрафторборатних груп (BF₄⁻) виступає комплексним отвердником, завдяки тому, що третинний нітроген поліаніліну промотує процес активації епоксидного кільця, а тетрафторборат-аніони беруть безпосередню участь у процесі формування полімерної матриці за механізмом реакції катіонної полімеризації. Завдяки цьому отверднення епоксидного олігомера відбувається за невисоких температур. Пониження ступеня легування РАні-ВF₃ призводить до зміщення максимуму тепловиділення в область більш високих температур (рис. 4, криві 2–4), внаслідок чого процеси отверднення з участю тетрафторборатних та аміних груп накладаються і асиметричність ДТА-максимуму вироджується. За площею ДТА-максимуму, обмеженого ДТА-кривою та базовою лінією, розраховано значення ентальпії ΔH_{отв} отверднення ЕД-20 під дією РАні-ВF₃. Значення T_{макс} та ΔH_{отв} полімеризації досліджених композицій подано в табл. 2.

Таблиця 2

Термохімічні та активаційні характеристики отверднення ЕД-20 залежно від ступеня легування та вмісту РАні-ВF₃

α, % мол.	Вміст, % мас.	T _{макс} , °C	ΔH _{отв} , кДж/моль еп.гр.	E _а , кДж/моль еп.гр
48	10	60	39,4	91,6
44	10	128	82,4	98,6
36	5	175		
36	10	158	75,9	100,5
36	15	156	73,0	
36	20	150	63,0	
30	10	161	67,3	108,8

Зауважимо, що значення теплового ефекту розкриття епоксидної групи олігомеру під дією отвердників амінного типу становить 110–118 кДж/моль епокс. груп залежно від природи системи епоксид–амін [51]. Як бачимо, у випадку використання як отвердника комплексу PAni-BF_3 процес формування епоксидної матриці характеризується значно нижчою енергетикою порівняно з енергетикою процесу при використанні традиційних аміних отвердників.

Причиною цього може бути відмінність поліконденсаційного – у випадку аміних отвердників і полімеризаційного – у випадку PAni-BF_3 механізмів формування епоксиполімерної сітки [19]. З іншого боку, низьке значення $\Delta H_{\text{отв}} = 39,4$ кДж/моль еп.гр., зафіксоване для композицій з використанням PAni-BF_3 з максимального ступеня легування (48 % мол.), може свідчити про глибоку незавершеність процесу формування епоксиполімерної матриці та низький ступінь використання епоксидних груп. Причиною цього очевидно є структурно-дифузійний чинник, пов'язаний з високою швидкістю наростання ступеня структурованості та в'язкості системи уже на початкових стадіях формування епоксиполімерної сітки. Це призводить до пониження дифузійної здатності функціональних груп і переводить процес в дифузійно-контрольовану область, що обумовлює різке гальмування реакції та, відповідно, зменшення ступеня конверсії епоксидних груп [61, 62]. Підвищення вмісту PAni-BF_3 (ступінь легування 36 % мол.) у вихідній олігомерній композиції призводить до незначного зміщення максимуму тепловиділення в область нижчих температур без суттєвої зміни характеру цих кривих (рис. 4), а величина теплового ефекту $\Delta H_{\text{отв}}$ в межах похибки експерименту ± 5 кДж/моль теж залишається практично незмінною (див. табл. 2).

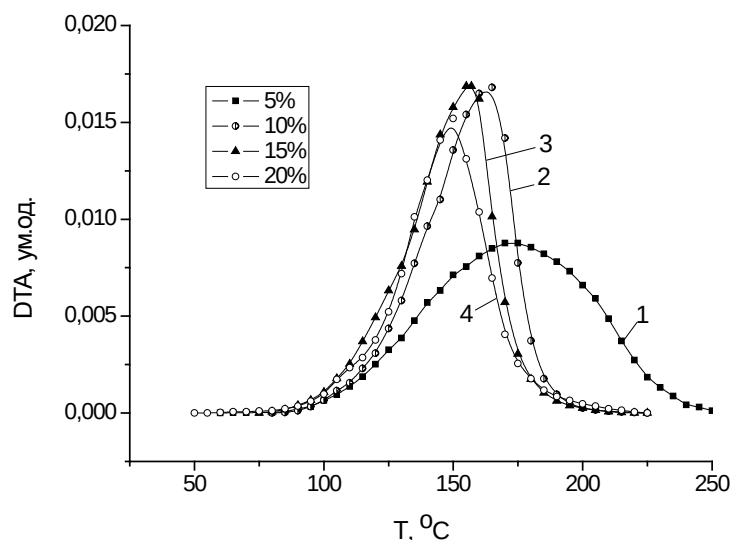


Рис. 4. ДТА-криві ЕД-20/ PAni-BF_3 . Ступінь легування PAni-BF_3 – 36 % мол. Вміст PAni-BF_3 в композиції, % мас: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20.

Використовуючи отримані ДТА-криві (рис. 3), розраховано кінетико-активаційні параметри неізотермічного отверднення композиції ЕД-20/ PAni-BF_3 . Розра-

хунок проводили методом Борхарда-Даніельса [63]. Враховуючи автокаталітичний характер реакції отверднення епоксидних олігомерів під впливом комплексів BF_3 , розрахунок констант швидкості проведено для початкової ділянки висхідної гілки ДТА-кривої, де вкладом автокаталітичної складової в сумарний процес тепловиділення можна до деякої міри знехтувати. Значення енергії активації E_a процесу отверднення ЕД-20 комплексом PAni-BF_3 розраховані на підставі температурної залежності константи швидкості в лінеаризованих координатах рівняння Арреніуса $\ln k - 1/T$ (рис. 5). Одержані значення E_a наведено в табл. 2. Як бачимо, зменшення ступеня легування PAni-BF_3 супроводжується слабко вираженою тенденцією до збільшення енергії активації E_a . Зауважимо, що досліджений процес отверднення епоксидного олігомеру ЕД-20 за допомогою PAni-BF_3 – комплексу характеризується значно нижчим значенням енергії активації $E_a = 99\text{--}109$ кДж/моль порівняно зі значенням $E_a = 275\text{--}290$ кДж/моль реакції отверднення епоксидного олігомеру поліанілін-сульфатом [36].

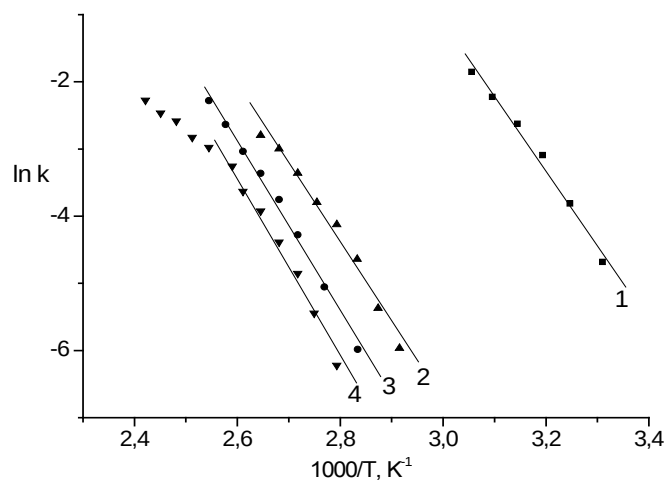


Рис. 5. Залежність $\ln k$ від $1/T$ для композицій ЕД-20/ PAni-BF_3 . Ст. лег. PAni-BF_3 (% мол): 1 – 48; 2 – 44; 3 – 36; 4 – 30. Вміст PAni-BF_3 – 10 % мас.

3.3. Електропровідність композитів ЕД-20/ PAni-BF_3 . Вплив температури.

Проведений нами комплекс фізико-хімічних досліджень свідчить, що синтезований нами поліанілін PAni-BF_3 проявив себе не тільки як активний отвердник епоксидних композицій, але також як ефективний електропровідний наповнювач. Ефективність наповнювача як електропровідного компонента композиції визначається так званим порогом перколяції-концентрацією, за якої кожна частинка наповнювача контактує щонайменше з двома сусідніми, утворюючи електропровідний ланцюжок [64]. Визначальним є дисперсність і форма частинок поліаніліну. Зазвичай підвищення дисперсності PAni та рівномірності його розподілу в епоксидній матриці сприяє зменшенню порогу перколяції [13, 24, 28, 38, 44].

На рис. 6 показано результати вимірювання електропровідності епоксидно-поліанілінових композитів залежно від вмісту PAni-BF₃ (ступінь легування 36 % мол.).

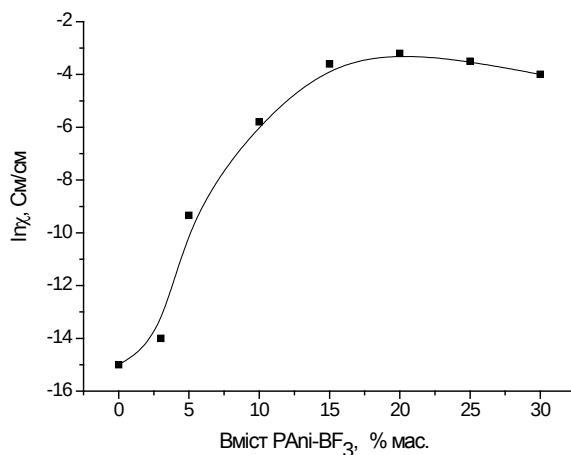


Рис. 6. Залежність електропровідності ED-20/PAni-BF₃ від вмісту PAni-BF₃.

Як бачимо, питома електропровідність композитів зі збільшенням вмісту PAni-BF₃ до 10–15 % мас. зростає від $\sim 10^{-15}$ См/см, що відповідає електропровідності ненаповненої епоксиполімерної матриці, до $\sim 10^{-6}$ – 10^{-4} См/см, тобто на 9–11 порядків. Максимальна провідність композитів досягається при вмісті PAni-BF₃ в межах 12...20 % мас. і становить $(3,2\text{--}6,3) \cdot 10^{-4}$ См/см. Поріг перколяції електропровідності епоксидно-поліанілінових композитів досягається при введенні 2,0–2,5 % мас. PAni-BF₃.

Високі значення питомої провідності та низький рівень перколяційного порогу отриманих композитів порівняно з системами на основі поліаніліну, протонованого *p*-толуолсульфоновою, додецилбензенсульфоновою та деякими іншими кислотами [13, 20, 21, 36, 48] зумовлені, з одного боку, високою власною провідністю комплексу PAni-BF₃, а з іншого – можливим утворенням структури, подібної до системи взаємопроникних сіток, де поряд із зшитю полімерною матрицею формується власна сітка полімерного наповнювача [65]. Зі збільшенням вмісту PAni-BF₃ понад 25 % значення питомої провідності епоксидно-поліанілінових композитів дещо зменшуються, що можливо пов'язано з кластеризацією частинок PAni та явно вираженими процесами міжфазового розшарування та гетерогенізації структури композиту, про що наголошується в [16, 25, 27, 31, 45, 49].

Дослідження впливу температури на електропровідність спряжених полімерів становить значний теоретичний інтерес, оскільки дає змогу оцінити природу електропровідності зразка залежно від температури, структури зразка, методу легування, концентрацію та механізм перенесення носіїв заряду [3]. Відомо, що полімерні провідники мають від'ємний температурний коефіцієнт опору ($d\rho/dT < 0$) і температурна залежність питомого опору ρ в області температур $T > 273$ K може бути описана активаційним рівнянням Арреніусівського типу

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\varepsilon_a}{2kT}}, \quad (1)$$

де ρ_0 – питома електропровідність зразка за деякої температури T_0 ; ε_a – енергія активації, яка в термінах зонної теорії провідності розглядається як енергія утворення носіїв заряду і виражається в еВ [66].

Результати вивчення впливу температури на питомий опір композитів ED-20/PAni-BF₃ зі ступенем легування 30 та 48 % мол, нормований до опору ρ_0 при $T_0 = 293$ К, показані на рис. 7. Як бачимо, отримані результати в інтервалі 303–373 К знаходяться у вузькому коридорі розсіювання і можуть бути описані температурною залежністю в вигляді рівняння (1) зі значенням $\varepsilon_a = 0,21$ – $0,31$ еВ.

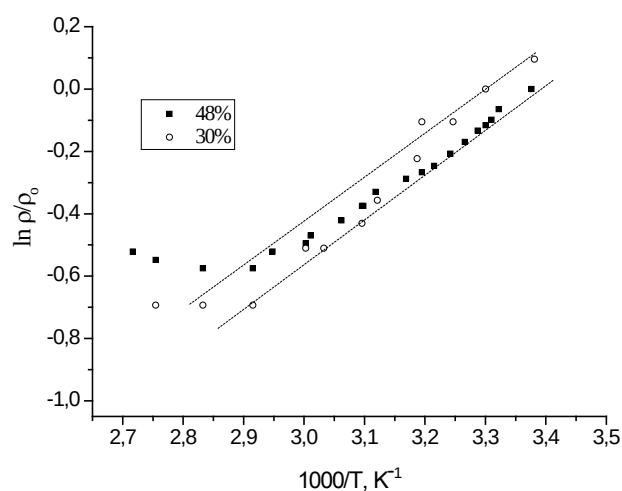


Рис. 7. Температурна залежність питомого опору композицій ED-20/PAni-BF₃.
Вміст PAni-BF₃ – 20 % мас., ступінь легування – 30 та 48 % мол.

Отримані результати свідчать про збереження напівпровідникового характеру провідності PAni-BF₃ в матриці епоксидного полімеру [3], що дає підстави розглядати отримані композити як перспективні матеріали органічної електроніки.

3.4. Термомеханічні властивості ED-20/PAni-BF₃ – композитів

У цьому розділі подано результати термомеханічного аналізу отриманих епоксидно-полі-анілінових композитів залежно від вмісту PAni-BF₃ та його ступеня легування. Метод термомеханічного аналізу [67] є високоефективним методом вивчення механічної поведінки полімеру в умовах комплексної дії механічних навантажень і температури.

На рис. 8 показано термомеханічні криві (ТМА-криві) ED-20/PAni-BF₃ композитів у вигляді температурної залежності відносної деформації ε ($\varepsilon = \Delta h/h$, де h – початковий розмір зразка, Δh – зміна розмірів зразка під час деформації). Для порівняння на рис. 8 нанесена ТМА-крива епоксидного полімеру ЕД-20, одержано-

го за допомогою традиційного амінного отвердника ПЕПА – поліетиленполіаміну [68] (вміст 12 %, крива 5) та комплексу Ani-BF_3 , (вміст 10 %, крива 6).

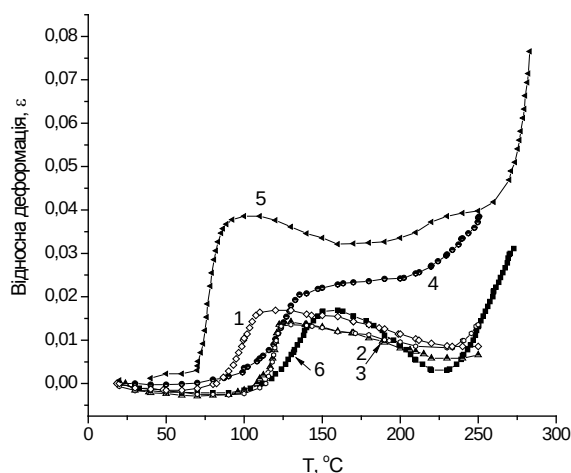


Рис 8. ТМА-криві ED-20/PAAni-BF₃ – композитів. Ступінь легування PAAni-BF₃, % мол.: 1 – 30; 2 – 36; 3 – 44; 4 – 48; 5 – ПЕПА; 6 – An-BF₃.

На одержаних ТМА-кривих можна виділити три характерні для просторово зшитих полімерів температурні ділянки: початкова ділянка склоподібного стану, ділянка високоеластичності і високотемпературна ділянка термомеханічної деструкції. Крута висхідна ділянка термомеханічної кривої відповідає структурному переходу полімеру зі склоподібного стану у високоеластичний і є результатом розторможування рухливості кінетичних сегментів полімерної матриці (α -релаксацийний процес). Екстраполяцією цієї ділянки ТМА-кривої на T -вісь можна визначити одну з важливих структурно-релаксацийних характеристик полімеру – температуру склування T_g .

Зменшення величини деформації в області високоеластичності з підвищенням температури, яке особливо помітно проявляється для композиту, де отвердником є комплекс Ani-BF_3 , має ентропійну природу [67], а саме: підвищення кінетичної рухливості полімерних сегментів під впливом температури спричиняє посилення опору полімерної матриці прикладеному навантаженню. Певну роль у посиленні жорсткості полімеру в цій області відіграють процеси доотверднення, які супроводжуються формуванням додаткових вузлів зшивки полімерної матриці [68]. Загалом використання поліаніліну, допованого HBF_4 , як і комплексу Ani-BF_3 , приводить до помітного посилення жорсткості (міцності) полімерної матриці. Це виявляється через суттєве пониження відносної деформації ε зразка та зміщення області високоеластичності в область вищих температур. Завершальна гілка ТМА-кривої в області $\sim 250\text{--}300^\circ\text{C}$, для якої властиве різке наростання деформації полімеру у вузькому температурному інтервалі і яка набуває незворотного характеру – полімер «тече» – відповідає області термомеханічної деструкції полімерної матриці, яка характеризується температурою термомеханодеструкції T_d .

На рис. 9 зображено термомеханічні криві епоксидно-поліанілінових композитів з різним вмістом PAni-BF₃ (ступінь легування 36 % мол.). Як видно, збільшення вмісту отвердника приводить до помітного зростання жорсткості полімерної матриці, що виявляється у підвищенні температури переходу полімеру зі склоподібного у високоеластичний стан, а також у пониженні відносної деформації ε .

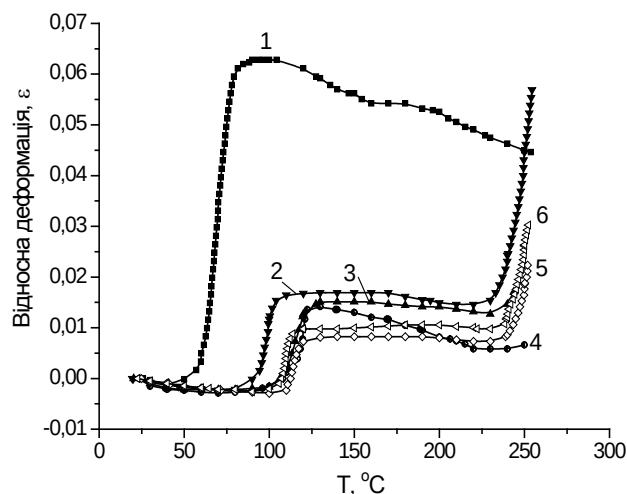


Рис. 9. ТМА-криві ED-20/PAni-BF₃ композитів. Вміст PAni-BF₃ (ст. лег. 36 % мол.), % мас.: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25; 6 – 30.

Вивчення поведінки полімеру в високоеластичному стані дає змогу оцінити структурно-молекулярні параметри просторової сітки: рівноважний модуль високоеластичності E_{∞} та молекулярну масу міжвузлового сегмента M_c . В рамках статистичної теорії пружності молекулярної сітки просторово зшитих полімерів залежність модуля високо еластичності E_{∞} від густини зшивки (величини M_c) описується рівнянням [69]

$$E_{\infty} = \frac{3\gamma\rho RT\nu}{M_c\nu_0} \quad (2)$$

де E_{∞} – модуль високоеластичності, Н/м²; γ – структурний коефіцієнт, значення якого залежить від природи та топології сітки; ρ – густина полімеру; ν_0 – загальна кількість поперечних зв'язків; ν – кількість фізично ефективних зв'язків, які утворюють просторову структуру; M_c – молекулярна маса кінетичного сегмента, кг/кмоль; R – газова стала; T – температура, К.

Кількісна перевірка цього співвідношення досить складна, оскільки невідомою є частка функціональних груп, які беруть участь в утворенні фізично активних зв'язків. Ще більша невизначеність пов'язана з оцінкою структурного коефіцієнта γ . За умови $E_{\infty} \leq 6 \cdot 10^7$ Н/м² можна прийняти, що $\nu = \nu_0$, $\gamma = 1$ [70], обчислення за рівнянням (2) суттєво спрощується. Модуль високоеластичності E_{∞} розраховуємо за рівнянням

$$E_{\infty} = \frac{P}{F \cdot \varepsilon_0}, \quad (3)$$

де P – навантаження на зразок, Н; F – площа поперечного перерізу зразка, м²; ε_0 – відносна деформація зразка в області вискоеластичності.

В табл. 3 наведені значення характеристичних параметрів досліджених епоксидно-поліанілінових композитів T_c , T_d , E_{∞} та M_c . Одержані результати засвідчують, що використання комплексу RAni-BF₃ дає змогу суттєво покращити термомеханічні характеристики епоксидного полімеру. Збільшення ступеня легування поліаніліну та його вмісту в композиті приводить до помітного зростання T_c та E_{∞} , що свідчить про поліпшення термодформаційних характеристик полімерної матриці в умовах дії механічних навантажень, а зменшення параметра M_c засвідчує збільшення сумарної концентрації активних вузлів зшивки просторової сітки полімеру. Водночас використання RAni-BF₃ з максимальним (48 % мол.) ступенем легування спричиняє зміщення T_d в область нижчих температур. Це може свідчити про деяке зниження термомеханічної стійкості епоксидного полімеру при використанні високолегованих зразків RAni-BF₃.

Таблиця 3

Термомеханічні параметри епоксидно-поліанілінових композитів

Отвердник, ступінь легування (%), вміст (%)	T_c , К	T_d , К	$E_{\infty} \cdot 10^{-7}$, Н/м ²	M_c , кг/кмоль
АН-КТБ (вміст 10)	118	232	5,13	223
ПЕПА (вміст 12)	72	> 250	2,02	502
ПАН-BF ₃ (48, 10)	103	218	4,79	302
ПАН-BF ₃ (44, 10)	113	232	6,97	153
ПАН-BF ₃ (36, 10)	104	234	6,50	170
ПАН-BF ₃ (30, 10)	81	> 250	5,42	205
ПАН-BF ₃ (36, 5)	60	> 250	1,57	635
ПАН-BF ₃ (36, 15)	110	236	6,33	172
ПАН-BF ₃ (36, 20)	114	236	5,81	174
ПАН-BF ₃ (36, 25)	112	243	9,4	110
ПАН-BF ₃ (36, 30)	108	240	10,2	97

4.5. Термічна стійкість ED-20/RAni-BF₃ – композитів

Зроблені висновки стосовно впливу легованого HBF₄ поліаніліну на стійкість епоксидно-поліанілінових композитів в умовах одночасної дії механічного та температурного полів загалом добре узгоджуються з результатами, які одержані при вивченні термічної (термоокиснювальної) деструкції композитів методом диференціальної термогравіметрії.

На рис. 10 показано інтегральні криві втрати маси (ТГ-криві) ED-20/RAni-BF₃ залежно від ступеня легування та вмісту RAni-BF₃. Як видно, процес термічної деструкції ED-20/RAni-BF₃ – композитів незалежно від ступеня легування RAni-BF₃ та його вмісту описується подібними за формою ТГ-кривими. В дослідженому

температурному діапазоні на ТГ-кривих можна умовно виділити три ділянки, що свідчить про стадійність процесу деструкції ED-20/PAni-BF₃ композитів. При температурах < 250 °C маса зразка залишається практично незмінною.

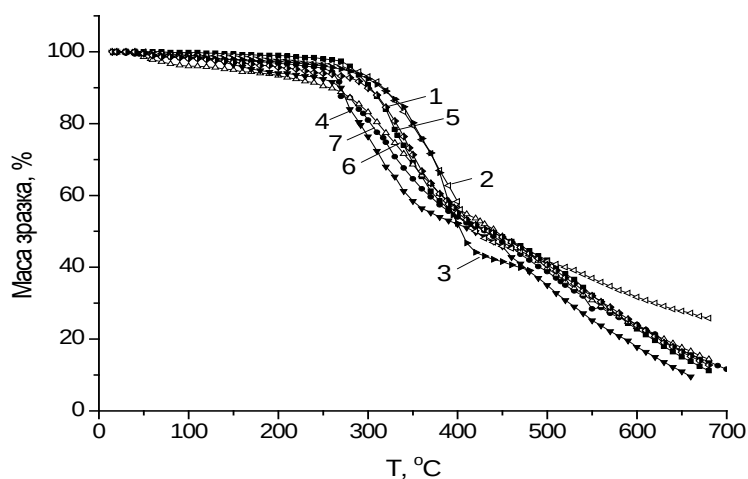


Рис. 10. ТГ-криві термічної деструкції ED-20/PAni-BF₃ композитів.

Криві (1–3) – вміст 10 % мас., ст. лег., % мол.: 1 – 30; 2 – 36 %; 3 – 48 %; 4 – PAni-BF₃.

Криві (5–7) – ст. лег. 36 % мол., вміст % мас: 5 – 5; 6 – 15; 7 – 25.

Незначне – менше 5 % мас. зменшення маси зразка, яке спостерігається у цьому температурному діапазоні, пов'язано очевидно з десорбцією фізично зв'язаної вологи. Найбільш характерним є температурний інтервал 250 (275) – 400 °C, де простежується інтенсивна втрата маси зразка. Очевидно, що втрата маси в цьому температурному інтервалі пов'язана з початком руйнування PAni-ланцюга та десорбцією молекул допанта. Про це свідчить температурне положення та характер ТГ-кривої епоксидного полімеру ЕД-20, одержаного при використанні як отвердника комплексу анілін-BF₃ (рис. 10, крива 4). Температурний інтервал $T > 400$ °C, для якого характерним є монотонна втрата маси досліджуваних зразків, пов'язаний з глибокими деструктивними процесами руйнування полімерних ланцюгів епоксидної матриці [71].

Попри це, зміщення ТГ-кривих по температурній шкалі залежно від ступеня легування та вмісту PAni-BF₃, свідчать про його вплив на конверсійні характеристики композитів. Можна говорити, що використання PAni-BF₃ з високим ступенем легування призводить до зміщення розкладу полімеру в область вищих температур (рис. 10, криві 2, 3), а отже, – до покращення термічної стійкості епоксидно-поліанілінового композита. Навпаки, збільшення вмісту PAni-BF₃ (ступінь легування 36 %) в композиції спричиняє протилежний ефект: температура початку руйнування епоксиполімерної матриці з виділенням летких продуктів має тенденцію до пониження, що може свідчити про погіршення термічної стійкості полімеру. Можна припустити, що причиною цього є структурний чинник, який пов'язаний з вищим ступенем гетерогенізації структури полімеру внаслідок введення значної кількості

порошкоподібного отвердника у вигляді дисперсної фази [71, 72]. Певну негативну роль може відігравати хімічний чинник, який пов'язаний з неповним використанням функціональних груп у процесі формування епоксиполімерної матриці. Показано [73, 74], що незадіяні функціональні групи епоксидного олігомеру або отвердника можуть бути центрами генерації вільних радикалів, здатних ініціювати процес руйнування полімерної матриці.

На рис. 11 показано диференціальні криві (ДТГ-криві) термічної деструкції композитів ED-20/PAni-BF₃ залежно від ступеня легування PAni-BF₃. Вміст PAni-BF₃ становив 10 % мас.

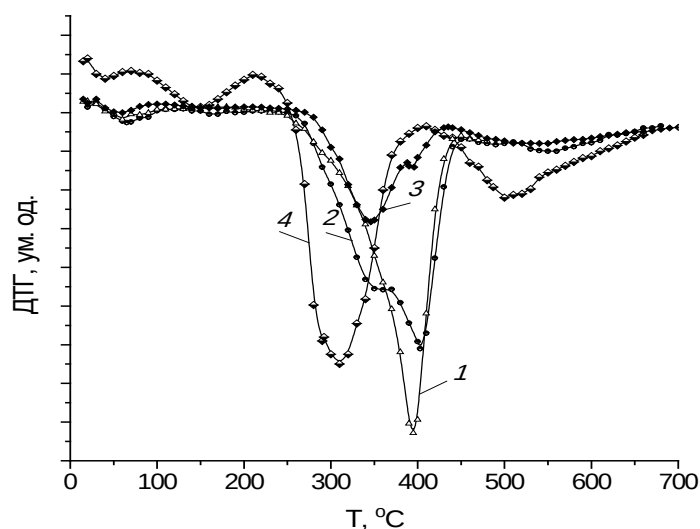


Рис. 11. ДТГ-криві термічної деструкції ED-20/PAni-BF₃ (вміст PAni-BF₃ – 10 % мас.).
Ст. лег. PAni-BF₃, % мол.: 1 – 48; 2 – 36; 3 – 30; 4 – анілін-BF₃.

Порівняльний аналіз ДТГ-кривих дає змогу зробити низку важливих висновків. Форма ДТГ-кривої суттєво залежить від природи отвердника. Зокрема, ДТГ-крива термічного розкладу епоксидного полімеру, одержаного за допомогою комплексу анілін-BF₃ (рис. 11, крива 4), має складний характер. Крім основного ДТГ-максимуму в інтервалі 250–400 °C та слабо вираженого максимуму при 150 °C, пов'язаного з десорбією фізично адсорбованої вологи та низькомолекулярних компонентів епоксидного олігомеру, при ~500 °C спостерігається ще один розмитий додатковий ДТГ-максимум. Все це свідчить про енергетичну, а можливо й про структурну гетерогенність полімерної матриці, сформованої під дією анілін-BF₃.

Використання PAni-BF₃ як отвердника призводить до зміщення ДТГ-максимуму в область температур 350–400 °C (рис. 11, криві 1–3), що однозначно свідчить про покращення термічної стійкості епоксидного полімеру. Водночас збільшення ступеня легування PAni-BF₃ призводить до звуження температурного інтервалу швидкої втрати маси і, відповідно, до зростання швидкості втрати маси при фіксованому значенні температури, що особливо помітно для композитів, отриманих з використанням PAni-BF₃ зі ступенем легування 48 % мол. (рис. 11, крива 1). Ступінь легування

PA_{ni}-BF₃ впливає також на характер ДТГ-кривих. Для низьколегованих зразків (30–36 % мол.) ДТГ-максимум можна розглядати як такий, що складається з двох квазіелементарних максимумів, пов'язаних з паралельними процесами руйнування полімерних ланцюгів епоксидної матриці та поліаніліну. Для високолегованого зразка PA_{ni}-BF₃ (рис. 11, крива 1) внаслідок високої швидкості руйнування полімерних ланцюгів ці два процеси накладаються і бімодальний характер ДТГ-максимуму вироджується.

На рис. 12 показано ДТГ-криві термодеструкції ED-20/PA_{ni}-BF₃-композитів, з різним вмістом PA_{ni}-BF₃ зі ступенем легування 36 % мол. Вміст PA_{ni}-BF₃ змінювали від 5 до 25 % мас. Цілком очевидно, що збільшення вмісту отвердника приводить загалом до зниження швидкості втрати маси. З одного боку, це свідчить про покращення термічної стійкості епоксиолімерного ланцюга. А з іншого – це може бути виявом високої термічної стійкості самого поліаніліну, вміст якого в полімерній матриці збільшується.

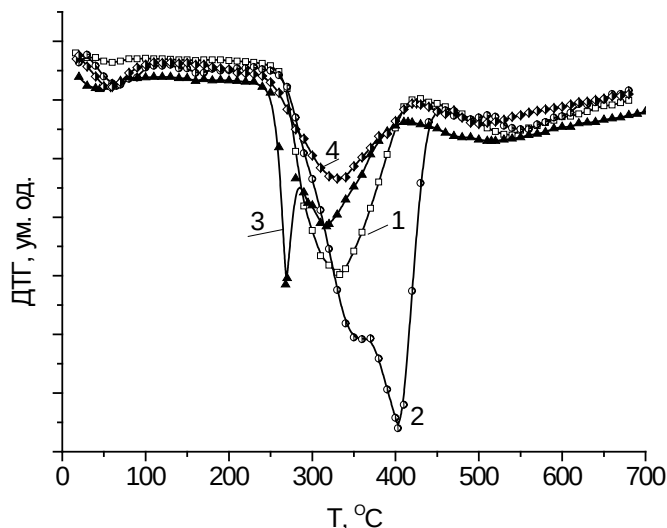


Рис. 12. ДТГ-криві термічної деструкції ED-20/PA_{ni}-BF₃ (ст. лег. 36 % мас.) в залежності від вмісту PA_{ni}-BF₃ (% мас.): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 25.

Дані, наведені на рис. 11 та 12, засвідчують те, що незалежно від ступеня легування та вмісту PA_{ni}-BF₃ основний вклад у руйнування полімерної матриці з виділенням летких продуктів вносять процеси, які відбуваються в температурному інтервалі 300–400 °C. Ймовірно що це процеси, які пов'язані з дегідратацією оксипропіленової ланки епоксидного ланцюга [71].

Для оцінки термічної стійкості полімерів зазвичай використовують конверсійні характеристики – відносну втрату маси за деякої температури α_T , або значення температур, які відповідають певним характеристичним ділянкам термогравіметричної кривої, зокрема температури максимальної швидкості деструкції $T_{\text{макс}}$, температури початку $T_{\text{поч}}$ і температури кінця швидкої деструкції $T_{\text{кін}}$. Термічну

стійкість полімерних композитів часто характеризують так званою умовною температурою деструкції IDPD (integral procedural decomposition temperature) [75], значення якої розраховують за спеціальною процедурою, що потребує строгої стандартизації умов проведення процесу. Для оцінки термічної стабільності епоксидно-амінних полімерів запропоновано [76] використати величину так званої приведеної температури деструкції $T_{пр}$, яка розглядається як інтегральний показник, який враховує температурні і масово-конверсійні характеристики процесу і яку можна оцінити на основі прямих експериментальних даних згідно з рівнянням

$$T_{пр} = (1 - \alpha_{кін})(T_{кін} - T_{поч}) + T_{поч} \quad (4)$$

Значення $T_{поч}$, $T_{кін}$ та $\alpha_{кін}$ оцінюють на підставі ДТГ- та ТГ-кривих для області швидкої деструкції, температурне положення якої визначається положенням ДТГ-максимуму. Конверсійні та температурні характеристики процесу деструкції епоксидно-поліанілінових композитів подано в табл. 4.

Таблиця 4

Конверсійні та температурні параметри термічної деструкції ED-20/PAni-BF₃ в залежності від ступеня легування та вмісту PAni-BF₃

Ст. лег. % мол.	Вміст % мас	$T_{поч}$ °C	$T_{макс}$ °C	$T_{кін}$ °C	$\alpha_{макс}$	$\alpha_{кінц}$	α_{600}	$T_{пр}$ °C
Ani-BF ₃	10	256	310	408	0,28	0,47	0,82	333
30	10	276	346	426	0,28	0,49	0,76	352
36	10	264	358 (395)	444	0,22 (0,46)	0,52	0,68	347
48	10	253	395	437	0,48	0,58	0,73	332
36	5	264	334	430	0,33	0,48	0,78	360
36	10	261	353	444	0,41	0,52	0,68	350
36	15	248	316	396	0,33	0,47	0,77	330
36	25	251	330	420	0,25	0,52	0,77	332

Як випливає з цих даних, результати термогравіметричного аналізу та сукупність конверсійних і температурних параметрів, які характеризують вплив ступеня легування поліаніліну та його вмісту в композиції, спричиняє помітний вплив на термічну деструкцію епоксидно-поліанілінових композитів. Підвищення ступеня легування поліаніліну загалом призводить до деякого погіршення термічної стійкості епоксидно-поліанілінових композитів, що відображається у помітному зменшенні величини приведеної температури деструкції $T_{пр}$. Визначальним чинником є зміщення початку термодеструкційного процесу в область нижчих температур. Збільшення вмісту отвердника в олігомерній композиції призводить в цілому теж до погіршення термічної стійкості одержаного композиту.

Термічна стійкість епоксидних полімерів визначається головню міцністю немічних зв'язків полімерної матриці та їхнім розподілом за енергіями [73]. Варто врахувати той факт, що завдяки своїй складності процес катіонної полімеризації епоксидного олігомеру супроводжується формуванням дефектної полімерної сітки [19]. За умов високої концентрації вузлів зшивки та високої щільності упаковки полімерних ланцюгів, дефектність структури полімеру спричиняє зростання напруженості зв'язків і призводить до збільшення ймовірності його руйнування під дією тепло-

вих та механічних навантажень. З іншого боку, надлишкові (незв'язані у вузлах просторової полімерної сітки) функціональні групи отвердника й епоксидного олігомеру при високих температурах можуть бути центрами генерації активних радикалів й ініціювати процес термічної деструкції полімерного ланцюга.

Наведені в таблиці дані свідчать про існування оптимального співвідношення вмісту RAni-BF₃ та його ступеня легування, при яких забезпечується максимальна термічна стійкість епоксидно-поліанілінового композита. У випадку використання RAni-BF₃ зі ступенем легування 36 %, максимальне значення приведеної температури деструкції T_{np} досягається при вмісті 5–10 % мас. RAni-BF₃.

4. ВИСНОВКИ

Отже, отримані результати свідчать про ефективність використання легованого тетрафторборатною кислотою поліаніліну RAni-BF₃ як отвердника епоксидних смол. Поєднання в одному комплексі RAni-BF₃ властивостей отвердника та електропровідного компонента дає змогу суттєво спростити процес одержання електропровідного епоксидного полімеру, одержати за порівняно невисокого вмісту RAni-BF₃ (10–15 % мас.) епоксидно-поліанілінові композити, які характеризуються питомою електропровідністю на рівні 10^{-6} – 10^{-4} См/см та високими термічними та фізико-механічними властивостями.

ЛІТЕРАТУРА

1. Волков С.В., Ковальчук Е.П., Огенко В.М., Решетняк О.В. Нанохимия. Наносистемы. Наноматериалы. –К.: Наук. Думка, 2008. – 424 с..
2. Коллоидно-химические основы нанонауки /под ред. Шпак А.П., Ульберг З.З. –К.: Академперіодика, 2005. – 462 с.
3. Аксіментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. – Львів: Світ, 1998. – 154 с.
4. Wessling B. Dispersion as link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline) // Synthetic Metals. –1998. – Vol. 93. – P.143–154.
5. Feast W.J.J., Tsibouklis P.K.L., Groenendal L., Maijer E.W. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. // Polymer – 1996 – Vol. 37 (22) – P. 5017–5047.
6. Heeger A.J. Nobel Lecture. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials // Reviews of Modern Physics. – 2001. – Vol. 73. – P. 681–699.
7. Shirikawa H., Ikeda S. Infrared Spectra of Poly(acetylene) // Polymer Journal. – 1971. Vol. 2, № 2. – P. 231–244.
8. Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H. Progress in preparation and applications of polyaniline // Progress in Polymer Science. – 2009. – Vol. 34. – P. 783–810.
9. Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerisation mechanisms, structural aspects, properties and applications // Synthetic Metals. – 2013. – Vol. 177. – P. 1–47.
10. Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of Conducting Polymer // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol. 74, № 5. – P. 857–867.
11. Angelopoulos V., Patel, M., Shaw J.M., Labianca N.C. Rishton S.A. Water soluble conducting polyanilines: application in lithography // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1993. – Vol. 11. – P. 2794–2797.

12. Jayanty S., Prasad G.K., Sreedhar B., Radhakrishnan T.P. Polyelectrolyte templated polyaniline-film morphology and conductivity // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44. – P. 7265–7270.
13. Tsotra P., Friedrich K. Thermal, mechanical and electrical properties of epoxy resin/polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid blends // *Synthetic Metals*. – 2004. – Vol. 143. – P. 237–242.
14. Yang X., Zhao T., Yu Y., Wei Y. Synthesis of conductive polyaniline/epoxy composites: doping of the interpenetrating network // *Synthetic Metals*. – 2004. – Vol. 142. – P. 57–61.
15. Chwang C.-P., Liu C.-D., Yuang S.-W., Chaj D.-Y., Lee S.-N. Synthesis and characterization of high dielectric constant polyaniline/polyurethane blends // *Synthetic Metals*. – 2004. – Vol. 142. – P. 275–281.
16. Mir I. A., Kumar D. Development of Polyaniline/Epoxy Composite as a Prospective Solder Replacement Material. *Inter // J. Polym. Mat.* – 2010. – Vol. 59. – P.994–1007.
17. Лу Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. – М.: Энергия, 1973. – 453 с.
18. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 963 с.
19. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер Н.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – К.: Наук. Думка, 1990. – 200 с.
20. Kathirgamanathan P. Curable electrically conductive resins with polyaniline fillers // *Polymer*. – 1993. – Vol. 34, № 13. – P. 2907–2908.
21. Tsotra P., Gatos K.G., Gryshchuk O., Fridrich K. Hardener type as critical parameter for the electrical properties of epoxy resin/polyaniline blends // *J. of Mater. Sci.* – 2005. – Vol. 40. – P. 569–574.
22. Oyharcabal M., Olinga T., Foulc M.-P., Vigneras V. Polyaniline/clay nanostructured conductive filler for electrically conductive epoxy composites. Influence of filler morphology, chemical nature of reagents and curing conditions on composite conductivity // *Synthetic Metals*. – 2012. – Vol. 162. – P. 555–562.
23. Tiitu M., Talo A., Forsen O., Ikkala O. Aminic epoxy resin hardeners as reactive solvents for conjugated polymers: polyaniline base/epoxy composites for anticorrosion coatings // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – P. 6855–6861.
24. Soares B.G., Celestino M.L., Magioli M., Moreira V. X., Khastgir. D. Synthesis of conductive adhesives based on epoxy resin and polyaniline. DBSA using the in situ polymerization and physical mixing procedures // *Synthetic Metals*. – 2010. – Vol. 160. – P. 1981–1986.
25. Abd Razak Saiful I., Wan Aizan W.A.R., Yahya M. Y. Hybrid composites of short acetylated fiber and conducting polyaniline nanowires in epoxy resin // *J. of Composites. Materials*. – 2013. – Vol. 1. – P. 1–10.
26. Akbarinezhad E., Ebrahimi M., Faridi H.R. Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating // *Progress in Organic Coatings*. – 2009. – Vol. 64. – P. 361–364.
27. Tsotra P., Friedrich K. Short carbon reinforced epoxy resin/polyaniline blends: their electrical and mechanical properties // *Composite Science and Technology*. – 2004. – Vol. 64. – P. 2385–2391.
28. Tsotra P., Gryshchuk O., Friedrich K. Morphological Studies of Epoxy/Polyaniline Blends // *Macromolecul. Chem. and Phys.* – 2005. – Vol. 206. – P. 787–793.
29. Belaabed B., Lamouri S., Naar N., Bourson P., Hamady S.O.S. Polyaniline-doped benzene sulfonic acid/epoxy resin composites: structural, morphological, thermal and dielectric behaviors // *Polymer J.* – 2010. – Vol. 42. – P. 546–554.

30. *Bagherzadeh M.R., Mahdavi F., Ghazemi M., Shariatpanahi H., Faridi H.R.* Using nano-emeraldine salt-polyaniline for preparation of a new anticorrosive water-based epoxy coating // *Progress in Organic Coatings*. – 2010. – Vol. 68. – P. 319–322.
31. *Lu J., Moon K.-S., Kim B.-K., Wong C.P.* High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications // *Polymer*. – 2007. – Vol. 48. – P. 1510–1516.
32. *Shreepathi S., Holz R.* Spectrochemical Investigations of Soluble Polyaniline Synthesized via New Inverse Emulsion Pathway // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – P. 4078–4085.
33. *Jeevananda T. Palaniappan S., Siddaramaiah.* Spectral and thermal Studies on Polyaniline-Epoxy Novolac Resin Composite Materials // *J. of Appl. Polym. Sci.* – 1999. – Vol. 74. – P. 3507–3512.
34. *Li Y., Yang L., Gao X., Zeng Z.* Polyaniline / Epoxy Composite Emulsion Coatings for Anticorrosion to Mild Steel // *Adv. Mater. Res.* – 2011. – Vol. 152–153. – P. 1890–1893.
35. *Peltola J., Cao Y., Smith P.* Epoxy adhesives made with inherently conducting polymers // *Adhesives Age*. – 1995. – Vol. 38. – P. 18–20.
36. *Palaniappan S., Sreedhar B., Nair Smitha M.* Polianiline as a Curing Ageant for Epoxy Resin: Cure Kinetics by Differential Scanning Calorimetry // *Macromolec. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 202. – P. 1227–1231.
37. *Singh P.B.P., Choudhary V., Saini P., Pande S., Singh V.N., Mathur R.B.* Enhanced microwave shielding and mechanical properties of high loading MWCNT-epoxy composites // *J. Nanopart. Res.* – 2013. – Vol. 15. – P. 1554.
38. *Ting T.-H., Wu K.-H.* Synthesis and electromagnetic wave-adsorbing properties of BaTiO₃/ polyaniline structured composites in 2-40 GHz // *J. Polymer Res.* – 2013. – Vol. 20:217. – P. 1–6.
39. *Oyharcabal M., Olinga T., Foulc M.-P., Lacomme S., Contier E., Vigneras V.* Influence of morphology of polyaniline on the microwave adsorption properties of epoxy polyaniline composites // *Composites Sci. and Technology*. – 2013. – Vol. 74. – P. 107–112.
40. *Ge C. Y., Yang X. G., Hou B. R.* Synthesis of polyaniline nanofiber and anticorrosion property of polyaniline-epoxy composite coating for Q235steel // *J. Coat. Techn. Res.* – 2012 – Vol. 9, № 1. – P. 59–69.
41. *Shao Y., Huang H., Zhang T., Meng G., Wang F.* Corrosion protection of Mg-5Li alloy with epoxy coatings containing polyaniline // *Corrosion Sci.* – 2009. – Vol. 51. – P. 2906–2915.
42. *Yeh J.-M., Liou S.-J., Chiung-Yu L., Wu P.-C.* Enhancement of Corrosion Protection Effect in Polyaniline via the Formation of Polyaniline-Clay Nanocomposite Materials // *Chem. Mater.* – 2001. – Vol. 13. – P. 1131–1136.
43. *Armelin E., Aleman C., Iribarren J.I.* Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline. A comparison between the emeraldine base and salt forms // *Progress in Organic Coatings*. – 2009. – Vol. 65. – P. 88–93.
44. *Tsotra P., Friedrich K.* Electrical and dielectric properties of epoxy resin/polyaniline – DBSA // *J. of Materials Sci.* – 2005. – Vol. 40. – P. 4415–4417.
45. *Liu C.-D., Lee S.-M., Ho C.-H., Han J.-L., Hsieh K.-H.* Electrical Properties of Well-Dispersed Nanopolyaniline/Epoxy Hybrids Prepared Using an Adsorption-Transferring Process // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – Vol. 112. – P. 16956–15960.
46. *Jang J., Bae J., Lee K.* Synthesis and characterization of polyaniline nanorods as curing agent and nanofiller for epoxy composite // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – P. 3677–3684.
47. *Jia Q.M., Li J.B., Wang L.E., Zhu J.W., Zheng M.* Electrically conductive epoxy resin composites containing polyaniline with different morphologies // *Materials Sci. and Engineering A*. – 2007. – Vol. 448. – P. 356–360.
48. *Luo K., Guo X., Shi N., Sun C.* Synthesis and characterization of core-shell nanocomposites of polyaniline and carbon black // *Synthetic Metals*. – 2005. – Vol. 151. – P. 293–296.

49. Jia W., Tchudakov R., Segal E., Joseph R., Narkis M. Sigemann A. Electrically conductive composites based on epoxy resin with polyaniline - DBSA fillers // *Synthetic Metals*. – 2003. – Vol. 132. – P. 269–278.
50. Peliskova M., Vilcakova J., Moucka R., Saha P., Stejkal J., Quadrat O. Effect of coating of graphite particles with polyaniline base on charge transport in epoxy –resin composites // *J. Mater. Sci.* – 2007. Vol. 42. – P. 4942–4944.
51. Розенберг Б.А. Кинетика и механизм отверждения эпоксидных олигомеров. В сб. Композиционные полимерные материалы. – К.: Наук. Думка, 1975. – P.39–59.
52. Tanaka Y., Kakiuchi H. Study of epoxy compounds. Part VI. Curing reactions of epoxy resin and acid anhydride with amine, acid, alcohol and phenol as catalysts // *J. Polym. Sci.* – 1964. – Vol. 2, № 8. – P. 3405–3430.
53. Сорокин М.Ф., Шоде Л.Г., Германова Э.Л. Каталитические реакции отверждения эпоксидных смол ангидридами карбоновых кислот. Лакокрасочные материалы и их применение. – 1967. – Т. 5. – С. 67–71.
54. Закардонський В., Аксіментьєва О., Мартинюк Г. Крупак А. Синтез і фізико-хімічні властивості епоксидно-поліанілінових композитів // *Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2008. – Вип. 49. Ч. 2. – С. 118–125.
55. Аксіментьєва, О.І., Закардонський, В.П., Мартинюк, Г.В., Крупак, А.І. Спосіб одержання струмопровідної епоксидної композиції / Патент на корисну модель № 24145 (Україна). Опубл. 25.06.07. – Бюл. 9. – 5 с.
56. Закардонський, В.П., Крупак, А.І., Аксіментьєва, О.І. Термічна стійкість епоксидно-поліанілінових композитів // *Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2009. – Вип. 50. – С. 271–279.
57. Aksimentyeva O.I., Grytsiv M.Ya., Konopelnik, O.I. Temperature dependence of resistance and thermal stability of doped polyaniline // *Functional Materials*. – 2002. – Vol. 9, № 2. – P. 251–254.
58. Abella L., Pomfreta S., Adamsa P., Monkmana A. Thermal studies dopped polyaniline // *Synthetic.Metals*. – 1997. – Vol. 84. – P. 127–12.
59. Справочник химика. Т. 1. – М.: Химия, 1966. – С. 607.
60. Закардонский В.П., Аксimentьєва Е.И., Мартинюк Г.В. Термохимические и кинетические особенности отверждения эпоксидно-аминных покрытий в присутствии наполнителей // *Композицион. полимерн. материалы*. – 1989. – Т. 43. – С. 25–29.
61. Складанюк Р.В., Закардонский В.П. Влияние физического структурирования на кинетику реакции эпоксид-амин в наполненных системах // *Высокомолек. Соед. А.* – 2004. – 47, № 1. – С. 34–43.
62. Zakordonskiy V.P., Skladanyuk R.V. Rheology and Kinetics of Epoxy – Amine Reactions during Epoxy Polymer Formation // *Polymer Science A*. – 1998. – Vol. 40, № 7. – P. 669–674.
63. Borchard F.J., Daniels F. Application of differential thermal analysis to study of reaction kinetics // *Eur. Polym. J.* – 1957. – Vol. 79. – P. 41–46.
64. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции.: – М.:Химия, 1984. – 240 с.
65. Анисимов Ю.Н., Савин С.Н. Кинетика формирования, пространственная структура и прочностные характеристики полувзаимнопроникающих полимерных сеток на основе эпоксидных смол и олигоэфиракрилатов // *Укр. хим. журн.* – 2000. – Т. 66, № 4. – С. 117–121.
66. Инокути Х., Алатау Х. Электропроводность органических полупроводников. – Москва Изд. Иностран. Лит, 1963. – 216 с.
67. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. – М.: Наука, 1979. – 233 с.

68. *Закордонский В.П.* Термомеханические свойства наполненных эпоксиполимеров // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, № 9. – С. 1532–1538.
69. *Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства полимеров.: М.: Высш. шк. 1972. – 320 с.
70. *Тростянская Е.Б., Бабаевский П.Г.* Формирование сетчатых полимеров // Успехи химии, – 1971. – Т. 40, № 1. – С. 117–141.
71. *Закордонський В., Гнатишин С., Складанюк Р.* Деякі аспекти впливу високодисперсних наповнювачів на термічну стійкість епоксидного полімеру ЕД-20 // Праці наукового товариства ім. Шевченка. Хімія і Біохімія. – 2007. – Т. XVIII. – С. 118–132.
72. *Деев И.С., Кобец Л.П.* Структурообразование в наполненных термореактивных полимерах // Коллоидн. журн. – 1999. – Т. 61, №5. – С. 650–660.
73. *Петько И.П., Батог А.Е., Зайцев Ю.С.* Влияние химического строения эпоксидолигомеров на тепло- и термостойкость полимеров // Композицион. полимерн. материалы. – 1987. – Т. 34. – С. 10–17.
74. *Закордонский В.П., Гнатишин С.Я., Солтыс М.М.* Влияние высокодисперсных минеральных наполнителей на термическую стабильность эпоксидных композитов // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 71, № 9. – С. 1524–1528.
75. *Райх Л., Леви Д.* Динамический термогравиметрический анализ при деструкции полимеров. сб. Новое в методах исследования полимеров. – М.: Мир, 1968. – С. 148–199.
76. *Zakordonskiy V.P., Hnatyshin S.Y., Soltys M.M.* Thermal degradation of epoxy polymer. Method of the evaluation of kinetic parametrs on the base of thermogravimetric data // Polysh. J. Chem. – 1998. – Vol. 72. – P. 2610–2620.

SUMMARY

Victor ZAKORDONSKY, Olena AKSIMENTYEVA, Andriy KRUPAK

PHYSICO-CHEMICAL PRINCIPLES OF SYNTHESIS AND PROPERTIES OF EPOXY-POLYANILINE COMPOSITES

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vzakordonskiy@ukr.net*

Using the methods of the oxidative polymerization of aniline and treating the synthesized leuco-base by tetrafluoroboric acid HBF_4 as a doping substance, it was obtained the polyaniline PANI-BF_3 complex with the degree of doping of 30–48 mol%. Electrical conductivity of the samples PANI-BF_3 depends on the degree of doping and is in the range 0,23–0,72 S/cm.

It has been shown that polyaniline doped with HBF_4 (PANI-BF_3) is an active hardener of epoxy oligomer. Increasing the degree of doping is accompanied by a substantial increase in activity of PANI-BF_3 as a hardener of epoxy compounds. It is studied the mechanism of formation and the physicochemical properties of epoxy composites using polyaniline complex PANI-BF_3 . The factors that determine the kinetics of curing were calculated and thermochemical and activation parameters of the curing of composition ED-20 - PANI-BF_3 were analyzed.

By differential thermogravimetry, thermomechanical analysis and measurement of conductivity the electrical, thermal and mechanical properties of the epoxy-polyaniline composites have been studied. It found that the percolation threshold of electrical conductivity of the composites reached at 2.0–2.5% (by weight) of PANI-BF_3 . Electrical conductivity of composites when the content of PANI-BF_3 is 12–20% wt. achieved $(3.2–6.3) \cdot 10^{-4}$ S/cm.

Thermomechanical properties and thermal stability of the epoxy-polyaniline composites were studied depending on the degree of doping of PANI-BF_3 and its content in the composite. Shown to increase the degree of alloying and content of PANI-BF_3 is accompanied by a substantial increase in the glass transition

temperature and higher elasticity modulus, indicating an increase in thermal deformation characteristics of the polymer matrix in integrated effects of temperature and mechanical stress.

By differential thermogravimetry was shown that increase the degree of doping shifts the process of thermal oxidative degradation of the composite in the direction of higher temperatures. There is an optimal relationship ED 20 / PAni-BF₃, and the degree of doping PAni-BF₃, at which achieved the maximum thermal stability of the composite.

Thus it is shown that combination in PAni-BF₃ the properties of the hardener and conductive component can greatly simplify the process of obtaining a conductive epoxy polymer at the relatively low content of PAni-BF₃ (10–15 % wt.). Polymer-polymer composites are characterized by the specific conductivity at the level of 10⁻⁶–10⁻⁴ S/cm, high thermal and physico-mechanical properties.

Keywords: epoxy polyaniline composite, PAni-BF₃, conductivity, curing mechanism, kinetic parameters, thermomechanical properties, thermal degradation.

Стаття надійшла 08.12.2013.
Після доопрацювання 26.03.2014.
Прийнята до друку 09.06.2014.

УДК 541.64:532.13

Оксана ДЕМЧИНА, Ірина ЄВЧУК

РЕОЛОГІЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ТЕТРАЕТОКСИСИЛАНУ

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ,
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна
e-mail: demchynaoksana@ukr.net*

Віскозиметричним методом досліджено в'язкість золь-гель систем на основі тетраетоксисилану (ТЕОС) за різних умов. Проведений кореляційний аналіз реологічних параметрів досліджуваних золь-гель систем дав змогу спрогнозувати час досягнення перколяційної точки залежно від умов проведення процесу.

Ключові слова: золь-гель процес, тетраетоксисилан, регресійний аналіз.

1. Вступ

Сьогодні актуальним завданням полімерного матеріалознавства є пошук раціональних шляхів створення нових матеріалів з комплексом цінних експлуатаційних властивостей для застосування в різних галузях промисловості. Ефективним методом синтезу неорганічних і органо-неорганічних матеріалів є золь-гель технологія, яка має багато переваг: цей метод економічно вигідний (не потребує застосування дорогого обладнання, високих температур), екологічно безпечний (немає високо-токсичних реагентів) [1, 2]. Матеріали, одержані золь-гель технологією, застосовуються у біології, медицині, косметології, електроніці як мембрани паливних елементів і т.ін. [3–6].

Заналізу літератури можна зробити висновок, що окремі стадії золь-гель перетворення потребують подальшого детального вивчення, оскільки багато властивостей одержаних матеріалів: нанорозмірність, монодисперсність, адсорбційні, фізико-хімічні характеристики тощо значною мірою визначаються умовами формування золь-гель матеріалів [7–8].

Інформативним методом дослідження процесу гелеутворення в золь-гель системах є реологічний метод, який дає змогу оцінювати зміни, що відбуваються в системі, за зміною в'язкості. Мета нашої праці – визначити вплив різних чинників на процес гелеутворення в золь-гель системах на основі тетраетоксисилану.

2. Експериментальна частина

Для досліджень використовували: тетраетоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ЗАТ “ЕКОС-1», Росія, ТУ 2637-059-444493179-04), етанол (х.ч.), дистильована вода. Як каталізатор процесу гідролізу ТЕОС використали ортофосфорну кислоту (х.ч.).

Готували золь-гель системи додаванням розрахованих кількостей ТЕОС до водно-спиртових розчинів і перемішуванням до візуальної гомогенізації.

Визначення динамічної в'язкості досліджуваних систем проводили за допомогою ротаційного віскозиметра RHEOTEST 2.1 (VEB MLW, НДР). Досліджувані системи вносили в кільцевий проміжок між двома коаксіальними циліндрами. Зовнішній нерухомий циліндр поміщали в термостатовану баню для підтримання постійної температури.

Отримували залежність між напругою зсуву τ і швидкістю зсуву D_r . Збільшення швидкості зсуву досягали збільшенням швидкості обертання вимірювального циліндра.

Динамічну в'язкість визначали за співвідношенням:

$$\eta = \tau / D_r, \quad (1)$$

де η – динамічна в'язкість (Па·с); τ – напруга зсуву (Па); D_r – швидкість зсуву (с⁻¹).

3. Результати та обговорення

Досліджували в'язкість золь-гель систем ТЕОС:С₂Н₅ОН:Н₃РО₄:Н₂О за різних мольних співвідношень компонентів системи. Протягом тривалого періоду гелеутворення вимірювали значення динамічної в'язкості залежно від температури, концентрації каталізатора гідролізу ТЕОС (ортофосфатна кислота) і вихідного складу системи в діапазоні швидкостей обертання робочого циліндра 0,5–243 об/хв.

Відомо, що розчини макромолекул, до яких належать і золь-гель системи, не є ньютонівськими рідинами, тобто їхня в'язкість суттєво залежить від градієнта швидкості гідродинамічного потоку. Вимірювана в'язкість розчину макромолекул залежить не лише від сил тертя між шарами рухомої рідини, а й від зсувної деформації макромолекул. Відповідно можна умовно виділити фрикційну та пружну складові в'язкості.

У [9] в рамках статистики випадкових блукань без самоперетинання запропоновано рівняння, яке описує градієнтну залежність в'язкості η розчинів макромолекул

$$\eta = \eta_o + \eta_s \frac{1 - \exp(-b / \omega)}{1 + \exp(-b / \omega)}, \quad (2)$$

де η_o і η_s – фрикційна і пружна складові вимірюваної в'язкості η , відповідно; коефіцієнт b

$$b = \frac{R_m}{\pi r t^*}; \quad (3)$$

t^* – характеристичний час обертання і зсувної деформації конформаційного об'єму макромолекул; R_m – конформаційний радіус макромолекули; r – радіус робочого циліндра.

Характеристичний час t^* зсувної деформації макромолекули залежить від кількості ланок у макромолекулі, концентрації макромолекул в розчині і прямо пропорційний характеристичному часу сегментального руху.

Під час гелеутворення безперервно відбувається зміна концентрації макромолекул в системі, а також їхніх конформацій, тому можемо визначати значення фрикційної та пружної складових в'язкості і коефіцієнта b тільки в певний момент часу.

Отож, враховуючи наведені вище вирази, вивчення динаміки в'язкості золь-гель системи і її залежності від кутової швидкості ω обертання робочого циліндра дає змогу оцінити фрикційну і пружну складові в'язкості й оцінити динамічні властивості макромолекул.

Приклади експериментально визначених та обчислених за рівнянням (2) градієнтних залежностей в'язкості золь-гель систем зображено на рис. 1. Це дало змогу обчислити значення пружної та фрикційної складових в'язкості, а також параметра b за різних умов методом оптимізації у програмі ORIGIN 5.0 з точністю $\pm 0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$; $\pm 0,0001 \text{ с}^{-1}$ (табл. 1).

Розраховані параметри η_0 , η_s для досліджуваних систем наведені на рис. 2–4.

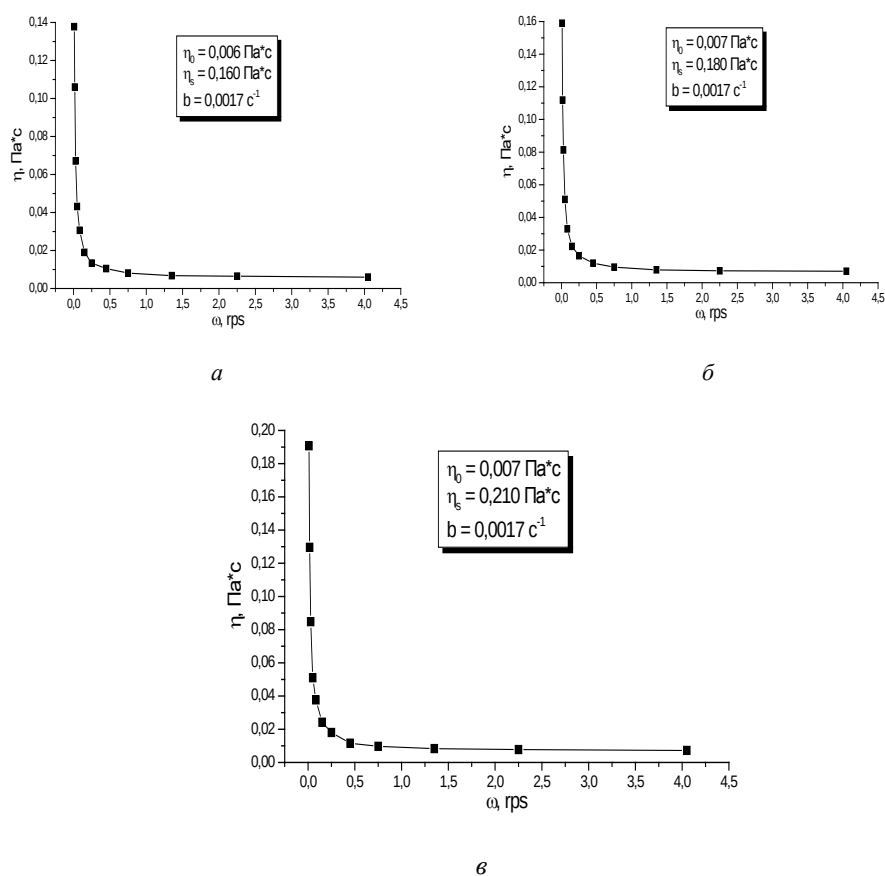
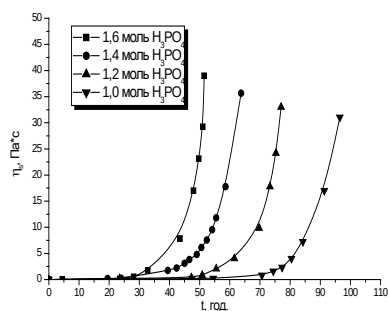


Рис. 1. Градієнтна залежність в'язкості системи $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:3:X:12$ (моль) зарізної концентрації кислоти: а) $X = 1, 2$; б) $X = 1, 4$; в) $X = 1, 6$; $t = 35^\circ\text{C}$ (точки – експериментальні дані, лінії – обчислені значення за рівнянням (4.7)).

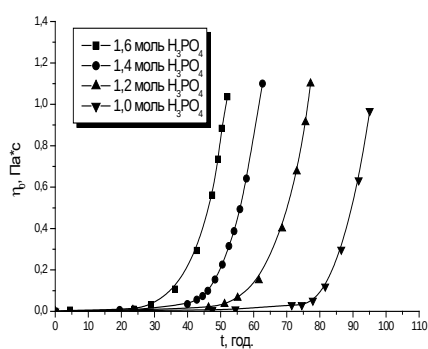
Таблиця 1

Реологічні параметри золь-гель систем

№ з/п	Співвідношення компонентів ТЕОС:С ₂ Н ₅ ОН:Н ₃ РО ₄ :Н ₂ О, моль	T, °C	η_o , Па·с	η_s , Па·с	b, с ⁻¹
1	1:3:1,2:12	35	0,006	0,160	0,0017
2	1:3:1,4:12	35	0,007	0,180	0,0017
3	1:3:1,6:12	35	0,007	0,210	0,0017
4	1:3:1,2:12	40	0,008	0,715	0,0048
5	1:3:1,4:12	40	0,007	0,404	0,0097
6	1:3:1,6:12	40	0,008	0,715	0,0048
7	1:3:1,2:12	45	0,010	0,220	0,0018
8	1:3:1,4:12	45	0,021	0,300	0,0016
9	1:3:1,6:12	45	0,140	6,500	0,0003
10	1,1:3:1,4:12	45	0,007	3,200	0,0020
11	0,9:3:1,4:12	45	0,010	0,200	0,0017
12	0,8:3:1,4:12	45	0,006	0,160	0,0017
13	0,7:3:1,4:12	45	0,005	0,170	0,0016
14	0,6:3:1,4:12	45	0,006	0,200	0,0017
15	0,4:3:1,4:12	45	0,0400	0,130	0,0020



а



б

Рис. 2. Залежність η_s (а) і η_o (б) системи ТЕОС:С₂Н₅ОН:Н₃РО₄:Н₂О = 1:3:Х:12 (моль) від часу при різних концентраціях Н₃РО₄; t = 40 °C.

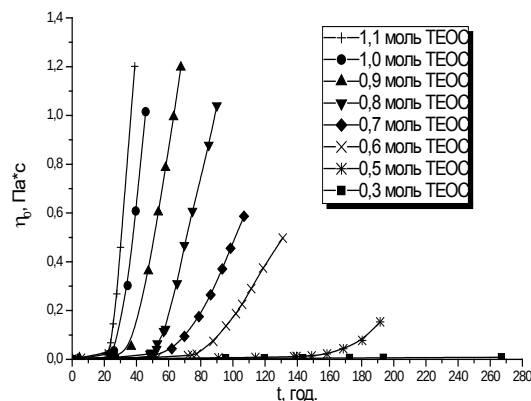


Рис. 3. Залежність η_0 системи $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O} = \text{X}:3:1,4:12$ (моль) від часу за різних концентрацій TEOS; $t = 45^\circ\text{C}$.

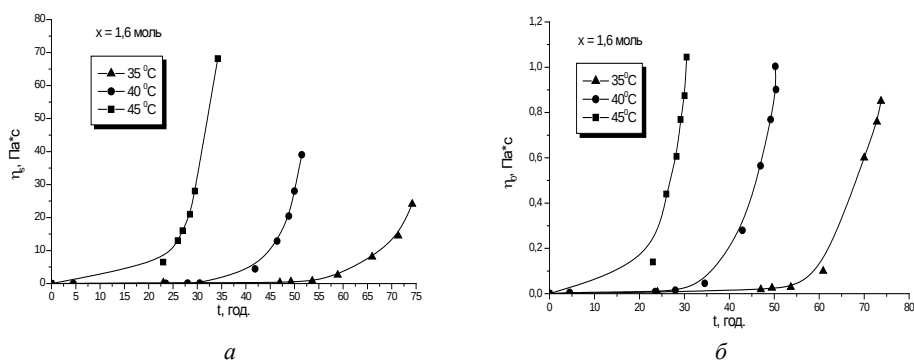


Рис. 4. Залежність η_s (а) і η_0 (б) системи $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:3:1,6:12$ (моль) від часу за різних температур.

Як видно з рисунків, всі криві мають дві ділянки. Пологій ділянці відповідає поступове зростання в'язкості системи, зумовлене реакціями поліконденсації продуктів гідролізу TEOS. Різка зміна нахилу кривих η_s-t і η_0-t відповідає початку гелеутворення. За графіками знайшли час досягнення перколяційної точки, який відповідає початку перекривання конформаційних об'ємів макромолекул, що структурує золь-гель систему.

З аналізу одержаних результатів випливає, що пружна складова в'язкості у всіх випадках більша від фрикційної складової, що свідчить про переважаючий вплив на в'язкість системи зсувної деформації олігомерних і полімерних молекул $(\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv)_n$, які можуть містити бокові групи $\equiv\text{Si}-\text{OR}$ і $\equiv\text{Si}-\text{OH}$.

За температурними залежностями часу досягнення перколяційної точки знайшли інтегральну енергію активації гелеутворення узоль-гель системах – $E =$

67,4 кДж/моль (рис. 5). Цю енергію активації не можна зарахувати до конкретної реакції, оскільки гелеутворення залежить від швидкості гідролізу, конденсації алкоксисилану та дифузії кластерів.

Значення енергії активації гелеутворення близьке до значення енергії активації поліконденсації (експериментально визначено 76,8 кДж/моль), що свідчить про лімітуючий вклад швидкості реакцій поліконденсації у сумарний золь-гель процес у цих системах.

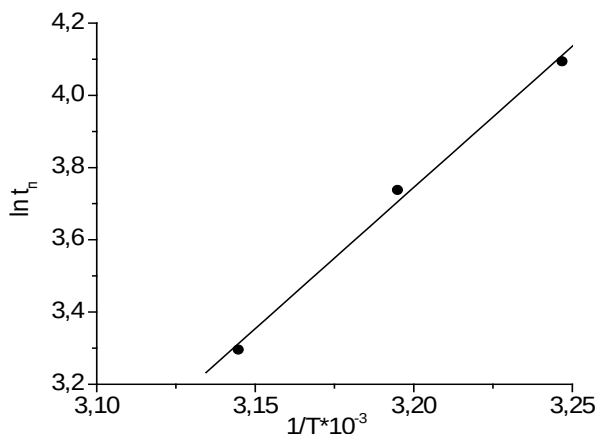


Рис. 5. Температурна залежність часу гелеутворення в координатах рівняння Арреніуса для системи ТЕОС:С₂Н₅ОН:Н₃РО₄:Н₂О = 1:3:1,4:12 (моль).

Отриманий масив експериментальних даних з визначення η_o , η_s , b і часу перколяції t_n , подано в табл. 2. Він дає змогу провести кореляційний і регресійний аналіз залежностей цих величин від початкового складу реакційної суміші, температури та тривалості золь-гель процесу.

З'ясували оптимальне співвідношення між концентрацією каталізатора і ТЕОС, а також визначили найкращий розчинник для цієї системи (етиловий спирт). Для кореляційних досліджень використовували ці співвідношення.

Умови проведення золь-гель процесу найбільше впливають на час перколяції. Тому найцікавішим є визначення регресійної залежності часу перколяції від умов проведення золь-гель процесу і реологічних характеристик реакційної суміші. Було проведено кореляційний та регресійний аналіз залежності часу перколяції від складу реакційної суміші, температури, складових в'язкості реакційної суміші (їхні значення брали до часу перколяції).

Внаслідок проведеного кореляційного аналізу виявили, що на час перколяції статистично значимого впливу реологічні характеристики реакційної суміші не мають. Парні коефіцієнти лінійної кореляції між часом перколяції t_n і η_o , η_s , b не перевищували 0,25.

Перехід золью в гель (час перколяції) означає, що в системі сформувалась достатня кількість макромолекул для того, щоб вони почали взаємодіяти між собою. Оскільки макромолекули $\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z$ формуються завдяки реакції полі-

конденсації, то відсутність стохастичного зв'язку часу перколяції від в'язкісних характеристик реакційної суміші означає, що реакція відбувається в режимі кінетичного контролю. Цей факт добре узгоджується зі значеннями енергії активації гелеутворення 54–65 кДж/моль, які характерні для кінетичної області. Це підтверджується і тим, що внаслідок кореляційного аналізу було виявлено залежність часу перколяції від початкової концентрації реагентів.

Таблиця 2

Час перколяції золь-гель систем за різних умов

T , К	C , моль/л	$n_{\text{ТЕОС}}$, моль	t_n , год
318	17,5	0,063	24,0
318	17,4	0,058	28,0
318	17,3	0,052	44,5
318	17,2	0,047	51,5
318	17,1	0,041	65,0
318	17,0	0,035	89,0
318	16,9	0,030	162,0
313	17,6	0,057	31,0
313	17,4	0,058	42,0
313	17,2	0,058	53,5
313	17,0	0,059	74,0
308	17,6	0,057	58,5
313	17,6	0,057	31,0
318	17,6	0,057	20,0
308	17,4	0,058	72,5
313	17,4	0,058	42,0
318	17,4	0,058	28,0
308	17,2	0,058	80,0
313	17,2	0,058	53,5
318	17,2	0,058	35,0

На підставі експериментальних даних була побудована регресійна залежність, яка дає змогу прогнозувати час перколяції від умов проведення процесу

$$\ln t_n = (40 \pm 6) - (23 \pm 2) \cdot \ln C - (1,5 \pm 0,14) \cdot \ln n_{\text{ТЕОС}} + (8500 \pm 500) \cdot \frac{1}{T}, \quad (4)$$

де C – загальна концентрація реагентів, моль/л; $n_{\text{ТЕОС}}$ – мольна частка ТЕОС; T – температура, К.

Якість екстраполяції експериментальних даних зображено на рис. 6.

Аналіз за Фішером підтверджує адекватність цього рівняння.

Це рівняння допомагає оцінити час перколяції в реакційних сумішах різного складу і за різних температур в діапазоні умов 0,35–1,4 моль ТЕОС, 25–60 °С. Крім того, рівняння засвідчує, що збільшення концентрації реагентів суміші і,

зокрема концентрації ТЕОС, приводить до зменшення часу перколяції. Підвищення температури теж веде до зменшення часу перколяції.

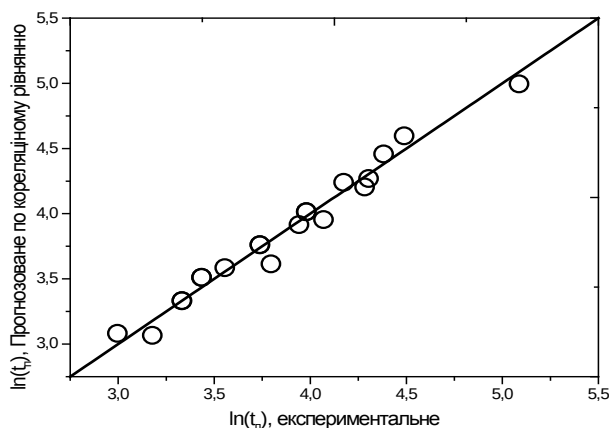


Рис. 6. Залежність експериментальної та прогнозованої за кореляційним рівнянням (4) величин $\ln(t_n)$.

Крім того, з кореляційного аналізу видно, що до точки гелеутворення значення η_o і η_s не мають стохастичного зв'язку між собою, а після точки гелеутворення такий стохастичний зв'язок між ними виявляється з достатньо значною величиною коефіцієнта парної кореляції ($R = 0,789$). Проведені оцінки масиву даних дають підстави вважати це значення коефіцієнта кореляції статистично значимим і це свідчить про зв'язок між цими величинами.

Причиною виникнення такого зв'язку між пружною та фрикційною складовими в'язкості може бути продовження проходження конденсаційних процесів уже після утворення гелю, що супроводжується виникненням ковалентних зв'язків між макромолекулами та утворенням просторової сітки. Цей процес повинен приводити одночасно до збільшення фрикційної та пружної складової в'язкості (рис. 7).

Кореляційний аналіз значення b від умов синтезу та складових в'язкості виявив, що значення цієї величини не залежить від η_o , η_s до та після порогу перколяції. З'ясовано, що до порогу перколяції основним чинником, що визначає b , є концентрація ТЕОС. На рис. 8 зображено залежність b від початкової концентрації ТЕОС.

З наведених даних можна побачити, що ці величини пов'язані між собою досить тісною прямо пропорційною залежністю ($R = 0,993$). Оскільки значення коефіцієнта b визначається за рівнянням (3), а процес, як було показано вище, відбувається в кінетичній області, то збільшення значення b можна пояснити тим, що збільшення початкової концентрації ТЕОС сприяє збільшенню гідродинамічного радіуса макромолекули, де значення t^* від збільшення концентрації ТЕОС суттєво не залежить, бо визначається величиною сегмента. Така характеристика до порогу перколяції суттєво не залежить від умов синтезу.

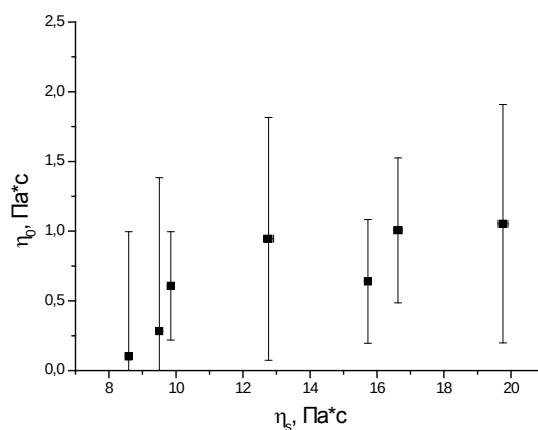


Рис. 7. Залежність пружної η_s і фрикційної η_o складових в'язкості ЗГС після порогу перколяції.

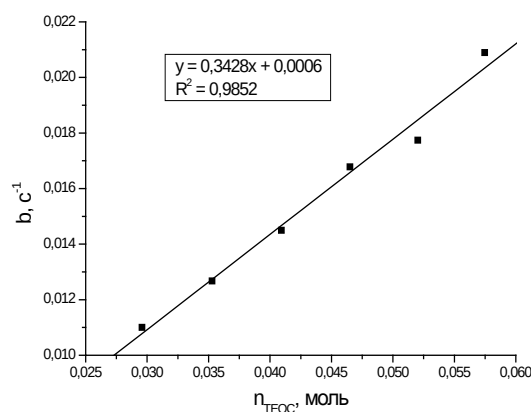


Рис. 8. Залежність значення коефіцієнта b від початкової концентрації ТЕОС до часу перколяції t_n .

Після порогу перколяції залежність коефіцієнта b від початкової концентрації ТЕОС не простежується. Коефіцієнт парної кореляції між цими двома параметрами не перевищує 0,25, що може означати дуже слабкий стохастичний зв'язок між цими двома чинниками.

Головний чинник, який визначає значення коефіцієнта b після порогу перколяції, є час, за якого досягається перколяція. Про це свідчать дані, зображені на рис. 9, на якому показана залежність коефіцієнта b від t_n . З наведеного графіка можна побачити, що значення коефіцієнта b обернено пропорційне часу перколяції з коефіцієнтом лінійної кореляції $R = 0,989$.

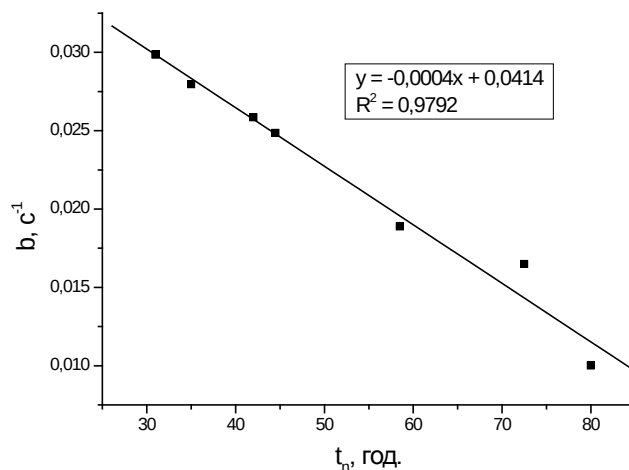


Рис. 9. Залежність значення коефіцієнта b від початкової концентрації ТЕОС після часу перколяції t_n .

Отже, спостерігається зміна чинника впливу на цей параметр при переході системи з золю в гель. Внаслідок утворення просторової сітки домінуючим чинником за рівнянням (3) стає не гідродинамічний радіус макромолекули, а збільшення t^* . Така зміна добре узгоджується з залежністю значення b від часу формування системи, де простежувався мінімум значення b в області, близькій до часу перколяції.

4. Висновки

Дослідження динаміки в'язкості золь-гель систем на основі ТЕОС дало змогу визначити пружну та фрикційну складові в'язкості золь-гель систем на основі тетраетоксисилану під час золь-гель перетворення. Зміна в'язкості золь-гель систем має перколяційний характер. Час досягнення перколяційної точки зменшується зі збільшенням температури, збільшенням концентрації ТЕОС і каталізатора в системі. Виведено кореляційне рівняння, яке дало підстави прогнозувати час досягнення перколяційної точки у даних золь-гель системах за різних умов.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Шилова О.А., Шилов А.А.* Нанокompозиційні оксидні і гібридні органо-неорганічні матеріали, одержувані золь-гель методом. Синтез. Властивості. Застосування // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 9–83.
2. *Максимов А.И., Мошиников В.А., Тацров Ю.М., Шилова О.А.* Основы золь-гель технологии нанокompозитов // С.-Пб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2007. – С. 156.
3. *Biorelated polymers and gels* / Ed. by T. Okano. San Diego: Acad. Press, 1998. – 568 p.
4. *Althues H., Henle J., Kaskel S.* Functional inorganic nanofillers for transparent polymers // Chem. Soc. Rev. – 2007. – Vol. 36. – P. 1454–1465.

5. *Wichterle O.* Soft contact lenses // Ed. by M. Ruben, New York: Wiley, 1978.
6. *Мальцева Т.В.* Неорганические протонпроводящие наноматериалы: перспективы применения в мембранных топливных элементах // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології. – 2004. – Т. 2, № 3. – С. 875–894.
7. *Помогайло А.Д.* Гібридні полімер-неорганічні нанокомпозити // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 60–89.
8. *Ганчо А.В., Маслюк А.С., Левицький В.С.* Вплив природи функційноактивних полімерів на процес золь-гель переходу водорозчинних силікатів // Вісник НУ «Львівська політехніка», 2011. – С. 418–422.
9. *Medvedevskikh Yu.G., Voronov S.A., Zaikov G.E.* Conformation of Macromolecules. Thermodynamic and Kinetic demonstrations. Nova Science Publishers, Inc. N.Y., 2007. – P. 249.

SUMMARY

Oksana DEMCHYNA, Iryna YEVCHUK

RHEOLOGY OF SOL-GEL SYSTEMS BASED ON TETRAETHOXSILANE

*L.M. Lytvynenko institute of physical-organic chemistry and coal chemistry
National Academy of Science of Ukraine
3a Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine;
e-mail: demchynaoksana@ukr.net*

Investigation of the viscosity of sol-gel systems based on tetraethoxysilane allowed to reveal the changes in elastic and frictional components of viscosity for these systems and to identify factors that affect the process of gelation. It was established that the change in viscosity of sol-gel systems has percolation character. The time of achievement of percolation point depends on the system composition and temperature of the process: with increasing of temperature the time of achievement of percolation point decreases; increase in TEOS concentration also leads to decreasing of the time of achievement of percolation point. Suggested correlation equation predicts the time of achievement of percolation point in investigated sol-gel systems under different conditions and may be used at obtaining of inorganic and organic-inorganic nanocomposite materials by sol-gel technique.

Keywords: sol-gel process, tetraethoxysilane, regression analysis.

Стаття надійшла 09.12.2013.
Після доопрацювання 24.03.2014.
Прийнята до друку 09.06.2014.

УДК 541.127 : 541.182.05

Андрій КИЦЯ, Юрій ГРИНДА, Лілія БАЗИЛЯК, Юрій МЕДВЕДЕВСЬКИХ

КІНЕТИКА ДИФУЗІЙНО-КОНТРОЛЬОВАНОЇ НУКЛЕАЦІЇ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ ЧАСТИНОК МІДІ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ,
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна
e-mail: fizximiklviv@gmail.com*

З використанням методу волюмометрії досліджено кінетику формування ультрадисперсних частинок міді за реакцією відновлення йонів міді гіdraзином у лужному середовищі за різних температур. З використанням методу електронної мікроскопії з'ясовано, що переважна більшість частинок є правильної октаедричної форми. Запропоноване рівняння для опису швидкості дифузійно-контрольованої нуклеації та розраховані коефіцієнти дифузії атомів міді у воді, які задовільно корелюють з відомими літературними даними.

Ключові слова: ультрадисперсні частинки міді, гомогенна нуклеація, кінетика реакції.

ВСТУП

Створення нових матеріалів на основі колоїдних частинок металів підгрупи міді є пріоритетним напрямком розвитку сучасної науки та техніки. Такі матеріали мають унікальні каталітичні, оптичні, бактерицидні властивості і їх використовують у багатьох галузях науки і техніки, зокрема при виготовленні високоактивних каталізаторів, опто- та біосенсорів, провідників та ін. [1–4]. Основні вимоги, які ставлять до методів синтезу колоїдних частинок – це контроль за розміром та полідисперсністю отримуваних матеріалів. В літературі описана велика кількість методик синтезу нано- та ультрадисперсних частинок міді (Cu–УДЧ), які дають змогу отримувати матеріали з різними характеристиками [5]. Незважаючи на великий фактичний матеріал, більшість таких праць спрямована на вивчення впливу природи та концентрації прекурсорів, стабілізаторів, а також умов синтезу на властивості отриманого матеріалу для кожного окремого випадку і є практично несистематизованими, що не дає підстав прогнозувати коректувати методики синтезу для отримання колоїдних частинок заданого розміру. Водночас, природа та механізм фізико-хімічних перетворень, які відбуваються в системі, матимуть визначальний вплив на розмір і полідисперсність отримуваних матеріалів.

Зокрема, за умови гомогенної нуклеації утворення колоїдних частинок у розчині відбувається за декілька стадій, які можна поділити так. Перша стадія процесу – це стадія накопичення атомів міді в розчині для створення перенасичення, при якому можливе подолання енергетичного бар'єра формування зародків нової фази.

Досягаючи деякого значення перенасичення, яке визначається рівнянням Гіббса-Томсона, відбувається дифузійно-контрольований акт утворення зародків нової фази та подальший їхній ріст. Зауважимо, що саме співвідношення швидкостей таких процесів матиме визначальний вплив на розмір і полідисперсність утворюваних *Cu*-УДЧ. Мета нашої роботи – вивчити кінетичні закономірності реакції відновлення йонів міді гідратином і визначити активаційні параметри стадії дифузійно-контрольованого зародження нової фази при формуванні *Cu*-УДЧ.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

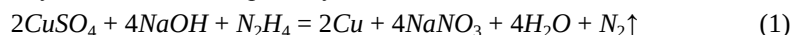
Синтез *Cu*-УДЧ проводили в герметичному скляному реакторі з термостатуючою оболонкою, який обладнаний магнітною мішалкою і термометром за реакцією відновлення сульфату міді гідратином в лужному середовищі в присутності Трилону Б як комплексоутворювача.

Кінетику реакції вивчали за методом волюмометрії з використанням U-подібного рідинного манометра. Конверсію визначали неперервно під час проходження реакції за зміною висоти стовпця рідини в манометрі. Залишкову концентрацію йонів міді визначали фотометрично з використанням спектрофотометра УФ-видимого діапазону UVmini-1240 (P/N 206-89175-92; P/N 206-89175-38; Shimadzu Corp., Kyoto, Japan).

Форму, елементний склад і середній розмір *Cu*-УДЧ оцінювали з використанням скануючого електронного мікроскопа EVO-40XVP (Carl Zeiss) з системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy. Полідисперсність *Cu*-УДЧ визначали на підставі аналізу понад 100 окремих частинок з використанням розподілу Гауса.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХНІ ОБГОВОРЕННЯ

Cu-УДЧ синтезувалися за реакцією (1) [6] в присутності 10 моль/м³ Трилону Б як комплексоутворювача та за таких концентрацій реагуючих речовин: $[CuSO_4] = 10$ моль/м³, $[NaOH] = 400$ моль/м³ та $[N_2H_4] = 200$ моль/м³ в діапазоні температур від 313 до 353 К. З використанням методу спектрофотометрії виявили, що загальна конверсія реакції у всіх випадках перевищує 98 %.



Кінетичні криві процесу (рис. 1) мають яскраво виражений автокаталітичний характер, де повільна початкова ділянка кривої відповідає стадії накопичення атомів міді в розчині, а подальший швидкий ріст конверсії реакції – стадії росту зародків міді.

З використанням методу скануючої електронної мікроскопії визначений розмір $d \pm \Delta d$ (рис. 2) отриманих *Cu*-УДЧ та розрахована їхня загальна концентрація (див. табл.).

За кінетичними кривими розрахований час тривалості початкової стадії t_0 , який відповідає стадії накопичення атомів міді при формуванні *Cu*-УДЧ (див. табл.).

Оскільки склад системи на стадії накопичення атомів міді практично не змінюється в зв'язку з набагатонижчим значенням критичної концентрації $[Cu^0]_{cr}$ атомів міді в розчині порівняно з вихідною концентрацією реагентів, то швидкість w_x відновлення йонів міді можна записати у вигляді

$$w_x = \frac{[Cu^0]_{cr}}{t_0}. \quad (2)$$

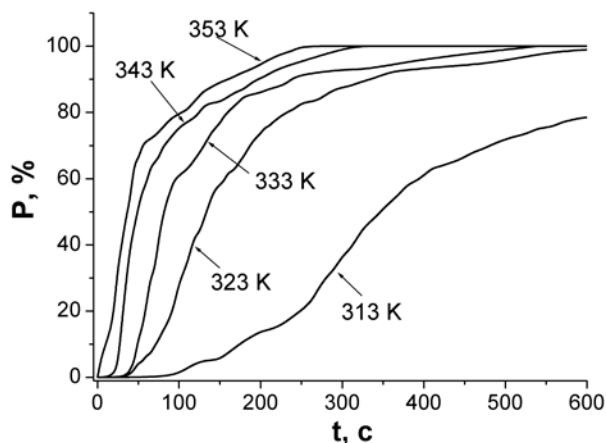


Рис. 1. Кінетичні криві реакції відновлення йонів міді гідразинном при різних температурах в одиницях конверсії.

Швидкість гомогенної нуклеації є швидким флуктуаційним процесом, який, імовірно, лімітується дифузійним перенесенням атомів міді в об'єм зародка. Тому швидкість нуклеації (w_N) можна описати рівнянням

$$w_N = J 4\pi r_{cr}^2 N_{cr} . \quad (3)$$

r_{cr} і N_{cr} – критичний радіус зародка та кількість зародків, відповідно; J – густина дифузійного потоку, який можна записати як добуток коефіцієнта дифузії D атомів міді та градієнта їхньої концентрації в напрямі до центра об'єму майбутнього зародка

$$J = D \frac{d[Cu^0]}{dx} , \quad (4)$$

де x – координата перенесення.

Наближено градієнт концентрації атомів міді можна описати так:

$$\frac{d[Cu^0]}{dx} = \frac{[Cu^0]_{cr} - [Cu^0]_{\infty}}{r_{cr}} . \quad (5)$$

Тут $[Cu^0]_{\infty}$ – рівноважна концентрація атомів міді у воді.

Очевидно, що $[Cu^0]_{cr} \gg [Cu^0]_{\infty}$, тому рівняння (3) можна записати у вигляді

$$w_N = D[Cu^0]_{cr} 4\pi r_{cr} N_{cr} . \quad (6)$$

Як видно з наведених СЕМ-зображень (рис. 2), переважна більшість отриманих Cu-УДЧ є правильної октаедричної форми. Цей факт свідчить про те, що коагуляції зародків або Cu-УДЧ немає або є незначною. Водночас, значна різниця між швидкостями стадій зародження і росту нової фази дає підстави з високою імовірністю стверджувати, що загальна кількість частинок не змінюється протягом

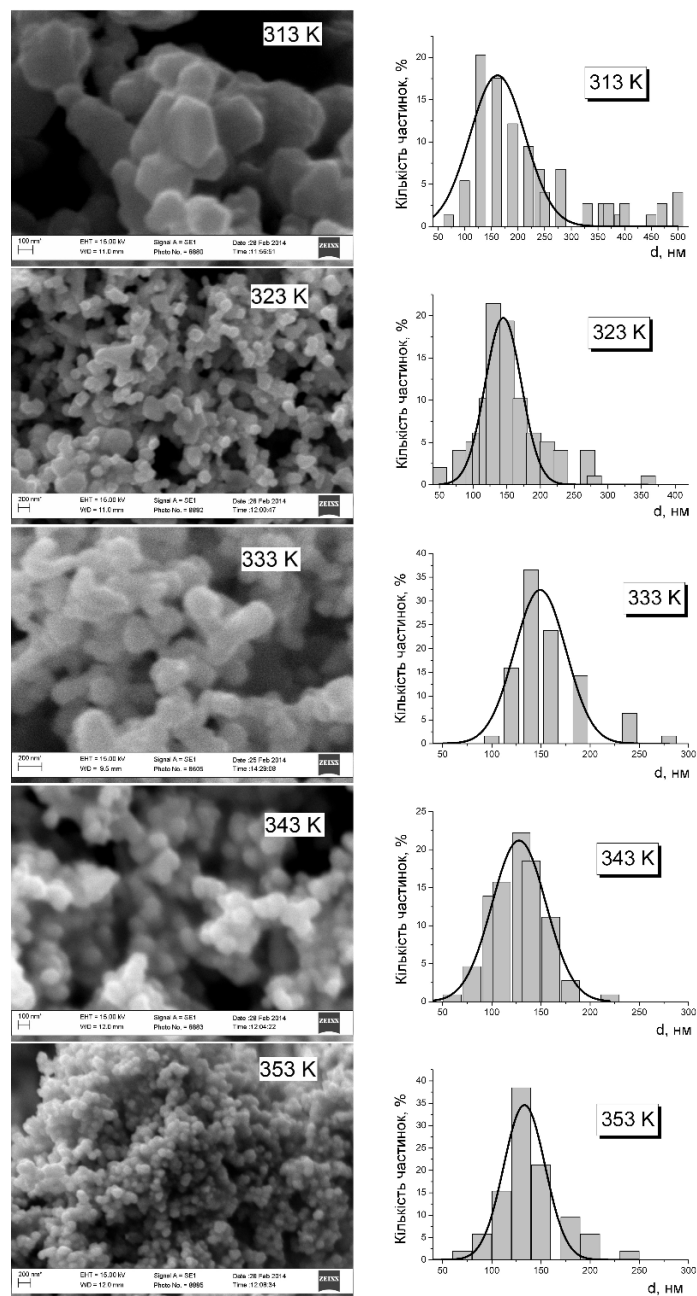


Рис. 2. СЕМ-зображення отриманих при різних температурах Cu -УДЧ *a* та їхній розподіл за розмірами *б*.

всього процесу, отже, кількість зародків нової фази N_{cr} можна прирівняти до загальної кількості N отриманих Cu -УДЧ (див. табл.).

Згідно з класичною кінетичною теорією Я. Френкеля, ймовірність W утворення зародків нової фази визначається співвідношенням

$$W = C \exp\left\{-\frac{\Delta G_{cr}}{kT}\right\} = C \exp\left\{-\frac{4\pi\sigma(r_{cr})r_{cr}^2}{3kT}\right\}. \quad (7)$$

Однак стала C в цьому рівнянні не є визначеною.

Ми вважаємо, що величина $\exp\left\{-\frac{\Delta G_{cr}}{kT}\right\}$ визначає ймовірність утворення одного зародка в об'ємі $\frac{4}{3}\pi r_{cr}^3$, отже, кількість зародків N_{cr} в одиниці об'єму (або їхня концентрація) дорівнюватиме

$$N_{cr} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_{cr}^3} \exp\left\{-\frac{\Delta G_{cr}}{kT}\right\} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_{cr}^3} \exp\left\{-\frac{4\pi\sigma(r_{cr})r_{cr}^2}{3kT}\right\}. \quad (8)$$

Треба врахувати, що в рівняннях (7) і (8) значення поверхневого натягу міді $\sigma(r_{cr})$ є функцією радіуса r_{cr} зародка і згідно з рівнянням Гіббса-Толмена-Кеніга-Баффа описується виразом [7–8]

$$\sigma = \frac{\sigma^\infty}{\delta} \exp\left(-\sum_{k=1}^3 \frac{z_k^2 \ln(r/\delta - z_k)}{3z_k^2 + 4z_k + 2}\right). \quad (9)$$

Тут σ^∞ – значення поверхневого натягу для масивної речовини; δ – параметр Толмена; r – радіус частинки; $z_k = (-0,558; -0,721 + i0,822; -0,721 - i0,822)$ – корені кубічного рівняння $3z^3 + 6z^2 + 6z + 2 = 0$.

Спільне розв'язання рівнянь (8) і (9) допомогло розрахувати критичні радіуси зародків нової фази і відповідні їм значення поверхневого натягу для кожної з умов синтезу Cu -УДЧ (див. табл.).

Оскільки швидкість нуклеації w_N і значення критичної концентрації атомів міді $[Cu^0]_{cr}$ за умов проведення експерименту не може бути виміряна безпосередньо, то для розрахунку коефіцієнта дифузії D атомів міді в розчині використали рівняння (6).

Для цього потрібно врахувати, що нуклеація можлива лише за сталого значення $[Cu^0]_{cr}$, тобто при миттєвій рівності швидкостей хімічного w_x і дифузійного w_N процесів. Тому при зіставленні (2) та (6) і скороченні невідомої величини $[Cu^0]_{cr}$ можна отримати вираз для опису коефіцієнта дифузії атомів міді

$$D = (4\pi r_{cr} N_{cr} t_0)^{-1}. \quad (10)$$

Розраховані значення D (див. табл.) є близькими до значення коефіцієнта дифузії йонів Cu^{2+} ($D_{Cu^{2+}}^{25} = 0,72 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [9]).

За температурною залежністю коефіцієнта дифузії атомів міді розраховане значення енергії активації дифузії (рис. 3), яке дорівнює 18 кДж/моль.

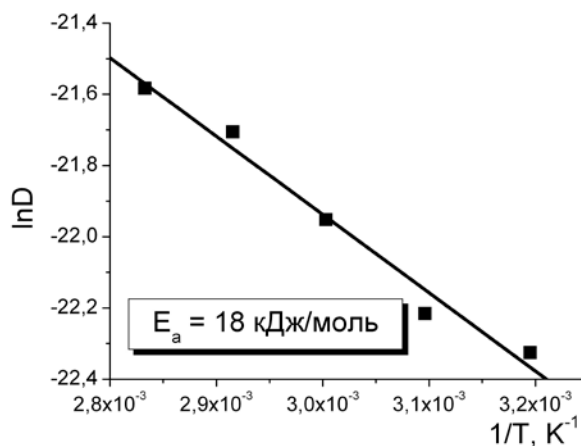


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта дифузії атомів міді в координатах рівняння Арреніуса.

Експериментально визначені і розраховані кінетичні параметри нуклеації та розмір отриманих *Cu*-УДЧ залежно від температури

Таблиця

T, K	t_0, c	$d \pm \Delta d, nm$	$[N] \times 10^{-16}, m^{-3}$	r_{cr}, nm	$\sigma, Дж/м^2$	$D \cdot 10^9, м^2/с$
313	100	160 ± 100	1,5	0,262	0,412	0,20
323	50	150 ± 60	2,7	0,263	0,414	0,22
333	35	150 ± 50	2,9	0,266	0,416	0,29
343	20	130 ± 60	4,0	0,267	0,418	0,37
353	15	130 ± 40	4,7	0,270	0,421	0,42

ВИСНОВКИ

На підставі результатів дослідження кінетики реакції відновлення йонів міді гідролизом у лужному середовищі запропоновано рівняння для опису швидкості стадії гомогенної нуклеації при формуванні *Cu*-УДЧ. З використанням розв'язку рівняння Гіббса-Толмена-Кеніга-Баффа в наближенні $\delta = const$, розраховані значення критичного радіусу та поверхневого натягу зародка міді. Визначено енергію активації дифузії атомів міді. Порядок розрахованих значень коефіцієнтів дифузії атомів міді добре узгоджується з порядком коефіцієнта дифузії йонів міді у водному середовищі. Цей факт свідчить про правомірність запропонованого механізму дифузійно-контрольованої нуклеації *Cu*-УДЧ.

ЛІТЕРАТУРА

1. Егорова Е. М., Ревина А. А., Ростовщикова Т. Н. и др. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. – 2001. – Т. 42. – №5. – С. 332–338.

2. Jabbari A., Heli H., Hajjizadeh M., Moosavi-Movahedi A.A. A Nonenzymatic Biosensor Based on Copper Nanoparticles Modified Electrode for Detection of Acetylcholine // *Conf. Proc IEEE Eng. Med. Biol. Soc.* – 2008. – P. 2314-7.
3. Homola J. Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108. – P. 462–493.
4. Yabuki A., Arriffin N. Electrical conductivity of copper nanoparticle thin films annealed at low temperature // *Thin Solid Films.* – 2010. – Vol. 518, N. 23. – P. 7033–7037.
5. Umer A., Naveed S., Ramzan N. Selection of a Suitable Method for the Synthesis of Copper Nanoparticles // *NANO.* – 2012. – Vol. 7, N. 5. – P. 1230005 (18).
6. Одрит Л., Огг Б. Химия гидразина / Пер. с англ. – М.: ИИЛ, 1954. – 238 с.
7. Киця А. Р., Гринда Ю. М., Базиляк Л. І., Медведєвських Ю. Г. Кінетика і термодинаміка гомогенної нуклеації наночастинок срібла у водному середовищі // *Збірник тез доповідей XIV наукової конференції Львівські хімічні читання-2013*, Львів. – 26–29 травня 2013 р. – С. У67.
8. Rekhviashvili S. Sh. On the Size Dependence of the Surface Tension // *Tech. Phys.* – 2011. – Vol. 56, N. 1.–P. 143–146.
9. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.

SUMMARY

Andriy KYTSYA, Yuriy HRYNDA, Liliya BAZYLYAK, Yuriy MEDVEDEVSKIKH
KINETICS OF DIFFUSION-CONTROLLED NUCLEATION OF ULTRA DISPERSE COPPER PARTICLES IN AQUEOUS MEDIUM

*L.M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry
National academy of sciences of Ukraine
3rd Naukova Str., 79053Lviv, Ukraine
e-mail: fizximiklviv@gmail.com*

Kinetics of the ultradisperse copper particles formation by the reaction of reduction of copper ions with hydrazine in alkaline medium at different temperatures has been investigated using the volumetry method. Using the method of electron microscopy it was determined that the main part of the particles is characterized by octahedral shape. The equation describing therate of diffusion-controlled nucleation has been proposed as well as the diffusion coefficients of copper atoms in water were calculated which satisfactorily correlate with the known literature data.

Keywords: ultradisperse copper particles, homogeneous nucleation, kinetics of the reaction.

Стаття надійшла 05.11.2013.
Після доопрацювання 21.03.2014.
Прийнята до друку 09.06.2014.

УДК 544.023.2:722.5 547.741+676.026.723.2

Михайло ЯЦИШИН, Юлія ГНІЗДЮХ

ПОЛІПІРОЛ. МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХОНЬ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

Розглянуто методи одержання електроактивних покриттів поліпіролу на велико-розмірних (платівки, листи, стрічки, нитки, волокна тощо) матеріалах різної полімерної природи та геометричної форми.

*Проаналізовано способи підготовки субстратів – підкладок до нанесення поліпірольних шарів чи плівок. Виявлено, що методи нанесення поліпіролу на непровідні полімери різної природи можна виконувати трьома різними способами: перший – хімічна полімеризація з розчину *in situ*; другий – парофазова полімеризація з парів над: піролом, розчинами піролу; третій – комбіновані методи, наприклад, електрохімічний із розчинів піролу, в якому перший шар отримували полімеризацією *in situ* чи проводили металізацію поверхні непровідного полімеру.*

*З'ясовано, що для нанесення поліпіролу на субстрати з розчину *in situ* практикують три підходи: перший – початкове витримання субстрату в розчині піролу з наступним додаванням окисника; другий – витримання субстрату у розчині окисника з наступним додаванням піролу; третій – полімеризація піролу на субстраті за наявності і піролу, і окисника в полімеризаційному розчині.*

Наведено способи синтезу, фізико-хімічні властивості, приклади застосування композиційних матеріалів на основі не електропровідних масивних полімерів природного, штучного та синтетичного походження.

Ключові слова: поліпірол, модифікація, поверхня, полімерні матеріали, застосування.

Поліпірол належить до нового класу полімерів – електропровідних полімерів – синтетичних металів, які володіють електронними, електропровідними, магнітними, електрохромними, оптичними та іншими властивостями.

Електропровідні полімери (ЕПП), особливо поліанілін і поліпірол (ППі), завдяки простоті синтезу, легкій вазі, яка критично важлива в аерокосмічних застосуваннях, стабільності, екологічності, легкості обробки, корозійній стійкості і змінюваній питомій електропровідності від ізолятора до близької до металеві є найбільш багатообіцяючими альтернативними матеріалами для створення захисних екранів від електромагнітного інтерференційного випромінювання. Значна характеристика екранування поглинання для цих матеріалів, окрім того, подібність до металів, роблять ЕПП корисними в різних застосуваннях, що потребують не лише високого поглинання електромагнітного випромінювання, а й екрануючого поглинання, наприклад, у технології «Стелз» [1]. Сьогодні ведеться значна робота з розробки нових методів синтезу ЕПП і нанесення їх на матеріали різної природи – створення композитів, досліджень можливих застосувань і випробувань у різних

технологіях, наприклад, хемо- і біосенсорика, захисні екрануючі покриття, композитні матеріали тощо.

Серед методів синтезу ППі провідне місце займає хімічний синтез – окиснення піролу (Пі) різними окисниками у водних кислотних розчинах [2–4]. Цей метод використовують не тільки для отримання дисперсного ППі, а й для модифікації різних за розміром (нанорозмірних, дрібнодисперсних, ниток, волокон, платівок тощо) матеріалів неорганічного та органічного походження (полімерів – синтетичних, штучних чи природних) у процесі синтезу (*in situ*). Проблема нанесення електроактивних полімерів і ППі, зокрема, у вигляді плівок чи шарів на плівковій підкладці має важливе практичне значення, наприклад, для отримання катодних матеріалів хімічних джерел струму, компонентів амперметричних біосенсорів, конденсаторів і суперконденсаторів, захисних покриттів у напівпровідникових анодах і фотоелектрохімічних чарунках, електричних контактів в електролюмінесцентних діодах, антистатичних, антикорозійних покриттів, електромагнітних екранів, електрохімічних мікро- та наноприводів (штучних м'язів). Ще одним важливим аспектом хімії спряжених полімерів і ППі є модифікація поверхонь субстратів позитивно зарядженими шарами, тобто надання їм додатних зарядів [5].

Частина ППі, що утворюється в об'ємі реакційного середовища, самочинно осідає безпосередньо на поверхню різних матеріалів (субстратів), занурених у полімеризаційний розчин, а інша частина може випадати у вигляді дисперсії на дно реакційного посуду. Співвідношення між масами нанесеного на поверхню субстрату й осадженим на дно реактора ППі залежить від умов і може змінюватися у широких межах. Щоб ефективно покрити матеріали шаром ППі, треба змінити цей розподіл на користь формування полімерного шару на субстраті. Цього досягають передусім вибором умов проведення реакції окиснення Пі, співвідношенням концентрацій окиснювач–мономер, температури реакції й відповідної попередньої підготовки поверхні субстрату, зокрема, і попередньої адсорбції мономера на субстраті, який покривають [4]. За таких умов полімеризацію Пі в реакційному об'ємі не можна повністю пригнітити, але прийнятно високий вміст ЕПП, нанесений на поверхню, може бути досягнутий завдяки підбору умов проведення реакції.

За проходженням хімічної реакції, за умови дуже малої концентрації Пі, можна стежити за допомогою спектральних методів, наприклад, ультрафіолетового та видимого діапазону завдяки чорному забарвленню, яке виникає внаслідок утворення плівки ППі, для якої характерна наявність інтенсивного поглинального діапазону в спектрі напівокисненої та повністю окисненої форми полімеру.

Під час окиснювальної полімеризації Пі головню полімеризується з'єднанням мономерів в α, α' -положеннях [6] (див. схему 1):

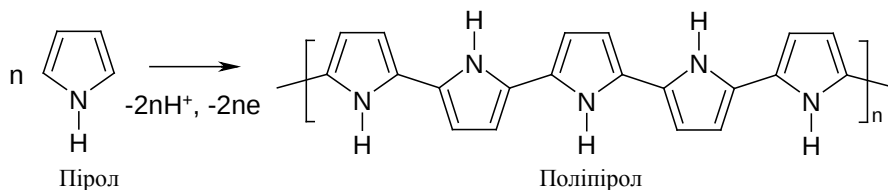
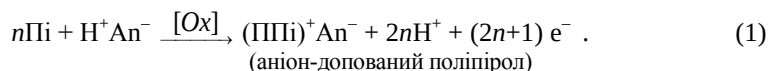
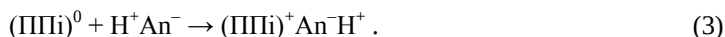


Схема 1. Окиснювальна полімеризація піролу [6].

Хімічну полімеризацію Пі в кислотному середовищі загалом можна описати таким рівнянням:



Отриманий в результаті синтезу ППі є допованим – має високу електропровідність. Зазвичай для підвищення питомої електропровідності ППі піддають дедопуванню в лужному середовищі (рівняння 2), а відтак повторно допують кислотою, що призводить до утворення відповідної солі поліпіролу (рівняння 3):



Крім кислотного допування ППі-основи, можливе й окиснювальне допування, яке відбувається з видаленням електрона з π -системи скелета макромолекули (схема 2, а) з утворенням вільного радикала та безспінового позитивного заряду – полярону (схема 2, б), а потім і біполярону (схема 2, в).

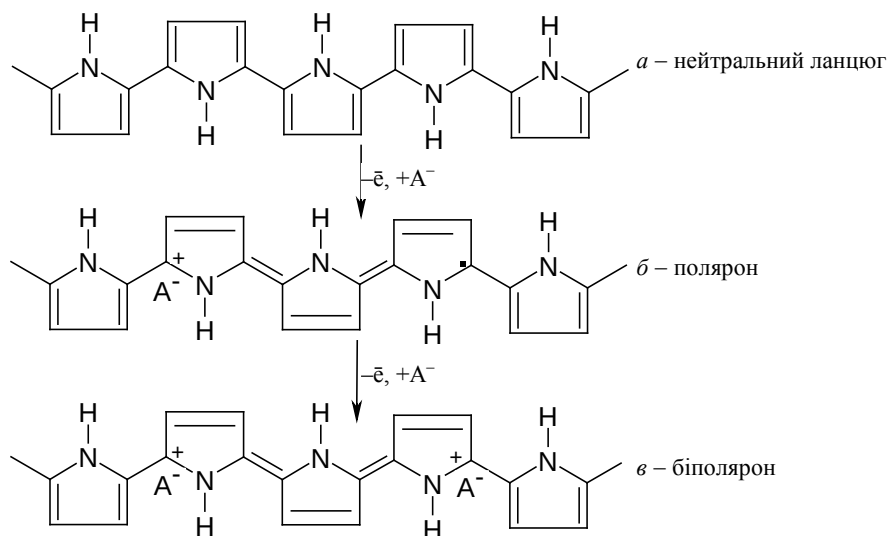


Схема 2. Формування поляронів і біполяронів у молекулярному ланцюзі поліпіролу [7].

Катіон-радикали приєднані один до одного через локальний резонанс заряду та радикала. У цьому випадку послідовність хіноїдних циклів отримує деформовану ділянку високої енергії стосовно решти частини ланцюга. Створення та розділення цих дефектів забирає значну кількість енергії. Це обмежує кількість хіноїдних циклів, які можуть з'єднати ці два види зв'язків разом. Цю комбінацію ділянок заряду та радикалів назвали поляроном (див. схему 2, б). При подальшому окисненні вільний радикал полярону видаляється, створюючи нову безспінову частинку, яка називається біполярон, і має нижчу енергію, ніж два окремі полярони. При високому

ступені допущення стає можливим об'єднання двох поляронів, щоб сформувати біполярон, як показано на схемі 2, в. Доведено, що допущення впливає на розмір упаковки макромолекул, і пірольні цикли з'єднані подвійним (π - σ) зв'язком швидше в хіноїдній формі, ніж у нормальній ароматичній формі (схема 1).

Поліпірол у різних формах – станах має різні фізико-хімічні властивості, завдяки чому потенційно може мати різноманітне застосування [2–4].

Актуальне завдання, над яким працюють дослідники уже впродовж 20 років, – це створення різних композитних матеріалів. До таких зачисляють матеріали на основі неелектропровідних полімерів і високомолекулярних сполук різного походження. Поєднання властивостей традиційних полімерів і ППі розширює можливості його застосування. Із широкої гами композитних матеріалів на основі полімерів і ППі варто окремо виділити композитні матеріали, які отримали шляхом модифікації великих за розміром об'єктів на основі традиційних полімерів: волокна, нитки, пряжа, плівки, пластини та ін.

Модифікація полімерних субстратів ППі

Зазвичай ЕППі, у тім числі і ППі, модифікують неорганічні й органічні полімерні матеріали. Модифікація природних, штучних і синтетичних полімерів ППі призводить до набуття ними інших властивостей, наприклад, оптичних, у тім числі електропровідності за умов допущення ППі. Перелічені полімери забезпечують кращі механічні властивості ППі, зокрема, пластичність. Модифіковані ППі високомолекулярні сполуки можуть мати різне застосування.

Хімічне окиснення Пі різними окисниками у водних розчинах мінеральних кислот дає змогу отримати на поверхні матеріалів різної природи (поліетилен, поліестер, поліакрилонітрил, поліетилентерефталат (ПЕТФ), волокна шерсті, целюлози, бавовни тощо) електроактивні, адсорбційні та каталітичні покриття [3, 4, 8, 9].

Важливим напрямом такої модифікації є нанесення плівок ППі чи шарів на полімерні (плівкові, тканинні, сітчасті, волокнисті, ниткоподібні) субстрати методом *in situ* в ході хімічного окиснення Пі.

Одна з проблем, яка може виникнути у разі покриття полімерних субстратів ЕППі, полягає в їхній адгезивній взаємодії та зміні питомої електропровідності. Адгезія ППі з термопластичним матеріалом може бути підвищена шляхом нагріву субстрату з полімерним покриттям до його температури розм'якшення з подальшим охолодженням [10] або спеціальною підготовкою поверхні субстрату до нанесення шару ППі [10]. Враховуючи непластичність і крихкість ППі, значимість пошуків поліпшення його механічних властивостей є дуже важливим науковим завданням.

Методи нанесення плівок ППі в електрохімічних протічних кюветах, хімічне окиснення *in situ*, паро-фазова і безперервна паро-фазова полімеризації використовують для модифікації масивних полімерних субстратів як підтримувальних матриць. З огляду на властивості високомолекулярних сполук важливим питанням є досягнення високоадгезивних покриттів.

Підготовка субстратів для модифікації ППі

Для модифікації субстратів плівками поліпіролу їх попередньо обробляли за допомогою різних методів. Залежно від матеріалу субстрату його підготовка може

бути простою (промивання розчинником) чи досить складною (промивання, нанесення модифікуючих плівок різної природи тощо).

Мембрани з нафйону (Nafion-117) попередньо кип'ятили в 5 % H_2O_2 , а потім у 0,5 М H_2SO_4 , промивали в киплячій воді [11]. Арамідні волокна (Kevlar 49, Du Pont) перед полімеризацією піролу промивали в ацетоні, воді та сушили [12]. Плівки поліетилену (Goodfellow Cambridge Ltd) очищали шляхом екстракції в апараті Сокслета метанолом впродовж 6 год [10].

Тканину (83 % Tactel і 17 % Lycra, Sunikorn) чи волокна (полікапролактамові мультинитки та поліуретанові волокна (ТМ Lycra), Dupont) перед нанесенням поліпіролу витримували впродовж 10 хв у водному розчині натрій додецилбензол-сульфонату [13]. Шовкову тканину (поверхнева густина $60 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$, Società Ausiliari Tessili, Італія) перед полімеризацією Пі попередньо очищали шляхом екстракції гексаном в апараті Сокслета [14]. Зразок пряжі ($30\times 50 \text{ см}^{-2}$) з волокон поліакрилонітрилу (ПАН) з молекулярною масою $150\,000 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ і густиною $1,184 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ перед полімеризацією витримували у розчині ферум(III) *n*-толуенсульфонату, сушили на повітрі при 70°C впродовж 5 хв [15].

У [16] поліімідну стрічку (Karton) товщиною 25 мкм промивали ацетоном і металізували з одного боку шаром золота товщиною 400 Å вакуумним випаровуванням. Поліестерний субстрат (поверхнева густина $140 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$, Viatex S.A.) перед модифікацією знежирювали ацетоном в ультразвуковій ванні [17].

Перед полімеризацією комерційну тканину складу 80 % нейлон та 20 % лайкра (Spotlight Stores Pty Ltd) промивали водним розчином миючого засобу і натрій гідроксидом впродовж 1 год для видалення жиру та інших домішок, а потім промивали водою до нейтрального значення pH [18]. Автори праці [19] перед осадженням ППі на зразках тканини (nylon Lycra®) проводили їх металізацію нікелем або фарбували зразки полі(2-метоксианілін-5-сульфоною кислотою) (ПМОАСК).

У [20] 100 % бавовняну комерційну тканину (поплін, вага $150 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$, Mehala El-Kura, Єгипет) промивали дистильованою водою, витримували в ацетоні впродовж 30 хв і сушили 4 год при 40°C . Тканину додатково очищали, витримуючи в розчині, який містив $2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ і $1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ Egyptol (неіоногенна ПАР на основі конденсату етиленоксиду) при 100°C впродовж 60 хв, промивали кілька разів киплячою водою, потім холодною водою, сушили при кімнатній температурі.

Поліефірну тканину (товщина 19 мм, поверхнева густина $58 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$) промивали розчином гідроксиду ($100 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) при 90°C впродовж 20 хв при співвідношенні матеріалу до луку як 1 : 30 [21].

Складнішу обробку ПЕТФ субстратів використовували автори [22] при модифікуванні ПЕТФ тканини (168 GSM, Spotlight, Австралія) і ПЕТФ плівки ППі. Тканинні та плівкові зразки промивали в розчині детергента у воді ($5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) при 50°C впродовж 30 хв, перемішуючи. Потім зразки промивали кілька разів деіонізованою водою, сушили на повітрі за кімнатної температури і витримували за стандартного атмосферного тиску за відносної вологості $65 \pm 2\%$ та температури $21 \pm 1^\circ\text{C}$ приблизно 24 год. Після чого для формування адгезивних плівок на субстратах проводили їхню плазмову обробку аргонем і киснем, яка сприяє утворенню додаткових С–О і О–С=О груп на поверхні субстратів, що призводить до збільшення поверхневої енергії, шорсткості, гідрофільності та ліпшого окиснення.

Різні види підготовки поверхні субстратів призводять до поліпшення адгезії ППі плівок чи шарів, яка більше залежить від хімії поверхні, ніж морфології.

Методи виготовлення плівкоутворювальних сумішей із поліпіролом

Композити на основі різних полімерів отримують полімеризацією *in situ* піролу на частинках дисперсних полімерів, які заздалегідь частково розчиняють у відповідних розчинниках. Плівки композитів отримують, випаровуючи розчинник з тонких шарів, нанесених на різні підкладки: скло, тефлон та ін. [2–4].

У праці [23] запропоновано методику одержання композитної полімерної плівки полівінілового спирту/поліпіролу, яка полягає в окисненні піролу у водному розчині полівінілового спирту (ПВС) кобальт(II) хлоридом ($\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$), який також слугував допантом. Плівки отримували методом поливу та випаровування розчинника. З'ясовано, що кобальт утворює наночастинки в матриці ППі ПВС.

Нанесення поліпіролу на субстрати з розчину

Зазвичай для нанесення поліпіролу на субстрати з розчину *in situ* практикують три підходи: *перший* – початкове витримання субстрату в розчині піролу з наступним додаванням окисника; *другий* – витримання субстрату в розчині окисника з наступним додаванням піролу; *третій* – полімеризація піролу на субстраті за наявності піролу й окисника в полімеризаційному розчині. Ці три методи передбачають витримання субстрату впродовж певного часу в розчині піролу чи окисника і називають – хімічна дифузійна полімеризація.

Отримання поліпірольної плівки на поліетилені низької густини (ПЕНГ) описано в [10]. Поліпірольний шар на поліетилені отримували шляхом суспендування плівки ПЕНГ у розчині, який містив реакційну суміш ($0,042 \text{ M FeCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ і $0,02 \text{ M Pi}$) з використанням або $0,015 \text{ M}$ *n*-толуенсульфонової кислоти, або $0,015 \text{ M}$ сульфосаліцилової кислоти. З'ясовано, що час витримки значно впливає на товщину ППі плівки. Відомо, що плівки ППі з використанням як допанта сульфосаліцилової кислоти характеризуються меншою провідністю ($\sim 10^3 \Omega \cdot \text{площа}^{-1}$).

У праці [24] на стандартну віскозну тканину наносили ППі з водного розчину піролу. Відомо, що проникнення ППі у волокнисту масу досить ґрунтовне і наявна безперервна фаза, яка характерна для великих ділянок ППі. Досліджено стійкість цих тканин до прання, дії світла та сухого тертя. З'ясовано, що при вологому терті спостерігалася низька стійкість.

Автори [25] наносили поліпірольні шари на мікропористі плівки поліетилену (ПЕ), приготовані за методикою [26–27]. Такі ПЕ плівки містять велику кількість пор на одиницю площі з розміром $0,05\text{--}0,45 \text{ мкм}$. На ці плівки наносили ППі шари шляхом окиснювальної полімеризації піролу у водно-метанольному розчині, як окисник використовували FeCl_3 , а також як добавку-допант, яка забезпечує перетворення ППі в електропровідну форму [27]. Такі композити ПЕ/ППі мають хороші механічні властивості: міцність на розрив – 105 МПа , модуль еластичності – 1550 МПа .

Асиметричну полісульфонову мембрану (ПСМ), яку отримали з нетканого поліестерного волокна методом інверсії фази, модифікували поліпіролом при різних концентраціях мономеру у воді [28]. ПСМ витримували впродовж 30 хв у розчині піролу. Після цього розчин піролу зливали з полісульфонового субстрату і додавали розчин ферум(III) хлориду. Поява чорного кольору на мембранах засвідчувала про формування ППі. Час полімеризації становив 30 хв. Кінцева товщина всіх мембран становила $100\text{--}200 \text{ мкм}$. Поліпірол на поверхні мембрани мав мікрогранульну морфологію.

Вулканізаційні характеристики, питому провідність, механічні, теплові та над-частотні властивості композитів натуральний каучук/поліпірол (НК/ППі) і натуральний каучук/поліпірол/короткі нейлонові волокна (НВ), покриті поліпіролом (НК/ППі/ППі-НВ), отримані при полімеризації *in situ* на латексі, досліджено в [29]. Для НК/ППі композитів ППі уповільнює реакцію отвердіння, тоді як для НК/ППі/ППі-НВ додавання волокон суттєво прискорює реакцію отвердіння. ППі та волокна утворюють гомогенну дисперсію в матриці латексу. Відомо, що ППі утворює дуже щільне рівномірне покриття на волокнах найлону. Питома провідність НК/ППі композитів посилюється тільки при дуже високому навантаженні, а максимальна провідність ППі $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ досягається при навантаженні 100 РНг. Наявність волокон, покритих ППі в системі НК/ППі, суттєво збільшує провідність аж до $6,25 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Механічні властивості НК зменшилися зі збільшенням вмісту ППі, яке можна компенсувати додаванням волокон, покритих ППі. Композити НК/ППі/ППі-НВ виявили підвищену міцність на розтяг, модуль пружності й опір розриву. Термічна стабільність композитів збільшується зі збільшенням вмісту ППі та волокон, покритих ППі. Діелектрична стала досягає значення 55,5 і виходить на 100 РНг зі збільшенням вмісту ППі у зразку при частоті 3,98 ГГц. Провідні композити засвідчили суттєве поліпшення мікрохвильових властивостей: коефіцієнт діелектричного нагріву та коефіцієнт поглинання [29].

Хімічну модифікацію поліестерної тканини поліпіролом виконали в [17]. Перед полімеризацією проводили обробку поліестерної тканини. Після чого витримували субстрат у розчині піролу та антрахінонсульфонові кислоти (АХСК) впродовж 30 хв при 0 °С без перемішування. До реакційної суміші додавали окисник FeCl_3 . Молярні співвідношення реагентів становили: Пі : FeCl_3 : АХСК (1 : 2,5 : 0,6). На модифіковану поліпіролом поліестерну тканину наносили з водного розчину 0,5 М H_2SO_4 і 0,5 М аніліну потенціостатично та за допомогою циклічної вольтамперометрії шар поліаніліну (ПАН). Поверхневий питомий опір зразків, які отримали після електрохімічного осадження ПАН, становив $\sim 20 \text{ }\Omega \cdot \text{см}^{-1}$. З'ясували, що електроактивність електропровідних полімерів зростає після їхньої обробки розчинами з низькими значеннями рН.

Хімічною окиснювальною полімеризацією піролу модифікували зразки бавовняних тканин [30]. У водному розчині Пі при 0–5 °С витримували тканинні субстрати впродовж 30 хв, після чого додавали розчин окисника ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) у воді. Полімеризацію проводили, перемішуючи за температури 0–5 °С впродовж 2,5 год. Внаслідок цього отримували тканини чорного кольору. Відомо, що після тестування на прання тканини з ППі покриттям зберігали провідність, незважаючи на зниження опору від 512 Ω до 15,4 к Ω . Середня електромагнітна ефективність екранування та середня величина абсорбції бавовняної тканини, покритої ППі, становили 6 дБ і 50 %, відповідно.

У праці [31] описано одержання модифікованих ППі шаром бавовняних тканин методом хімічної полімеризації піролу, яку проводили при молярних співвідношеннях Пі : NaCl : FeCl_3 1 : 2 : 2. Зразок бавовняної тканини (4 см×4 см) просочували в розчині піролу, що містить NaCl , при механічному перемішуванні впродовж 30 хв. Після цього в реакційну суміш додавали FeCl_3 і продовжували перемішування впродовж ще 2 год за температури 4–6 °С. Електропровідність таких тканин становила від $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ до $9,4 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Методику отримання поліпірольних плівок на шовкових тканинах описано в [14]. Зразки тканини витримували у водному розчині $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (окисник) і ди-натрієвої солі антрахінон-2,6-дисульфоїкислоти (допант) впродовж 30 хв, потім додавали пірол. Вагове співвідношення між мономером, окисником і допантом становило 1 : 9 : 1,67, відповідно. Полімеризацію проводили за кімнатної температури за різного часу реакції (від 0,5 до 15 год) і концентрації піролу (від 0,3 до 5 г·л⁻¹). Виявили високу спорідненість ППі до шовку, що дає змогу використовувати при синтезі низькі концентрації мономера та м'які умови реакції, сприятливі для отримання електропровідного покриття. З'ясували, що отриманий електропровідний матеріал мав значний опір до термічної деградації, а його провідність зменшувалася з дією повітря.

У [32] описано спосіб приготування електропровідної поліестерної (ПЕс) тканини шляхом полімеризації піролу *in situ*. Найвищої питомої електропровідності ($0,0689 \pm 0,0239$ См см⁻¹) досягнуто за умови витримання тканини ПЕс у 50 % водному розчині піролу впродовж 2 год і висушування на повітрі – 30 хв з наступним витриманням у полімеризаційній ванні, що містила 1,0 М FeCl_3 – 6 год при 5 °С. Виявили, що таке значення питомої електропровідності композитної тканини зумовлено включенням ППі в середину кожного волокна.

Автори [33] модифікували целюлозний папір (TM Whatman) поліпіролом (ППі/Цл) хімічним окисненням піролу FeCl_3 . Зразок просочували 0,4 М FeCl_3 впродовж 10 хв і промивали дейонізованою водою, а потім витримували в 0,4 М розчині піролу впродовж 10 хв. Вміст ППі в композиті контролювали повторенням цих стадій.

У працях [18, 34] модифіковано комерційну тканину складу 80 % нейлон і 20 % лайка (Spotlight Stores Pty Ltd) за допомогою хімічної полімеризації піролу, отримали гнучку та розтягвану тканину з високими провідністю 149 Ω см⁻¹ і адгезією ППі. Ці тканини виявили конденсаторні властивості з питомою ємністю 123,3 Ф·г⁻¹ при швидкості сканування потенціалу 10 мВ с⁻¹. Автори з'ясували, що електрохімічні властивості можна поліпшити *in situ* розтягненням і отримати вищу питому ємність. Ємність у триелектродній системі при деформації подовженням збільшилася з 69,7 і 39,4 Ф·г⁻¹ з 0 % до 101,9 і 88,2 Ф·г⁻¹ з 60 %, прикладеною при швидкості сканування від 50 до 100 мВ с⁻¹, відповідно. У двоелектродній системі при густині струму 1,0 А г⁻¹ питома ємність збільшилася до 108,5 Ф·г⁻¹ з 0 %, а при деформації подовженням до 117,6, 119,6 і 125,1 Ф·г⁻¹ з 20%, 40% і 60%, відповідно. Крім того, циклічна стабільність поліпшується прикладеною напругою, що є важливою характеристикою для практичного застосування. Така модифікована тканина запропонована для використання як платформи для гнучких суперконденсаторів.

Гнучкі (пластичні) та електропровідні композити – бактеріальна целюлоза/ППі (БЦл/ППі) з електропровідністю 0,01–1,2 См·см⁻¹ і хорошими механічними властивостями (40 МПа) отримано в [35] *in situ* окиснювальною хімічною полімеризацією піролу за наявності гідрогелю БЦл з використанням амоній пероксодисульфату (АмПОДС) або $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ як окисника. З'ясували, що для ППі, отриманого при використанні АмПОДС, характерне утворення наночастинок ППі з середнім діаметром 90 ± 10 нм, рівномірно розподіленими на БЦл нановолокнах. З іншого боку, композити БЦл/ППі, які отримали при використанні $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, мали структуру ядро-оболонка. Виявили, що відбувається міжфазова взаємодія між N–H ППі та

О–Н групами целюлози, яка для композита БЦ/ППі, отриманого за наявності $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, є вищою, ніж для композита БЦл/ППі, отриманого при використанні АмПОДС. З'ясували, що тип окисника та концентрації мономера, який використовується в окиснювальній хімічній полімеризації піролу в БЦл гідрогелі, має вирішальне значення для контролю структури та властивостей БЦл/ППі композитів.

Автори [19] провели порівняльний аналіз властивостей нейлон лайкра тканини, покритої поліпіролом у процесі хімічної полімеризації для надання їй електропровідності та електрохімічної активності за різних способів підготовки поверхні. Описано використання різних підходів для активації поверхні тканини, що сприяло утворенню поліпірольного покриття, яке значно поліпшило поверхню та її властивості. Використання попередньо адсорбованого ПМОАСК як барвника значно знижує зміни поверхневого опору зразка у широкому діапазоні деформаційної сили від 10 % до 70 %. Наявність ПМОАСК на поверхні текстилю також сприяла осадженню більшої кількості ППі. Збільшення маси нікелю та поліпіролу, осаджених на поверхні текстильних виробів, підвищує електропровідність на декілька порядків і збільшує електрохімічну активність у фероціанід/фериціанід окислювально-відновній парі.

У дослідженні [36] синтезовано поліпірол-текстильні (ППі-текстиль) композити – електроди за допомогою *in situ* хімічної полімеризації піролу за наявності FeCl_3 і АмПОДС на різних типах текстильних матеріалів: бавовна, льон, віскоза та поліестер. Зразки тканин масою 0,75 г витримували в 0,2 М розчині FeCl_3 , перемішуючи, за кімнатної температури впродовж 30 хв, після цього додавали по краплях пірол для полімеризації, яку проводили впродовж 4 год. Після завершення реакції зразки промивали кілька разів дистильованою водою та метанолом для видалення залишків мономера й окисника. Модифіковані тканини витримували, практично, без змін кілька циклів тестування на прання. Виявили, що ППі-бавовна і ППі-віскоза мають кращі електрохімічні характеристики, ніж ППі-льон і ППі-ПЕС у діапазоні потенцілів від -1 до +1 В у 1 М H_2SO_4 . Питомі ємності для ППі-бавовни і ППі-віскози становили $268 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ і $244 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$, відповідно, при швидкості сканування $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Це підтверджує значну взаємодію ППі з тканиною, що зумовлює високу ємнісну поведінку. Електрохімічний імпедансний аналіз також засвідчує, що ППі-бавовна і ППі-віскоза забезпечує дуже низький імпеданс, і отже, інтеркаляція/деінтеркаляція сульфат-іонів у плівках ППі на тканині відбувається легше. Ці ППі-текстильні електроди порівняно менші за вагою, ніж звичайні субстрати і є перспективними матеріалами для виготовлення гнучких суперконденсаторів.

Полімеризацію піролу у водно-метанольному розчині описано в [37]. Зразок поліімідної плівки (6 см×6 см) занурювали в розчин піролу (0,32 г) та імідазолу (0,08 г) в метанолі (50,02 г), додавали $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (5,97 г) в 50 г дейонізованої води (D_2O). Розчин набував забарвлення від жовтого до чорного кольору впродовж 30 с. Після цього модифіковані плівки сушили впродовж 60 хв, промивали D_2O і знову висушували. Плівки повторно витримували в реакційному розчині до завершення реакції і промивали водою й ацетоном. Хімічний процес охоплює полімеризацію піролу та реакцію прививання ростучого ППі ланцюга, внаслідок чого утворюється електропровідний шар ППі, що збільшує електропровідність поверхні непровідних поліімідних плівок. З'ясували, що ППі на поліімідній поверхні утворює однорідне, сильно адгезоване, стійке до подряпин покриття, яке може деформуватися і тріскати, але не відшаровуватись. Відомо, що поверхневі властивості

поліімідних плівок можуть бути змінені без впливу на їхні механічні властивості або їхню прозорість. Стандартні поліімідні плівки мають поверхневий опір $10^{12} \Omega$, а після полімеризації на їхній поверхні ППі, поверхневий опір плівки може бути знижений до $10^3 \Omega$.

Автори [22] модифікували ПЕТФ тканину (168 GSM, Spotlight, Австралія) поліпіролом. Виявили, що обробка кисневою плазмою низького тиску призводить до підвищення адгезії між ППі і ПЕТФ, а також до незначного збільшення поверхневого опору (пов'язаного з втратою електропровідного покриття), але в цілому поверхневий опір залишався в межах $\sim 130\text{--}140 \Omega \cdot \text{площа}^{-1}$.

Електрохімічна полімеризація піролу на полімерних субстратах

Важливим і досить складним завданням електрохімічної полімеризації піролу на неелектропровідних полімерних субстратах є досягнення доброго електричного контакту між поверхнею електрода та субстрату. Однак електрохімічний процес формування електропровідної ППі плівки на полімерних субстратах можна ретельно контролювати за допомогою циклічної вольтамперометрії. Зазвичай для електрохімічного нанесення поліпірольних шарів на неелектропровідні субстрати використовують два підходи: перший – нанесення шару поліпіролу хімічним, парофазовим методами [17, 21, 31, 38, 39, 40]; другий – металізація поверхні неелектропровідного полімеру хімічними методами чи напиленням, а потім проводять електрохімічну полімеризацію піролу на підготовлених електродах [16, 41, 42].

Метод електрохімічного нанесення поліпіролу на гідрофільні мембрани з полівініліденфториду (ПВДФ, товщина 110 мкм, розмір пор 0,41 мкм, Millipore), покритих платиною, описано в [38]. Поліпірол наносили на субстрати гальваностатично при густині струму $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ впродовж 30 хв із розчинів, що містили 0,2 М піролу та різні протийони, а саме – додецилбензенсульфонат, перхлорат, 1-бутил-3-метил-імідазолгексафлуорофосфат. Такі композити-сенсори можна використовувати для механічного виробництва напруги у мілівольтовому діапазоні. З'ясовано, що знак і величина напруги, яка генерується у відповідь на механічні деформації, залежать від природи протийона й окисно-відновного стану ППі. Виявили, що відклик сенсора можна значно збільшити, вибираючи допуючі добавки, які дають більше співвідношення напруга : заряд. Мікророзмірні поліпірольні механічні сенсори можна потенційно використовувати як електромеханічні приводи, біосумісні гнучкі структури, імпланти або конструкції зондування [38].

Електросинтез поліпірольних шарів на тканинному поліестерному субстраті методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) та потенціостатично (ПС) описано в [39]. Для приготування електрода зразок тканини просочували ацетонітрильним розчином $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (12-вольфрамофосфорна кислота) і піролу в атмосфері N_2 впродовж 10 хв. Для полімеризації піролу методом ЦВА, потенціал змінювали в межах від 2,5 В до $-0,8 \text{ В}$. Ознакою полімеризації слугувало зростання нахилу вольтамперограми. При потенціостатичному синтезі потенціал електрода підтримували таким, що дорівнює 1,5 В. З'ясували, що поверхня волокон субстрату після синтезу повністю покрита ППі/ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, містить агрегати поліпіролу, а також йони $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, які входять до структури ППі.

У [16] описано гальваностатичний метод нанесення ППі на металізовану золотом поліімідну стрічку (Kapton). Полімеризацію проводили з водного розчину 0,2 М піролу і 0,2 М NaClO_4 при густині струму на робочому електроді

від $0 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ до $6 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ при потенціалі 690 мВ стосовно Ag/AgCl. Постійну напругу застосовували доти, доки густина заряду не сягала $2,3 \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$, що відповідає середній товщині плівки ППі $\sim 13,1 \text{ мкм}$. Випробовуючи такий композит як мікропривод, він виявив деформаційну реакцію, яка лінійно корелює з потенціалом окисно-відновної реакції в поліпіролі. Такі приводи можна використовувати в діапазоні потенціалів від 100 мВ до 600 мВ стосовно Ag/AgCl, коли відповідь на деформацію є лінійною і залежно від діапазону сканування гістерезис між прямою та зворотною реакцією становить всього лише 6,5%. Крім того, продуктивність приводу має лінійну поведінку в прямому та зворотному переходах, високу відтворюваність і гістерезис значення 14,2% і нижче. Виявили, що такі приводи можна застосовувати для виробництва сенсорів, штучних м'язів [16].

У праці [31] зразок бавовняної тканини з хімічно нанесеним шаром ППі із 0,1 М розчину піролу і 0,2 М розчину NaCl за наявності FeCl_3 , використовували як анод для гальваностатичного нанесення (густина струму $2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$) наступного шару ППі. Катодом слугувала нержавіюча сталь. Електрополімеризацію проводили у водному розчині Пі і NaCl при співвідношенні Пі : NaCl як 1 : 2. Початкова полімеризація піролу відбувалась на поверхні електрода – бавовняної тканини і через ~ 1 год на поверхні отримували чорний осад поліпіролу. Тривалість електролізу – 4 год. З'ясували, що для плівки ППі, нанесеної за допомогою електрохімічного методу на бавовняне волокно, характерне більш рівномірне, товстіше покриття та наявність сферичних мікроструктур. Виявлено, що утворення ППі на тканині збільшується зі збільшенням концентрації мономера. Синтезовані електропровідні тканини виявляють дещо високу електропровідність від $1,9 \cdot 10^{-2}$ до $3,3 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [31].

У [40] поліестерну тканину (Viatex S.A., з поверхневою густиною $140 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$) модифікували ППі, допованим $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ йонами, за допомогою хімічної окиснювальної полімеризації. Довели, що такі електропровідні тканини ПЕС-ППі/ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ стабільні в кислому та нейтральному середовищах. Зі збільшенням рН видаляється частина протийонів із полімерної матриці, що спричинює невелике збільшення поверхневого опору. З іншого боку, в лужному середовищі простежується значне збільшення (більше ніж утричі) поверхневого питомого опору. При $\text{pH} > 8,4$ ще одним чинником, який впливає на втрату провідності, є реакція розпаду протийонів. Виявили, що досліджені зразки діяли головню як резистори, без ємнісної поведінки. Зразок, оброблений у лужному середовищі, також діяв як резистор (крім високих частот), незважаючи на значні втрати провідності. Поверхневий опір ПЕС-ППі/ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ становив менше, ніж $5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{см}^{-1}$ і такий композит можна застосовувати як антистатичний додаток. Дослідження засвідчили, що покриття з ППі/ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ залишаються електроактивними після випробувань у кислих і нейтральних середовищах. Обробка зразка лужним розчином з рН 13 спричинила значне зменшення його електроактивності, що пов'язано з депротонуванням ППі і видаленням протийона з полімерної матриці.

Автори праці [41] довели, що хімічно модифікований поліпіролом целюлозний папір (ТМ Whatman) (ППі/Цл), може слугувати прекрасним електродом для електрополімеризації піролу за наявності антрахінондисульфонової кислоти (АХДСК). Поліпірольні плівки, доповані АХДСК, на ППі/Цл електроді (ППі = 10 % мас.) отримували потенціостатично у водному розчині, що містив 0,2 М

піролу і 25 мМ АХДСК при постійному потенціалі 0,65 В стосовно Ag/AgCl впродовж 10, 30, 60 і 120 хв. Для полегшення електросинтезу один бік електрода ППі/Цл покривали шаром золота товщиною 50–100 нм. Після синтезу електрод промивали дейонізованою водою і сушили в слабкому струмені азоту. З'ясували, що зарядна ємність значно збільшувалася після електрополімеризації ППі за наявності АХДСК. Кількість електрополімеризованого ППі на поверхні електрода ППі/Цл контролювали повторним осадженням ППі. Питома зарядна ємність ППі/Цл становила 125 Кл/г. Метод одержання подібних електродів корисний для розробки конденсаторів високої ємності, а також полімерних електродів для батарей [41].

Електропровідну поліестерну тканину (товщина 19 мм, поверхнева густина $58 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$) отримували шляхом комбінування хімічної та електрохімічної полімеризації піролу в дві стадії [21]. На першій – проводили хімічну полімеризацію піролу, на попередньо обробленій тканині, шляхом витримування в розчині 0,5 М Пі при 25 °С впродовж 20 хв і в 0,75 М розчині FeCl_3 при 5 °С впродовж 10 хв. Зразок промивали дейонізованою водою, сушили при 60 °С впродовж 40 хв. На другій – проводили потенціостатичну *in situ* полімеризацію піролу на тканині в розчині електроліту, який містив 0,3 М Пі і 0,05 М *n*-толуенсульфонову кислоту. З'ясували, що поверхневий опір тканини швидко зменшується зі збільшенням вмісту ППі. Нижнє значення опору становило $\sim 200 \text{ }\Omega$. Таку поведінку можна пояснити з погляду поверхневої шорсткості тканин. Зазначено, що вищий вміст, але нижча шорсткість поверхні призводять до зниження поверхневого опору. Аналогічна поведінка простежувалася у випадку плівок. Виявили, що вольтамперні та вольт-температурні поведінки мали нелінійний характер. Електропровідні тканини виявляли 98 % електромагнітної ефективності екранізування з і без заземлення [21].

Хімічно модифікована поліпіролом поліестерна тканина слугувала електродом для електрохімічного осадження поліаніліну [17]. На полімерний електрод наносили поліанілін потенціостатично та потенціодинамічно з розчину 0,5 М H_2SO_4 і 0,5 М аніліну. З'ясували, що електроактивність електропровідних полімерів на поверхні поліестерної тканини зростає після обробки розчинами з низькими значеннями рН.

Для електрохімічного осадження ППі шарів на обидві сторони робочого електрода – плівки (товщина 32 мкм) чи мембрани (товщина 110 мкм) полівініліденфториду (ПВДФ), її спочатку покривали шаром золота. Полімеризацію піролу проводили гальваностатично в розчині, який містив 0,1 М піролу в 0,1 М літій трифлуорометансульфонімід/саліциловій кислоті (з 1 % води), впродовж 4 год при $-33 \text{ }^\circ\text{C}$ і густині струму $0,2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ [42]. Виготовлений електрод використали для конструювання мікроприводу. Досліджено електромеханічні й електрохімічні властивості. Виявлено, що тонка плівка має перспективні експлуатаційні характеристики порівнянно з товстішою.

Хімічно синтезована поліамікова кислота (ПАК) у вигляді в'язкої рідини та порошку використана для виготовлення композиту з ППі. Композити з ПАК/ППі синтезували електрохімічно *in situ* при постійній концентрації ПАК і різних концентрацій піролу [43]. З'ясували, що ПАК входить в усі композити зі зшиванням функціональних груп ПАК і ППі. Карбонові й амідні фрагменти ПАК наявні в усіх композитах, що є підтвердженням включення ПАК в макромолекули ППі при електроосадженні.

Нанесення поліпіролу на субстрати з парової фази

Поліпірольні шари на різних матеріалах полімерної природи можна отримувати способом парофазової полімеризації піролу у звичайних умовах за відсутності кисню та у вакуумі. Процес зазвичай складається з двох етапів: перший – просочення тканини водним розчином окисника і допанта з наступним висушуванням; другий – витримання цієї тканини у парах піролу та полімеризація.

Швидкий (від $0,5$ до $1,5 \text{ м} \cdot \text{хв}^{-1}$) спосіб отримання електропровідних ППі/полі(*n*-фенілентерефталамідних (ПФТА) композитних волокон методом безперервної парофазової полімеризації запропонований у праці [44]. Виявлено, що ППі покрита не тільки поверхня ПФТА волокон, а також ППі дифундує вглиб ПФТА волокон. Електропровідність таких волокон становила $0,68 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, міцність на розрив – $2731 \text{ Н} \cdot \text{мм}^{-2}$ і відносне видовження при розриві – $4,8 \%$.

Метод нанесення ППі на бавовняну нитку (волокно) товщиною $0,05\text{--}0,3 \text{ мм}$, просочену FeCl_3 у метанольному розчині, шляхом хімічної полімеризації піролу в паровій фазі, яку отримали з його розчинів у воді, гексані чи толуені, описаний в [45]. Полімеризація відбувалася впродовж декількох секунд. З'ясували, що зі збільшенням концентрації FeCl_3 знижується електричний опір отриманої нитки (від 570 до $495 \text{ }\Omega$); верхня межа концентрації $\sim 1,2 \text{ М}$, а також, що опір є вищим за нижчої температури полімеризації. Дослідили, що ефективність полімеризаційного процесу залежить від тиску парів піролу над розчинами та розчинності FeCl_3 .

Автори [46], осаджуючи ППі на волокнисті носії з вакууму, отримали електропровідний волокнистий композитний матеріал на основі поліакрилонітрилу (ПАН)/ППі з об'ємним опором $\sim 10 \text{ }\Omega \cdot \text{см}^{-1}$. Виявили, що цей метод ефективніший стосовно полімеризації в розчині. Питомий опір отриманих композитів у вакуумі нижчий, ніж отриманих у розчині, що зумовлено вищим вмістом ППі. Для композита, який отримали у вакуумі, властивий більш однорідний розподіл ППі на поверхні і дещо ліпші електричні властивості. З'ясували, що при використанні модифікованого або немодифікованого ПАН волокна як носія не простежувалось ніяких суттєвих відмінностей у властивостях композита, що означає, що фізично зв'язані тільки йони Fe^{3+} (доданого у вигляді FeCl_3) ініціювали процес полімеризації піролу на поверхні волокна.

Метод отримання арамідних/ППі композитних волокон шляхом полімеризації піролу з його парів над розчином у воді при використанні $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ як окисника описаний у [12]. Отримані арамідні/ППі композитні волокна характеризувалися збереженням хороших механічних властивостей. Дослідили, що провідність таких композитних волокон становила $\sim 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Композитні волокна показали хорошу термічну стабільність провідності у межах $20\text{--}170 \text{ }^\circ\text{C}$. При знятті прикладеної напруги з'являється залишковий електричний опір, що свідчить про можливість застосування електропровідних арамідних/ППі композитних волокон як інтелектуальних матеріалів.

У праці [47] описано метод одержання електропровідних шарів ППі на тканинних субстратах методом хімічної полімеризації піролу з парової фази за наявності FeCl_3 як окисника. Тонкий шар ППі на поверхні шерсті та волокна альпаки змінює їхню морфологію, властивості при терті та розтягуванні.

Хімічне парофазове осадження електропровідного ППі є придатним способом для виробництва електропровідних целюлозних тканин із низьким відходом реагентів. У [24] на стандартну віскозну тканину масою $146 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$, товщиною $0,6 \text{ мм}$ і середнім діаметром волокна $13,22 \text{ мкм}$ наносили ППі з парової фази піролу (віскоза/

ППі з парової фази – ВПП-зразки) та з водного розчину Пі (віскоза/ППі з розчину – ВПР-зразки). Порівняно морфологію, структурні та електричні властивості зразків віскоза/ППі, які отримали нанесенням із рідкої фази і парової фази Пі. ВПП-зразки характеризуються рівномірнішим шаром ППі без агрегатів на поверхні волокна, ніж ВПР-зразки. З'ясували, що проникнення ППі у волокнисту масу достатньо повне для ВПР-зразків, тоді як для ВПП-зразків спостерігалось лише часткове проникнення та сегрегація (відділення) частини окисника і допанта всередині волокон. Результати малокутового розсіювання рентгенівських променів засвідчили про наявність наночастинок ППі в целюлозній матриці для ВПП-зразків. З іншого боку, розсіяний профіль отриманої ВПР-тканини виявив наявність безперервної фази характерної для великих областей ППі. Послідовно досліджено стійкість до прання, дії світла та сухого тертя цих тканин, при вологому терті простежувалась слабка стійкість. Зниження міцності спостерігалось для ВПР-зразків при просоченні FeCl_3 . Модифіковані тканини мають високий ступінь однорідності ППі покриття на поверхні волокна з частковим проникненням поліпіролу всередину аморфних зон волокна. Дослідили, що морфологія, структурні та електричні властивості електропровідної віскози, яку отримали з парової фази піролу, характеризуються рівномірнішим шаром ППі без агрегатів на поверхні волокна. Для отриманих зразків властиве часткове проникнення та сегрегація частини окисника і допанта всередині волокон. Виявили також наявність наночастинок поліпіролу в целюлозній матриці. Отримані зразки тканин виявили добру стійкість до прання, дії світла та сухого тертя.

Електропровідні волокна або тканини отримували шляхом полімеризаційного нанесення ППі з парової фази [13]. Нитки або тканину занурювали почергово на 10 хв у водний розчин, який містив натрій додецилбензолсульфонат та етанольний розчин FeCl_3 , який використовували як окисник. Ці зразки разом із піролом поміщали в ексікатор при -26°C і проводили парофазову полімеризацію піролу на поверхні волокон за цієї температури у вакуумі впродовж 72 год. Дослідили, що електричний опір модифікованих полікапролактамних ниток і поліуретанових волокон становив $\sim 100\text{--}200$ і $200\text{--}300$ к Ω , відповідно.

Модифікацію ниток із найлону 66, бавовни і шерсті (діаметр волокна 19 мкм) поліпіролом досліджували в праці [48]. Поліпірольну плівку на поверхні ниткоподібних субстратів наносили за допомогою експериментальної установки для полімеризації піролу. Полімеризація Пі відбувається на поверхні ниток, які заздалегідь оброблені розчином FeCl_3 в метанолі. Після сушіння проводили процес полімеризації Пі в потоці газоподібного азоту, насиченого піролом. З'ясували, що питомий опір для зразка шерсті становив $1,69 \Omega \cdot \text{г} \cdot \text{см}^{-2}$ за концентрації розчину $80 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{FeCl}_3$, а для бавовни – $1,53 \Omega \cdot \text{г} \cdot \text{см}^{-2}$ за концентрації розчину $80 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{FeCl}_3$.

Методом парофазової полімеризації піролу на поліакрилонітрильних нановолокнах отримано гнучкі й ультрапористі електропровідні нановолоконні матеріали товщиною від 5 до 12 нм [15]. Полімеризацію піролу на попередньо обробленому субстраті – зразку пряжі проводили в реакторі, в якому розчин мономеру барботували аргонном впродовж 15 хв за кімнатної температури. Завдяки електроактивності та хорошій адгезії ППі покриття до ПАН нановолокон, вони можуть бути застосовані в хемо- і біосенсорах, пристроях акумулювання енергії. Виявили, що провідність цих зразків, практично, не змінюється при розтягуванні.

В [49] описано метод осадження тонкої плівки ППі на поверхню ПЕТФ мембрани, виготовленої з плівки ПЕТФ (товщиною 10 мкм, лавсан, Росія) у плазменно-хімічному реакторі за допомогою високочастотного розряду при частоті 13,56 МГц, тиску газу 120 Па і силі розряду 20 Вт. Плазмовій обробці піддавали тільки один бік мембрани. Пари піролу подавали в реакційну камеру під дією потоку аргону. З'ясували, що при осадженні ППі на поверхню ПЕТФ мембрани шляхом полімеризації в плазмі пірольних парів, формується напівпроникний шар – композиційна наномембрана з асиметричною провідністю в розчинах електролітів – ректифікаційний ефект, який зумовлений наявністю в мембрані двох шарів із функціональними групами різної природи, а також зміною геометрії пор. Дослідили, що допування шару ППі хлоридною кислотою призводить до збільшення густини позитивного заряду на його макромолекулах, а також до змін електрохімічних властивостей мембран. Можливість зміни товщини напівпроникного шару на поверхні вихідної мембрани шляхом полімеризації в плазмі, а також модифікація електрохімічних властивостей мембран, оброблених плазмою, хімічне допування дає змогу отримувати великий спектр полімерних композиційних мембран з асиметричною провідністю. Такі мембрани можуть бути використані для створення хімічних і біохімічних сенсорів [49].

Простий і недорогий метод «писання ручкою» нанесення ППі шару на целюлозний папір описаний в [50]. Цей метод полягає у нанесенні прямих ліній розчину FeCl_3 на целюлозний аркуш (формат А4), який піддають дії парів піролу, що призводить до швидкої міжфазової полімеризації піролу на папері. З'ясували, що такий модифікований папір має не тільки прекрасні механічні й електричні властивості, й також слугує як універсальний сенсор, виконуючи кілька режимів у реальному часі на виявлення *in situ* аміаку, теплового нагрівання, ближнього інфрачервоного світла. Теоретична межа виявлення аміаку становить 1,2 ppm, що є перспективним для промислового застосування. Крім того, цю техніку «писання ручкою» можна розширити для отримання зручних електропровідних тканин у великих масштабах [50].

Фотополімеризація піролу на полімерних субстратах

Автори [51] виконали твердофазову фотополімеризацію піролу на полівінілхлориді (ПВХ). Перед полімеризацією дисперсний зразок ПВХ ($100,0 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) витримували у вакуумі при 50°C впродовж 24 год. Для отримання плівок, ПВХ безперервно перемішували у розчині тетрагідрофурану (10 %, ваг.) впродовж 12 год, додавали пірол ($10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) і фероціан ($10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), розчин переносили на тефлонові субстрати, сушили від розчинника впродовж 48 год і 24 год у вакуумній камері за кімнатної температури. Плівки піддавали ультрафіолетовому пороміюванню з використанням УФ-лампи (Spectroline, 254 нм, модель ENF-280C) за кімнатної температури впродовж 2 год. Полімеризація піролу відбувалась під дією фотоініційованих радикалів хлору, які утворювались внаслідок дехлорування ПВХ при УФ-опроміненні. Виявили, що галогенування ППі, яке відбувається при фотополімеризації, призводить до зниження електрохімічної активності та провідності одержаних плівок. Для опромінених зразків відбувається зростання фракталів ППі, а також утворення агрегатів різної форми [51].

У [20] проведено фотополімеризацію піролу на целюлозних тканинах за наявності аргентуму нітрату. Фотополімеризацію піролу на поверхні тканини проводили під УФ-лампю при 365 нм (потужність – $5 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$; відстань від трубки до лампи –

13 см) у кварцевій трубці, яка містила водний розчин піролу та AgNO_3 при молярному співвідношенні 2,5, впродовж 2–6 год за кімнатної температури. Після УФ-опромінення зразки промивали дейонізованою водою, сушили впродовж 4 год при 40 °С. Внаслідок чого целюлозна тканина забарвлюється в чорний колір і має блиск, що зумовлений утворенням поліпіролу та наночастинок срібла. Вважається, що ці спеціальні бавовняні електропровідні тканини з частинками срібла можуть бути застосовані як антибактеріальні та каталітичні добавки.

Описані методи модифікації – нанесення плівок ППі на непровідні полімерні субстрати свідчать про те, що це є актуальною проблемою фізичної хімії та фізики. Очевидно, що важливим чинником, крім перелічених вище, є природа взаємодії макромолекул поліпіролу з матеріалом субстрату з виникненням адгезивних взаємодій, які можуть мати електростатичний характер, а в деяких випадках утворення водневого зв'язку.

Під час обробки поверхні субстратів, крім фізичних змін поверхні, відбуваються хімічні перетворення з утворенням більшої кількості функціональних груп.

Вибір умов синтезу та відповідного субстрату дає змогу отримувати на різних за природою макроповерхнях електроактивні, адгезивні та стабільні плівки поліпіролу, які можуть з успіхом бути використані як чутливі електропровідні шари в хемо- та біосенсоричі і застосовані для визначення різних речовин, у тім числі й газоподібних полютантів, а також у багатьох інших процесах.

Це дослідження допоможе краще зрозуміти і спрогнозувати вплив способів обробки поверхонь субстратів для формування на них плівок чи шарів поліпіролу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Wang Y., Jing X. Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding // *Polym. Adv. Technol.* – 2005. – Vol. 16, No. 4. – P. 344–351.
2. Верницькая Т.В., Ефимов О.Н. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения) // *Успехи химии.* – 1997. – Т. 66, № 5. – С. 489–505.
3. Anand J., Palaniappan S., Sathyanarayana D.N. Conducting polyaniline blends and composites // *Prog. Polym. Sci.* – 1998. – Vol. 23, No. 6. – P. 993–1018.
4. Malinauskas A. Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer.* – 2001. – Vol. 42, Is. 9. – P. 3957–3972.
5. Onoda M., Tada K., Shinkuma K.A. In situ polymerization process of polypyrrole ultrathin films // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 499, Is. 1–2. – P. 61–72.
6. Sadki S., Schottland P., Brodie N., Sabourau G. The mechanisms of pyrrole electropolymerization // *Chem. Soc. Rev.* – 2000. – Vol. 29, No. 5. – P. 283–293.
7. Shaktawat V., Jain N., Saxena R., Sharma K., Sharma T.P. Temperature dependence of electrical conduction in pure and doped polypyrrole // *Polymer Bull.* – 2006. – Vol. 57, Is. 4. – P. 535–543.
8. Riede A., Stejskal J., Helmstedt M. In-situ prepared composite polyaniline films // *Synth. Met.* – 2001. – Vol. 121, Is. 1–3. – P. 1365–1366.
9. Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – Vol. 28, No. 12. – P. 1701–1753.

10. Neoh K.G., Teo H.W., Kang E.T. Enhancement of Growth and Adhesion of Electroactive Polymer Coatings on Polyolefin Substrates // *Langmuir* – 1998. – Vol. 14., No. 10. – P. 2820–2826.
11. Schwitzgebel G., Endres F. The determination of the apparent diffusion coefficient of HCl in Nafion-117 and polypyrrole + Nafion-117 by simple potential measurements // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – Vol. 386, Is. 1–2. – P. 11–16.
12. Cho J.W., Jung H. Electrically conducting high-strength aramid composite fibres prepared by vapour-phase polymerization of pyrrole // *J. Mater. Sci.* – 1997. – Vol. 32, Is. 20. – P. 5371–5376.
13. Xue P., Tao X.M., Tsang H.Y. In situ SEM studies on strain sensing mechanisms of PPy-coated electrically conducting fabrics // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – Vol. 253, No. 7. – P. 3387–3392.
14. Cucchi I., Boschi A., Arosio C., Bertini F., Freddi G., Catellani M. Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole (PPy)-coated silk fabrics // *Synth. Met.* – 2009. – Vol. 159, Is. 3–4. – P. 246–253.
15. Laforgue A., Robitaille L. Deposition of ultrathin coatings of polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) onto electrospun nanofibers using a vapor-phase polymerization method // *Chem. Mater.* – 2010. – Vol. 22, Is. 8. – P. 2474–2480.
16. Küttel C., Stemmer A., Wei X. Strain response of polypyrrole actuators induced by redox agents in solution // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2009. – Vol. 141, Is. 2. – P. 478–484.
17. Molina J., Rfo A.I., Bonastre J., Cases F. Electrochemical polymerisation of aniline on conducting textiles of polyester covered with polypyrrole/AQSA // *Eur. Polym. J.* – 2009. – Vol. 45, Is. 4. – P. 1302–1315.
18. Yue B., Wang C., Ding X., Wallace G.G. Polypyrrole coated nylon lycra fabric as stretchable electrode for supercapacitor applications // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol. 68. – P. 18–24.
19. Kim B.C., Innis P.C., Wallace G.G., Low C.T.J., Walsh F.C. et al. Electrically conductive coatings of nickel and polypyrrole/poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) on nylon Lycra® textiles // *Prog. Org. Coat.* – 2013. – Vol. 76, Is. 10. – P. 1296–1301.
20. Attia M.F., Azib T., Salmi Z., Singh A., Decorse P. et al. One-step UV-induced modification of cellulose fabrics by polypyrrole/silver nanocomposite films // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 2013. – Vol. 393. – P. 130–137.
21. Maiti S., Das D., Sen K. Characterization of electro-conductive fabrics prepared by in situ chemical and electrochemical polymerization of pyrrole on topolyester fabric // *Mat. Sci. Eng. B.* – 2014. – Vol. 187. – P. 96–101.
22. Mehmood T., Kaynak A., Dai X.J., Kouzani A., Magniez K. et al. Study of oxygen plasma pre-treatment of polyester fabric for improved polypyrrole adhesion // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 143, No. 2. – P. 668–675.
23. Elkomy G.M., Mousa S.M., Abo Mostafa H. Structural and optical properties of pure PVA/PPY and cobalt chloride doped PVA/PPY films // <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.037>.
24. Dall'Acqua L., Tonin C., Varesano A., Canetti M., Porzio W., Catellani M. Vapour phase polymerisation of pyrrole on cellulose-based textile substrates // *Synth. Met.* – 2006. – Vol. 156, Is. 5–6. – P. 379–386.
25. Elyashevich G.K., Smirnov M.A., Kuryndin I.S., Bukošek V. Electroactive composite systems containing high conductive polymer layers on poly(ethylene) porous films // *Polym. Adv. Technol.* – 2006. – Vol. 17, Is. 9–10. – P. 700–704.
26. Elyashevich G.K., Kozlov A.G., Rosova E.Yu. Sizes of through-channels in microporous polyethylene films // *Polym. Sci. (Translation of Vysokomol. Soedin)* – 1998. – Vol. 40A. – P. 567–574.

27. Smirnov M.A., Bobrova N.V., Pientka Z., Elyashevich G.K. High-conductivity polypyrrole layers supported on porous polyethylene films // *Polym. Sci. (Translation of Vysokomol. Soedin.)* – 2005. – Vol. 47A. – P. 1231–1236.
28. Bhattacharya A., Mukherjee D.C., Gohil J.M., Kumar Y., Kundu S. Preparation, characterization and performance of conducting polypyrrole composites based on polysulfone // *Desalination*. – 2008. – Vol. 225, Is. 1–3. – P. 366–372.
29. Pramila Devi D.S., Bipinbal P.K., Jabin T., Kutty S.K.N. Enhanced electrical conductivity of polypyrrole/polypyrrole coated short nylon fiber/natural rubber composites prepared by in situ polymerization in latex // *Mater. Design*. – 2013. – Vol. 43. – P. 337–347.
30. Onar N., Akşit A.C., Ebeoglugil M.F., Birlik I., Celik E., Ozdemir I. Structural, Electrical, and Electromagnetic Properties of Cotton Fabrics Coated with Polyaniline and Polypyrrole // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 114, Is. 4. – P. 2003–2009.
31. Babu K.F., Senthilkumar R., Noel M., Kulandainathan M.A. Polypyrrole microstructure deposited by chemical and electrochemical methods on cotton fabrics // *Synth. Met.* – 2009. – Vol. 159, Is. 13. – P. 1353–1358.
32. Macasaquit A.C., Binag C.A. Preparation of Conducting Polyester Textile by in situ Polymerization of Pyrrole // *Philipp. J. Sci.* – 2010. – Vol. 139, Is. 2. – P. 189–196.
33. Kim S.Y., Hong J., Palmore G.T.R. Polypyrrole decorated cellulose for energy storage applications // *Synth. Met.* – 2012. – Vol. 162, Is. 15–16. – P. 1478–1481.
34. Yue B., Wang C., Ding X., Wallace G.G. Electrochemically synthesized stretchable polypyrrole/fabric electrodes for supercapacitor // *Electrochim. Acta*. – 2013. – Vol. 113. – P. 17–22.
35. Mullera D., Rambo C.R., Porto L.M., Schreiner W.H., Barra G.M.O. Structure and properties of polypyrrole/bacterial cellulose nanocomposites // *Carbohydr. Polym.* – 2013. – Vol. 94, Is. 1. – P. 655–662.
36. Babu K.F., Subramanian S.P.S., Anbu M. Kulandainathan Functionalisation of fabrics with conducting polymer for tuning capacitance and fabrication of supercapacitor // *Carbohydr. Polym.* – 2013. – Vol. 94, Is. 1. – P. 487–495.
37. Percec S., Howe L., Li J., Bagshaw A., Peacock S. *et al.* Pyrrole polymerization on polyimide surfaces creates conductive nano-domains // *Polymer*. – 2013. – Vol. 54, Is. 21. – P. 5754–5761.
38. Wu Y., Alici G., Madden J.D.W., Spinks G.M., Wallace G.G. Soft mechanical sensors through reverse actuation in polypyrrole // *Adv. Funct. Mater.* – 2007. – Vol. 17, Is. 16. – P. 3216–3222.
39. Molina J., Río A.I., Bonastre J., Cases F. Chemical and electrochemical polymerisation of pyrrole on polyester textiles in presence of phosphotungstic acid // *Eur. Polym. J.* – 2008. – Vol. 44, Is. 7. – P. 2087–2098.
40. Molina J., Fernández J., Río A.I., Bonastre J., Cases F. Chemical, electrical and electrochemical characterization of hybrid organic/inorganic polypyrrole/ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ coating deposited on polyester fabrics // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – Vol. 257, Is. 23. – P. 10056–10064.
41. Kim S.Y., Hong J., Palmore G.T.R. Polypyrrole decorated cellulose for energy storage applications // *Synth. Met.* – 2012. – Vol. 162, Is. 15–16. – P. 1478–1481.
42. Gaihre B., Alici G., Spinks G.M., Cairney J.M. Synthesis and performance evaluation of thin film PPy-PVDF multilayer electroactive polymer actuators // *Sensor. Actuat. A-Phys.* – 2011. – Vol. 165, Is. 2. – P. 321–328.
43. Hessa E.H., Waryo T., Sadik O.A., Iwuoha E.I., Baker P.G.L. Constitution of novel polyamic acid/polypyrrole composite films by in-situ electropolymerization // *Electrochim. Acta* – 2014. – Vol. 128. – P. 485–492.

44. Xu C., Wang P., Bi X. Continuous vapor phase polymerization of pyrrole. I. Electrically conductive composite fiber of polypyrrole with poly(p-phenylene terephthalamide) // J. Appl. Polym. Sci. – 1995. – Vol. 58, Is. 12. – P. 2155–2159.
45. Tan S.N., Ge H. Investigation into vapour-phase formation of polypyrrole // Polymer. – 1996. – Vol. 37, No. 6. – P. 965–968.
46. Cvetkovska M., Grchev T., Obradovic T. Electroconductive polymer composite: fibrous carrier-polypyrrole // J. Appl. Polym. Sci. – 1996. – Vol. 60, Is. 12. – P. 2049–2058.
47. Wang L., Lin T., Wang X., Kaynak A. Frictional and tensile properties of conducting polymer coated wool and alpaca fibers // Fibers Polym. – 2005. – Vol. 6., N. 3 – P. 259–262.
48. Kaynak A., Najjar S.S., Foitzik R.C. Conducting nylon, cotton and wool yarns by continuous vapor polymerization of pyrrole // Synth. Met. – 2008. – Vol. 158, Is. 1–2. – P. 1–5.
49. Kravets L., Dmitriev S., Lizunov N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes with a polymer layer obtained by plasma polymerization of pyrrole vapors // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2010. – Vol. 268, Is. 5. – P. 485–492.
50. Jia H., Wang J., Zhang X., Wang Y. Pen-writing polypyrrole arrays on paper for versatile cheap sensors // ACS Macro Lett. – 2014. – Vol. 3, Is. 1. – P. 86–90.
51. Rinaldi A.W., Kunita M.H., Santos M.J.L., Radovanovic E., Rubira A.F., Girotto E.M. Solid phase photopolymerization of pyrrole in poly(vinylchloride) matrix // Eur. Polym. J. – 2005. – Vol. 41, Is. 1.1. – P. 2711–2717.

SUMMARY

Myhaylo YATSYSHYN, Yuliia HNIZDIUKH

POLYPYRROLE. MODIFICATION OF THE SURFACE OF POLYMERIC MATERIALS AND APPLICATIONS

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

The approaches of the production of electroactive coatings on the base of polypyrrole are contemplated. The methods of the preparation of the large-size (plates, ribbons, threads, fibers, etc.) substrates of different polymeric nature and geometrical form before putting of polypyrrole layers or films are analyzed.

It is shown, that there are three main ways of the polypyrrole deposition on the electrical nonconductive polymeric surface: the first – *in situ* from the pyrrole solution, the second – from the vapour over the pyrrole or pyrrole solutions and the third – combined methods, when, for example, electrochemical pyrrole polymerization carries out on the initial polypyrrole layer which as produced previously *in situ* from the pyrrole solution. In turn, three approaches are used under the chemical polypyrrole deposition on the substrates *in situ* from the solution, namely: 1) successive exposure of substrate in the pyrrole and oxidant solutions; successive exposure of substrate in the oxidant and pyrrole solutions; 3) pyrrole polymerization on the substrate under the presence of both pyrrole and oxidant in the polymerization solution.

The synthesis methods, physico-chemical properties and examples of application of composite materials on the base of polypyrrole and electrical nonconductive polymers of natural, artificial, and synthetic origins are considered.

Keywords: polypyrrole, surface, modification, polymeric materials, applications.

Стаття надійшла 23.11.2013.
Після доопрацювання 09.03.2014.
Прийнята до друку 09.06.2014.

УДК 544. + 543.068.8

Олександр РЕШЕТНЯК, Ярослав КОВАЛИШИН

ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІАНІЛІНУ В ХЕМОСЕНСОРИЦІ: СУЧАСНИЙ СТАН

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: reshetniak@franko.lviv.ua; kovalyshyn@yahoo.com*

Розглянуто основні аспекти використання електроактивних полімерів загалом та поліаніліну як їх класичного представника при конструюванні хемо- та біосенсорів. На прикладі типових дослідних та промислових зразків проаналізовано архітектуру та експлуатаційні властивості хемосенсорів різних типів, їхні переваги та недоліки при аналізі як неорганічних, так і органічних субстратів. Показано перспективи використання наноструктурованого поліаніліну та композитів на його основі з нанодисперсними металічними, оксидними та мінеральними наповнювачами при конструюванні сенсорних пристроїв..

Ключові слова: поліанілін, композити, хемосенсорика.

1. Вступ

Інформація про стан будь-якої системи буде достовірною лише за наявності достовірних даних стосовно її складу в заданий момент часу. Оперативна інформація про кількісний вміст компонентів важлива для контролю над хіміко-технологічним процесом, в матеріалознавстві, охороні оточуючого середовища, медико-біологічній діагностиці, в аналізі харчових продуктів тощо. Однак в багатьох випадках експрес-аналіз або ж неперервний моніторинг багатьох хімічних чи біохімічних об'єктів методами класичної хімії практично неможливий. Тому протягом останніх років актуальність створення прямих експрес-методів визначення неорганічних та органічних (в тому числі й біологічно-активних) речовин постійно зростає. Успіхи у цій галузі пов'язані насамперед з сучасними досягненнями матеріалознавства, фізики твердого тіла, мікроелектроніки, інформаційних технологій, фізичної хімії, молекулярної біології тощо. Інтеграція цих галузей у другій половині XX століття призвела до виникнення самостійного напрямку наукових досліджень – сенсорики [1]. Термін сенсорика походить від латинського *sensus*, що означає відчуття. Тож у широкому сенсі поняття **сенсорика** охоплює сукупність підходів скерованих на розпізнавання та кількісного визначення частинок різної хімічної природи в атмосфері, воді чи в живих організмах.

Хімічний сенсор – це чутливий елемент (фізичний пристрій) невеликих розмірів, призначений для розпізнавання та кількісного визначення нейтральних чи іонізованих органічних і неорганічних частинок. Сенсори дозволяють збирати, фіксувати, передавати, обробляти і розподіляти інформацію про стани фізико-

хімічних систем. Це може бути інформація про їхній хімічний склад, форму, будову, положення або ж динаміку [2, 3]. Найголовніша складова частина сенсора – чутливий шар, нанесений на тверду підкладку, який у разі контакту з визначуваною речовиною (субстратом) зазнає змін, що супроводжується генеруванням сигналу. В свою чергу сигнал, або інакше – відклик чутливого шару на наявність в аналіті частинок субстрату, може проявлятися, насамперед, у вигляді зміни фізичних властивостей компонентів активного шару, а саме у зміні конформації частинок, електропровідності, показника заломлення світла, в'язкості, збільшенням маси тощо. Альтернативою, у випадку хімічної взаємодії частинок субстрату з активним шаром, є генерування продуктів, кількість яких пропорційна кількості субстрату в аналіті. В обох випадках для фіксації генерованих в активному шарі фізико-хімічних змін необхідно їх надалі перетворити до вигляду, коли ними можна легко оперувати, а саме: підсилювати, порівнювати зі стандартними та, нарешті, відображати у цифровому або аналоговому вигляді. Перетворює фізико-хімічні зміни в сигнали, які піддаються вимірюванню, інша складова частиною сенсорного пристрою, яка називається **трансдюсер**. Залежно від принципу роботи та природи генерованого ним сигналу розрізняють електрохімічні, електричні, оптичні, магнітні, гравіметричні, термометричні сенсорні пристрої. Сенсор виконуватиме аналітичну функцію лише тоді, коли між величиною сигналу і кількістю частинок в аналізованій пробі існуватиме тісна кореляція. Оптимальним є випадок, коли цей взаємозв'язок є прямопропорційний.

2. Сенсорні платформи на основі ПАН

Оптичні та, головню, електричні властивості електропровідних полімерів (ЕПП) роблять їх атракційними матеріалами для різноманітних сенсорних пристроїв. Основною структурною одиницею ЕПП є лінійний ланцюг, який містить повторювальні ланки π -спряжених органічних мономерів. Такого типу системи у нейтральному стані є ізоляторами. Однак хімічне або електрохімічне допущання призводить до перетворення цих структур у провідники електричного струму. В другому випадку виникнення електричної провідності зумовлене зміною зонної структури полімеру й утворенням заряджених носіїв. Переважна більшість ЕПП належить до одновимірних провідників, оскільки електрони або дірки (у випадку n - та p -допованих ЕПП, відповідно) мігрують вздовж лінійних спряжених ланцюгів. З погляду фізики твердого тіла ЕПП трактують як широкозонні напівпровідники з плоскою забороненою зоною, бо, на відміну від металічних провідників, енергетична щілина між валентною і зоною провідності наявна вже за кімнатної температури, а з її пониженням електропровідність ЕПП зменшується.

Найчастіше у сенсорних системах ЕПП використовують у вигляді тонких плівок. Такі електрохімічно осаджені шари мають товщиною порядку нанометрів, а тому можуть класифікуватися як нанооб'єкти. Проте, їхні фізико-хімічні властивості не завжди задовольняють вимоги, які ставлять до конструктивних матеріалів для молекулярної електроніки. Причиною цього є те, що фізико-хімічні властивості ЕПП також суттєво залежать від їхньої структури, яка, в свою чергу визначається не тільки типом полімерних ланцюгів, але й способами їхньої укладки, орієнтації та щільності упаковки. Тому сьогодні при конструюванні сенсорних пристроїв акцент все більше зміщується на застосування наночастинок

ЕПП або наноструктурованих ЕПП. Розглянемо особливості матеріалів різної морфології щодо їх використання у сенсорах детальніше.

Тонкі плівки ПАН. Сенсорні платформи на основі електропровідних полімерів зазвичай створюють електрохімічно, осаджуючи полімер / олігомери на поверхню робочого електроду в результаті окиснювальної поліконденсації вихідного мономера найчастіше у вигляді тонких плівок. Найчастіше використовують потенціостатичний або гальваностатичний режими. Серед інших методів слід відзначити також потенціодинамічний (циклічна вольтамперометрія) та імпульсний потенціометричний режим синтезу. Одержаний таким чином модифікований ЕПП електрод слугує надалі сенсорним елементом. Фіксуючи величину кількості електрики, яка пройшла через електролізер в процесі синтезу-осадження, можна оцінити товщину осадженої плівки. Водночас за величиною кінцевого прикладеного до електрода потенціалу можна строго контролювати рівень допування ЕПП. Крім того, цей метод придатний для синтезу розчинних ЕПП, які можна використовувати надалі зокрема для плівкоутворення [4], що досягається використанням вихідних мономерів з різноманітними бічними замісниками.

Альтернативним методом виготовлення детекторів на основі ЕПП є хімічна модифікація осадженого полімера за рахунок наявних різноманітних бічних замісників. І, нарешті, детектори можна урізноманітнити за рахунок використання різного типу протиіонів для компенсації позитивного заряду у випадку *p*-допованого полімеру, який утворюється під час окиснення полімерних ланцюгів і продукує електропровідні стани полімеру. Зрештою, з того самого мономера можна отримати різноманітні за властивостями сенсорні платформи, оскільки такі властивості ЕПП як морфологія, молекулярна маса, довжина спряження, порядок з'єднання мономерних ланок (мікроструктура), електропровідність, ширина забороненої зони тощо визначається умовами полімеризації, а саме величиною потенціалу окиснення, природою окисданта та розчинника, температурою, концентрацією електроліта та мономера тощо.

Унікальність ПАН серед електропровідних полімерів полягає в тому, що його ступінь допування можна контролювати хімічно, використовуючи процеси кислотного допування та дедопування в результаті обробки основою [5]. Більше того, змінюючи ступінь допування, можна легко контролювати величину його провідності, що має суттєве прикладне значення. Поліанілін у сенсорних пристроях може виконувати роль як активного шару так і трансдюсера. Окрім того, його добра сумісність з багатьма біологічними компонентами, зокрема ензимами, робить його незамінним при конструюванні біосенсорів.

В основу більшості сенсорів на поліаніліновій платформі покладено можливість оборотного переходу між непровідною основою (емеральдинова основа) та провідною протонізованою (емеральдинова сіль) формами ПАН. Провідність поліаніліну збільшується зі збільшенням ступеня допування (кількості протонізованих центрів). Також в багатьох випадках спостерігається окиснення або відновлення емеральдинової форми поліаніліну з утворенням, відповідно, перніграніліну або лейкоемеральдину, які, в свою чергу також можуть перебувати як у формі основни, так і солі. Усі ці форми поліаніліну будуть відрізнятися не

лише за величиною електропровідності, але й за значенням рівноважного потенціалу, оптичними характеристиками, адсорбційною здатністю та ін.

Сенсори на основі наночастинок ПАН. Наночастинки електропровідних полімерів володіють структурною морфологією з співвідношенням сторін приблизно 1:1:1 по всіх трьох координатних осях. Як і у випадку наночастинок іншої природи, зокрема металів чи їхніх оксидів, ці матеріали мають кілька потенційних фізичних та хімічних переваг серед яких велике співвідношення площі поверхні до об'єму та високі радіуси кривизни, що різко змінює морфологію поверхні порівняно з об'ємними полімерними структурами. Цей ефект, як і у випадку інших наноструктур, може призвести до значних змін активності матеріалу в електрокаталітичних процесах. Наночастки ЕПП отримують у вигляді стабільних суспензій, які можна використовувати аналогічно як істинні розчини. Це є значною перевагою для виробництва, оскільки розчини можуть бути приготовані з попередньо сформованих полімерних матеріалів.

Підходи, реалізовані протягом останніх років, включають синтез ПАН методом *in situ*, використання сульфопохідних ПАН і синтезу водорозчинних нанодисперсій ПАН [6]. Нанодисперсії мають великі перспективи для використання в сенсориці, завдяки тому, що вони є придатними для струменевого друку, полегшуючи цим нанесення провідного полімеру безпосередньо на підкладку. Малий розмір дискретних частинок матеріалу є суттєвою перевагою при реалізації таких процесів, оскільки зменшується імовірність засмічення сопел картриджу. Показано, що для плівок поліаніліну, нанесених методом струменевого друку, можна точно контролювати їх двовимірний малюнок, товщину і провідність, забезпечуючи належний рівень точності можливостями струменевого друку [6]. Використання цих наноматеріалів як чорнил для струменевого друку відкриває нові, легкі і економічні можливості використання полімерних друкованих матеріалів не лише в сенсориці, а також в багатьох інших областях, таких як зберігання енергії, дисплеях, органічних світловипромінюючих діодах. Крім того, враховуючи, що струменевий друк є придатною технологією для масштабного виробництва, це робить можливим серійне виробництво таких пристроїв як сенсори для широкого спектру застосувань.

Наночастинки різних типів можуть бути синтезовані за рахунок зміни умов синтезу. Досить широко використовують міцелярні шаблони, в яких амфіфільні міцели утворюються шляхом полімеризації молекул мономера у визначених місцях. Прикладом може слугувати синтез наночастинок ПАН на міцелах додецилбензенсульфонатної кислоти (DBSA). Однак, на сьогодні описано обмежене число прикладів застосування таких наночастинок в хімічній сенсориці. Зокрема наночастинки ПАН/DBSA, осаджені методом струменевого друку, були використані для виготовлення друкованих плівкових сенсорів і протестовані щодо їх здатності виявляти аміак у водних і газових середовищах [7]. Для виявлення у водній фазі аналізують, наприклад, амперометричний відклик сенсора у проточній комірці [8]. Найкращий відклик отримують при значеннях рН близьких до нейтрального. Дія водного розчину аміаку призводить до появи струмового відклику при $-0,3$ В відносно Ag/AgCl електроду порівняння. Сенсор на основі наночастинок ПАН виявляє здатність детекції аміаку у промислово важливому діапазоні від 1 до

100 ppm, з межею виявлення 0,54 ppm (3,2 mM) при точності нижче 5%. Для виявлення газоподібного аміаку, наночастинки ПАн/DBSA були використані в кондуктометричному сенсорі з гребінчастими електродами, виготовленому методом трафаретного друку [9]. Також було досліджено вплив товщини чутливого шару і робочої температури в діапазоні 1–100 ppm. Незалежно від робочої температури час відклику для плівок, отриманих одноразовим друком, становив 15 с. Однак, підвищення температури до 80°C зменшує час регенерації сенсора до 210 с при концентрації аміаку 50 ppm. Крім того було показано, що чутливість визначення зменшується зі збільшенням температури і сенсор виявляв відклик 0,24 для 100 ppm при 80 °C. Фоновий сигнал такого сенсора слабо залежав від вологості (в межах від 35 до 98%) при кімнатній температурі.

Особливості використання наноструктурованого ПАн. При одержанні наноструктурованих ЕПП регулювання морфології зразків відбувається вже на стадії матричного або, як його ще називають, темплейтного синтезу, коли матриці діють як своєрідні структурні директриси. Структурними “менеджерами” під час синтезу наноструктурованих ЕПП використовують “м’які темплейти” на зразок сурфактантів, неорганічних кислот та складних органічних допантів, які сприяють процесам самозібрання, або ж «жорсткі темплейти» – цеоліти, пористі алюміній-оксидні або полімерні мембрани, які завдяки одновимірним наноканалам програмують ріст нанотрубок або нанодротин (волокон). Так нанотрубки, одержані з поліаніліну допованого HClO_4 , характеризувались значним ступенем кристалічності. Впорядкування полімерних ланцюгів давало майже шестикратне збільшення електропровідності з 1,2 до 7,1 См/см [10].

Нанотехнології дозволяють по-новому підійти до вивчення і застосування в хімічній сенсорикі провідних полімерних матеріалів. Контроль структури і морфології провідних полімерних матеріалів на нанорівні робить можливими різноманітні удосконалення, які є неможливі у випадку традиційних матеріалів. Наноструктуровані провідні полімери мають кілька потенційних переваг порівняно з їх об’ємними аналогами. По-перше, якщо синтез є керованим на нанорівні, то завдяки покращенню впорядкованості та структурної відтворюваності поведінка матеріалу стає більш передбачуваною і відтворюваною. По-друге, наноструктуровані матеріали забезпечують набагато більше відношення реальної площі поверхні до об’єму, тим самим значно збільшуючи поверхневу область для хімічних взаємодій та електронно-транспортних процесів, при цьому долаються деякі обмеження продуктивності сенсора, зокрема пов’язані з дифузією. По-третє, наноструктурування відкриває ще ширший спектр композитних матеріалів на основі ЕПП загалом та поліаніліну зокрема, які мають нові фізичні, електричні та електрохімічні властивості в результаті великого числа нових комбінацій складових елементів. По-четверте, наноструктуровані матеріали через поверхневі структурні та квантово-механічні особливості, які виникають в процесі наноструктурування, можуть проявляти поліпшені каталітичні і електрокаталітичні властивості, якими не володіють їх об’ємні аналоги. Це повинно приводити до покращення аналітичних характеристик сенсора, а саме до пониження межі виявлення субстрату, покращення відтворюваності результатів, оборотності, чутливості та стабільності сенсора, зменшення його чутливості до домішок. І, нарешті, наноструктурування повинне

приводити до покращення технологічності отримуваних матеріалів та пристроїв, їх придатності для виробництва сенсорних пристроїв в реальних промислових умовах [11].

Зрештою, багато методів синтезу наноструктур дозволяють краще та роздільно контролювати синтез наноматеріалів та процеси їх осадження, що виявляється в поєднанні цих досягнень при виготовленні сенсорів. Проте застосування провідних полімерних наноструктурованих матеріалів для застосування в хімічній сенсористи є відносно новою сферою досліджень, а тому багато поточних досліджень є зосереджені на загальних властивостях різних наноматеріалів для сенсорики, а не на детальній і ретельній їх аналітичній оцінці, якої слід дотримуватися, якщо ми хочемо зрозуміти реальну цінність цих матеріалів [11].

3. Нанокompозити на основі ПАн як чутливий шар хемосенсорів

Ще один підхід, який реалізують під час конструювання сенсорів, полягає у використанні композитів поліаніліну з наночастинками металів, оксидів, напівпровідників, природних мінералів, вуглецевих матеріалів (нанотрубок, фулеренів і ін.), інших полімерів тощо. Взаємодія між різними за природою компонентами часто призводить до синергізму у таких системах, що суттєво покращує фізико-хімічні властивості таких матеріалів. При цьому полімер (зокрема ПАн) може відігравати роль як наповнювача, так і матриці. Прикладом таких матеріалів можуть бути органічно/неорганічні гібридні наноплівки ПАн/ MoO_3 [12], структура яких зображена на рис. 1, а. Провідність таких плівок є дуже чутливою до наявності летких органічних речовин. Зокрема чутливість сенсора на основі ПАн/ MoO_3 гібридного композитного шару склала 50 та 10 ppm для формальдегіду та ацетальдегіду, відповідно.

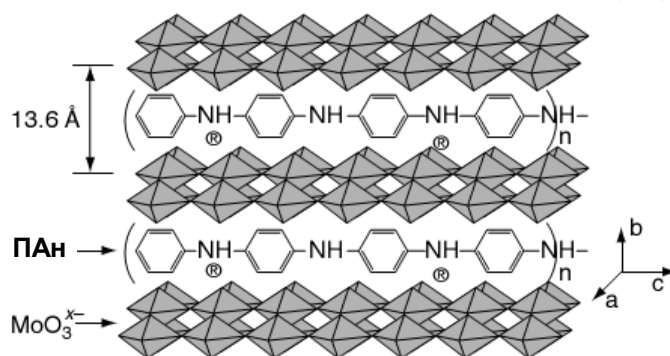
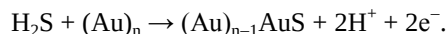


Рис. 1. Структура ПАн/ MoO_3 композиту [12]

Проте найбільш широко в сенсористи використовуються композитні системи на основі наноструктурованих чи неструктурованих провідних полімерів і провідних матеріалів нанорозмірного ступеня дисперсності. Провідні полімери завдяки добрим плівкоутворюючим властивостям та електропровідності вже тривалий час

є широко використовують як субстрати/носії наночастинок (НЧ). Окрім того, ЕПП можуть утворювати відкриті 3-D структури, які забезпечують дифузію різноманітних частинок з розчину до поверхні з осадженими/зв'язаними наночастинками. Таким чином, композити цих двох видів поєднують властивості як ЕПП, так і НЧ, що суттєво підвищує чутливість сенсора на їхній основі. Відразу зазначимо, що на сьогодні основна увага розробників сфокусована на використанні НЧ благородних та перехідних металів завдяки їхній каталітичній активності [12]. В цьому випадку при конструюванні електрохімічних сенсорів слід обов'язково враховувати, що на каталітичні та окисно-відновні властивості металевих наночастинок, які головно визначатимуть ефективність функціонування сенсорного пристрою, впливатимуть розміри, наявність дефектів і квантово-механічні властивості наночастинок [13].

Такого типу сенсори можна легко виготовляти використовуючи методи електрохімії. Прикладом може слугувати сенсор для визначення сірководню [14], чутливим шаром якого були функціоналізовані наночастинками золота (Au-НЧ) методом циклічної вольтамперометрії поліанілінові нанодротинки діаметром 250–320 нм. Резистивні датчики на основі синтезованого композиту характеризувалися дуже низькою межею виявлення – $\sim 0,1$ ppb, широким динамічним діапазоном – 0,1–100 ppb та дуже хорошою селективністю. В основі роботи сенсора лежить взаємодія сірководню з поверхнею золотих наночастинок:



Формування AuS призводить до збільшення ступеня допування ПАН завдяки утворенню протонів під час реакції, наслідком чого є суттєве зменшення опору композиту Au-НЧ/ПАН. Окрім того, ПАН та наночастинки золота вступають, відповідно, донором і акцептором. при цьому відбувається передача електрона від *p*-допованого ПАН до частково окиснених сірководнем Au-НЧ. На поліанілінових молекулах виникають іон-радикальні центри, відповідальні за перенесення заряду, результатом чого теж є збільшення електричної провідності чутливого шару. Сенсор володіє малим часом формування відклику (< 2 хв) і регенерації (< 5 хв) та високою чутливістю 13,78 %/ppb. Відклик є лінійним в межах від 0,1 до 500 ppb, сенсор характеризується високою відтворюваністю результатів.

Іншим прикладом може слугувати нанокompозит Cu-НЧ/ПАН [15], який використали для виготовлення кондуктометричного сенсора, чутливого до вмісту хлороформу у газовій фазі. Сам композит одержували методом полімеризаційного наповнення, коли попередньо одержані Cu-НЧ вносили у полімеризаційний розчин, який містив аніліну, хлоридну кислоту та окиснювач (пероксодисульфат амонію). При експозиції сенсора в парах хлороформу спостерігається зростання опору композиту. Значення чутливості ($\Delta R/R$) для концентрацій хлороформу в межах 10–100 ppm змінювалося від 1,5 до 3,5. Результати спектроскопії в далекій ІЧ області вказують на адсорбційну взаємодію хлороформу з металевими кластерами. При цьому погіршується контакт поліаніліну з міддю, що призводить до зростання опору композиту. Таким чином відклик сенсора формується головно внаслідок процесу адсорбції-десорбції хлороформу на поверхні мідних наночастинок.

Для виготовлення нанокompозитних платформ сенсорів використовують також суттєво складніші методики. Так автори праці [16] синтезували ПАН на поверхні

мікросфер полістиролу. Після видалення полімеру розчиненням його у тетрагідрофурані, утворені порожнисті сфери поліаніліну модифікували наночастинками Au. Було виявлено суттєве підвищення електропровідності композиту порівняно з немодифікованими полімерними частинками. Модифікований синтезованим композитом скловуглецевий електрод було використано для дослідження окиснення допаміну за допомогою методу циклічної вольтамперометрії. Потенціал піку окислення зменшувався в присутності Au і амперометричний відклик значно зростав порівняно з електродами, модифікованими лише наночастинками Au або лише ПАН. Це зумовлено розподілом наночастинок Au по поверхні порожнистих сфер ПАН і, як наслідок, покращення дифузії допаміну і доступу до поверхні наночастинок Au.

Ще одним з найбільш часто використовуваних наповнювачів при виготовленні нанокомпозитів для сенсорики є вуглецеві нанотрубки (ВНТ). З часу їхнього відкриття вони стали об'єктом інтенсивного дослідження завдяки унікальним структурним електронним, механічним, оптичним і потенціальним прикладним можливостям у нанотехнологіях. Висока провідність, велика питома поверхня, можливість хімічної модифікації їхньої поверхні шляхом хімічного прищеплення різноманітних функціональних груп або полімерних ланцюгів, а також біосумісність робить їх ідеальними матеріалами у конструюванні електрохімічних сенсорів. При виготовленні сенсорів ВНТ інкорпорують у полімерну матрицю, зокрема поліанілінову, найчастіше шляхом механічного змішування чи полімеризаційного наповнення. При цьому використовуються хімічна, електрохімічна або фотополімеризація, осадження з парової фази та інші методики [16]. Пропонується, що полімеризація в присутності ВНТ змінює механізм процесу полімеризації, що призводить до утворення темплейтних структур і орієнтації ростучих полімерних ланцюгів, результатом чого є збільшення ступеня їхньої кристалічності.

Одержані таким чином композити ілюструють істотно вищу провідність порівняно з чистим ЕПП. Зокрема ВНТ модифіковані Pd-НЧ чутливі до наявності водню в газовій фазі. Електричний опір чутливого шару стрибкоподібно зменшувався на 10–15 % при експонуванні його повітрям внаслідок адсорбції кисню [17].

З'ясовано, що дефекти на поверхні одностінних вуглецевих нанотрубок відіграють важливу роль у формуванні електричного відклику для широкого спектра парів органічних речовин і контрольованим введенням дефектів можна збільшувати чутливість і хімічну селективність сенсорного пристрою. Так окиснювальні дефекти, якими є карбоксильовані центри, можна одержати опроміненням ультрафіолетовим світлом зразка вуглецевої нанотрубки нагрітого до 120 °С в присутності озону [18]. Показано, що карбоксильовані центри на поверхні вуглецевої нанотрубки можуть взаємодіяти зокрема з молекулами ацетону в аналіті [18]. При цьому зменшується, поряд з електропровідністю, також адсорбційна ємність композиту. Сенсори з модифікованими окисненими нанотрубками чутливі також до метанолу, води, гексану, толуену, хлорбензену та ін.

Конструктивно сенсори на електропровідній полімерній платформі здебільшого аналогічні до сенсорних пристроїв з чутливими елементами з оксидів металів, тобто вони можуть бути у моно- чи мультिवаріантному виконанні. Високої чутливості і вибірковості звичайно можна досягнути, об'єднуючи моносенсори в ансамблі. Електрохімічний відклик можна багатократно підвищити, використовуючи електроди з зустрічною штирево-гребінчастою будовою.

4. Основні види хемосенсорів на основі ПАН

ПАН в електричних трансдюсерних системах використовується принаймні у чотирьох типах електричних перетворювачів [19]:

- кондуктометричні з відстежуванням змін електропровідності;
- потенціометричні з фіксацією потенціалу розімкнутого кола;
- амперометричні з вимірюванням сили струму при фіксованому потенціалі;
- вольтамперометричні, які ґрунтуються на моніторингу зміни струму при розгортці потенціалу в заданому режимі.

Окрім того на основі ПАН розроблено значну кількість оптичних газочутливих елементів, а також сенсорів, які реагують на зміну маси чутливого елементу. Щодо гравіметричних пристроїв, то в основу їхнього функціонування покладено п'єзо-електричний ефект або ж реєстрацію акустичних хвиль.

Надалі на основі конкретних сенсорних пристроїв розглянемо загальні принципи конструювання, принципи роботи, межі застосувань, переваги та недоліки кожного з цих типів хемосенсорів на основі ПАН.

Кондуктометричні / резистивні сенсори. Кондуктометричний відклик найбільш часто використовують у сенсориці. На практиці вимірюють не саму провідність, а опір проходженню електричного струму R , відносячи його до опору у відсутності аналіта R_0 , тобто величину R/R_0 . Багато процесів, які приводять до зміни густини носіїв електричного заряду і їхньої рухливості, змінюють провідність. Провідність ПАН залежить як від ступеня окиснення головного полімерного ланцюга, так і від ступеня протонування імінних груп у ньому [20]. Тому будь-які взаємодії ПАН, результатом яких буде зміна цих параметрів, призводитимуть до зміни його провідності. Зокрема взаємодія π -спряжених полімерів з акцепторами чи донорами електронів призводить до зміни як густини носіїв і їхньої рухливості внаслідок чого значно змінюється провідність. Електричні властивості і, зокрема, опір проходженню постійного електричного струму чутливі до експозиції парами різноманітних речовин – кислот і основ, органічних сполук, водню та ін. На величину відклику сенсора впливатимуть конструкція, площа поверхні сенсора, пористість та товщина волокон поліаніліну. Зменшення пористості та зростання товщини фібрил призводять до зниження чутливості та зростання часу відклику сенсора, оскільки аналіту важче проникати в полімер на достатню глибину.

Сорбція парів ЕПП індукє фізичне набрякання матеріалу, що впливає на електронну густину полімерних ланцюгів. Тому наслідком сорбції частинок з аналізу є зміна електричної провідності $\Delta\sigma$, яка є сумою трьох складових, а саме:

$$\Delta\sigma = \left(\Delta\sigma_c^{-1} + \Delta\sigma_n^{-1} + \Delta\sigma_i^{-1} \right)^{-1}. \quad (1)$$

Тут $\Delta\sigma_c$ – зміна внутрішньоланцюгової провідності ЕПП; $\Delta\sigma_n$ – зміна міжмолекулярної провідності шляхом перестрибування електронів між ланцюгами зумовлена наявністю частинок з аналізу в плівці; $\Delta\sigma_i$ – зміна іонної провідності між ланцюгами під впливом сорбції сторонніх компонентів. Більш енергетично вигідною є провідність вздовж полімерних ланцюгів, аніж між ними. Тому найбільші зміни в електропровідності будуть зумовлюватися змінами міжланцюгової компоненти електропровідності. Наприклад, високоорієнтований поліанілін характеризується вищою електропровідністю порівняно з аморфним. Зокрема значне збільшення електропровідності поліанілінової плівки допованої динонілнафталінсульфоновою кислотою простежується при експонуванні у парах етанолу [21]. Очевидно, що

водневий зв'язок між етанолом і поліаніліном сприяє більшому зближенню молекул етанолу і поліанілінових ланцюгів, зменшенню енергетичного бар'єра перестрибування електронів і збільшенню рухливості носіїв заряду.

Поліанілін також здатний адсорбувати водень, хоча згідно даних різних авторів його адсорбційна ємність коливається від 1–2 до 6–8 мас. % [22, 23]. При цьому суттєво збільшується електрична провідність, що використовується при конструюванні сенсорів. Автори праці [24] запропонували два можливих механізми, які пояснюють зростання провідності в цьому випадку. Згідно з першим, водень може формувати містки між атомами нітрогену сусідніх ланцюгів або частково протонувати імінні атоми нітрогену. В результаті цих реакцій відбувається протонування атомів нітрогену в поліаніліновому ланцюзі, наслідком чого є зростання кількості делокалізованих носіїв заряду (поляронів та біполяронів) і, відповідно, провідності. Згідно з іншим, зміна опору зумовлена тим, що в процесі взаємодії водню з поліаніліном, певна частка аналіту каталітично окиснюється утворюючи воду. Наявність води полегшує перенесення заряду між поліаніліновими молекулами і сприяє зростанню провідності внаслідок зменшення опору як допованого так і недопованого поліаніліну. Сконструйований сенсор має малий час відклику (порядку 30 с) і може використовуватись для виявлення малих кількостей водню у повітрі (рис. 2.)

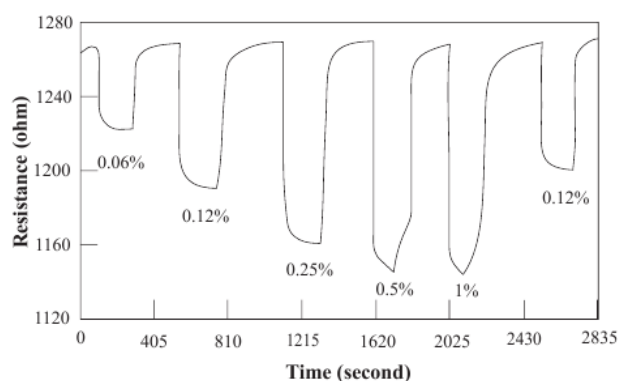


Рис. 2. Динамічний відклик кондуктометричного сенсора на основі допованих поліанілінових нановолокон за різного вмісту H_2 у повітрі [24]

Автори праці [25] повідомляють про хеморезистивні датчики, виготовлені з монодисперсних наночастинок ПАН, синтезованих за допомогою окиснювальної дисперсійної полімеризації. Полістиренсульфонова кислота була використана як стабілізатор і допуючий агент. Трансдюсери на основі наночастинок ПАН були виготовлені шляхом постадійного (пошарового) розпилення розчину, що містив різні концентрації наночастинок ПАН і багатостінних вуглецевих нанотрубок, на електроди гребінчастої структури. Цей процес дає змогу конструювати стабільні сенсори з відтворюваним відкликом під час повторних використань. Електрохімічні властивості цих датчиків були досліджені при почерговому пропусканні потоків чистого азоту та азоту, який містив леткі органічні сполуки. Цікаво, що активувати перетворювачі на основі наночастинок ПАН можна простим збільшенням вмісту ПАН або шляхом додавання лише 0,5 % багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ),

щоб досягти опору, нижчого ніж 150 Ом. Завдяки своїй оригінальній провідній архітектурі, яка була встановлена за допомогою атомно-силової мікроскопії і являє собою подвійну взаємопроникну провідну мережу, композити наночастинок ПАН з багатостінними вуглецевими нанотрубками виявляють вищу чутливість і селективність, ніж суміші інших складів, демонструючи синергізм властивостей.

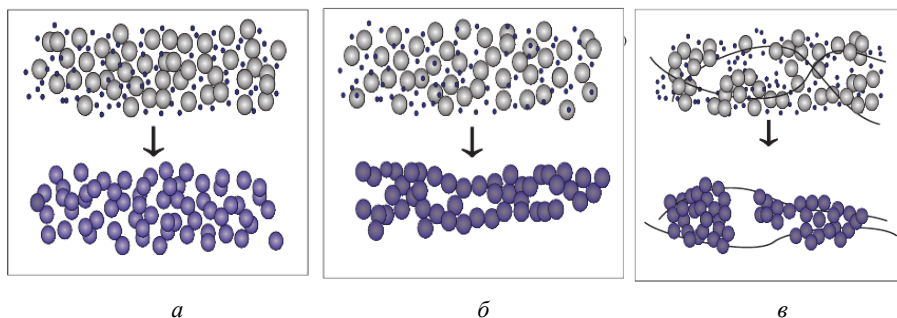


Рис. 3. Різні випадки взаємодії трансдюсера з аналітом: (а) – позитивний відклик для поліанілінових наночастинок; (б) – негативний відклик для поліанілінових наночастинок; (в) – позитивний відклик для композиту поліанілінових наночастинок з БВНТ [25]

У випадку наявності провідної мережі поліанілінових частинок, як схематично зображено на рис. 3, а, лише полімерна фаза є відповідальна як за електронну провідність так і за взаємодію з аналітами. Таким чином, ефект зростання опору (що спостерігається при відносно великих концентраціях поліаніліну) має бути результатом роз'єднання наночастинок поліаніліну, внаслідок адсорбції молекул розчинника на їх поверхні, наслідком чого є формування адсорбційного шару і утворення розривів між наночастинками. І навпаки, якщо молекули летких органічних сполук абсорбуються наночастинками поліаніліну, наслідком чого є набрякання полімеру (рис. 3, б), то це призводить до збільшення об'єму часточок, збільшення площі їх контакту і взаємної дифузії поліанілінових макромолекул на поверхні розділу фаз між наночастинками. Наслідком цього є збільшення електричної провідності трансдюсера. Крім того, відповідно до теорії, в безпосередній близькості від порога перколяції, рівень з'єднання настільки слабкий, що мережа поліанілінових частинок складається з невеликої кількості електропровідних шляхів, а більшість частинок не перебувають в тісному контакті одна з одною. У таких умовах тільки деякі електрони можуть мати достатньо енергії, щоб перейти від однієї частинки до іншої шляхом тунелювання.

Таким чином, збільшення об'єму в результаті набрякання наночастинок полімеру може зменшити середню відстань між частинками, збільшуючи провідність датчика і призводить до зменшення опору. У відповідній моделі вважається, що наночастинки поліаніліну у вигляді «гладких» сфер зливаються під час їх розширення; причому контактує не лише їх зовнішня оболонка, покрита полістиренсульфоновою кислотою, але і глибші поліанілінові шари, що дозволяє взаємно дифундувати провідним полімерним ланцюгам різних наночастинок.

Але як передбачити, чи опір буде зростати чи зменшуватись внаслідок набрякання? Це залежить від ступеня набрякання поліаніліну, який, у свою чергу, є

функцією відношення кількості молекул легкої органічної сполуки до числа макромолекул, доступних для набрякання на поверхні наночастинок. Іншими словами, за даної кількості молекул аналіту, ступінь набрякання буде обернено пропорційним до кількості поліанілінових частинок. Таким чином, в трансдюсерах з високою концентрацією поліаніліну (4–5 мас. %) молекули органічних сполук просто адсорбуються на поверхні, в той час як для систем з більш низьким вмістом поліаніліну (1–3 мас. %) відбуватиметься часткове або повне набрякання. Зрештою зміну негативного відклику сенсора на позитивний можна розглядати як перехід в інший режим вимірювання, що контролюється ступенем набрякання і, відповідно, розмірами поліанілінових частинок.

У третьому випадку спостерігається позитивний відклик сенсора, тобто опір при збільшенні концентрації аналіта зростає. На рис. 3, в схематично зображено процеси, які відбуваються у трансдюсері на основі композиту поліанілінових наночастинок та багатостінних вуглецевих нанотрубок. Провідна структура композиту являє собою подвійну перколяційну мережу ПАН-НЧ та БВНТ. Легка мережа наночастинок ПАН, пронизана кількома БВНТ, розширюється внаслідок дифузії аналіту, від'єднуючи БВНТ від мережі. Наслідком цього є зростання опору системи. Аналогічні ефекти, пов'язані з розширенням поліаніліну, спостерігаються для трансдюсерів тієї ж хімічної природи, але іншої структури, наприклад у випадку БВНТ, покритих поліаніліном. Отже, таким чином можна пояснити різний вплив аналітів на провідні характеристики поліанілінових композитів, що є важливим при конструюванні кондуктометричних сенсорів на їх основі.

Потенціометричні сенсори. Потенціометричний перетворювач – найпростіший вид сенсора, в якому ПАН відіграє роль чутливої мембрани. Зміни напруги розімкнутого ланцюга фіксують як сигнал сенсора. Найпростішим потенціометричним сенсором на основі поліаніліну є сенсор для визначення кислотності середовища. Механізм впливу рН середовища на величину рівноважного потенціалу, модифікованого плівкою поліаніліну платинового електрода, пов'язаний з тим, що електрохімічне окиснення поліаніліну приводить до збільшення частки хінондиімінних фрагментів у макромолекулі поліаніліну і до зниження частки бензіндіамінних фрагментів [26]. Завдяки наявності основних аміних й імінних атомів азоту поліанілін взаємодіє з протогенними кислотами, утворюючи солі поліаніліну. В синтезованих солях емеральдину атоми азоту хінондиімінних груп зв'язані із аніонами органічних кислот з довгим або об'ємним замісником (2-нафталінсульфонова кислота, камфорсульфонова кислота тощо), які внаслідок великих розмірів та низької рухливості будуть блокувати атоми азоту. Цим зменшується можливість відновлення емеральдину до лейкоемеральдину, яке переважно відбувається при синтезі поліаніліну в присутності сильних мінеральних кислот як допантів. Як показують експериментальні дані, це приводить до поліпшення функціональних характеристик одержуваних оборотних редокс-систем, особливо при синтезі поліаніліну з органічних розчинників, очевидно, внаслідок одержання орієнтованих плівок полімеру більш впорядкованої структури.

Структура макромолекулярного ланцюга поліаніліну у формі емеральдину може бути зображена з допомогою бензендіамінних (QH₂) та хінондиімінних (Q) груп. Співвідношення кількості цих груп у макромолекулі визначає ступінь окиснення полімеру, а ступінь протонізації полімеру є функцією рН. Оскільки в окисно-відновних перетвореннях ПАН беруть участь електрони та протони, рівноважний

потенціал поліанілінового електрода є чутливим до зміни рН. Це також засвідчує, що рівноважний потенціал поліанілінового електрода є функцією константи дисоціації K_d (реакції $Q + 2H^+ \leftrightarrow QH_2^{2+}$):

$$E_{QH_2^{2+}/QH_2} = E_{QH_2^{2+}/QH_2}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q][H^+]^2}{K_d[QH_2]}, \quad (2)$$

В рівняння Нернста входять концентрації хінондіамінних, бензендіамінних груп і концентрація іонів водню. Всі ці чинники будуть визначати залежність потенціалу електрода від рН середовища. Введення в склад макромолекули поліаніліну стерично малорухомих аніонів органічних кислот допомагає регулювати електрохімічну активність ПАН, обмеживши її процесами переходу емеральдин $\leftrightarrow$ пернігранілін.

Для створення потенціометричних хемосенсорів на основі електропровідних полімерів синтезовані полімерні продукти наносять на поверхню інертного робочого електрода. У модельних системах для таких цілей найчастіше використовують платинові електроди. Модифіковані плівками ПАН за різних умов платинові електроди були апробовані авторами роботи [27] як електрохімічні потенціометричні сенсори для визначення рН водних розчинів. Результати впливу рН середовища на рівноважні потенціали сформованих електродів залежно від умов синтезу наведено на рис. 4. Як свідчать отримані результати (рис. 4, а, б), для ПАН-модифікованого Pt-електрода зміна рівноважного потенціалу в буферних розчинах зі значеннями рН в інтервалі 1,81–7,5 характеризується прямолінійною залежністю. У випадку осадження поліаніліну з диметилсульфоксидно-водного розчину (об'ємне співвідношення ДМСО:Н₂O = 9:1) та його допування 2-нафталенсульфоновою кислотою (НСК) (рис. 4, а, пряма 4), відхилення значень потенціалу від апроксимованої прямої досить значні, а в області низьких значень рН електрод втрачає чутливість до концентрації іонів гідроксонію. Водночас Pt-електрод, модифікацію поверхні якого нанорозмірними плівками ПАН допованими камфорсульфоновою кислотою (КСК) проводили хімічним окисненням аніліну пероксидом бензоїлу (ПБ) (рис. 4, б, пряма 1) або ж електрохімічно (рис. 4, а, прямі 6, 7), теж характеризується рН-залежним рівноважним потенціалом, відтворюваним в інтервалі рН 4–8. Модифікація поверхні Pt електрода продуктом полімеризації N-(3-(триметоксисиліл)-пропіл)аніліну (ТМСПА) теж дає змогу використовувати цей електрод як рН-сенсор, оскільки, як видно з рис. 4, а (прямі 2, 3), в буферах із різним значенням рН простежується лінійна залежність між потенціалом і значенням рН-середовища. Для плівки ТМСПА, одержаної з органічного розчинника ця залежність має невеликі відхилення від прямолінійності. При цьому було зафіксовано вплив природи підкладки (електрода) на величину потенціалу сенсора (рис. 4, а, б). У випадку платини значення потенціалів є вищими, ніж у випадку коли поліанілінові плівки наносились на графітову поверхню (рис. 4, а, залежність 7; 4, б, залежність 2). Однак відклик сенсора при одній і тій же зміні рН є практично однаковим у всіх випадках. Отже, платиновий електрод, модифікований тонкими поліаніліновими плівками, синтезованими в присутності 2-нафталенсульфонової та камфорсульфонової кислот, характеризується рН-залежним рівноважним потенціалом, відтворюваним в інтервалі рН 1,5–8. Електроди сформовані в ході електрохімічного окиснення аніліну та його похідних є хімічними сенсорами, чутливими до зміни рН розчинів.

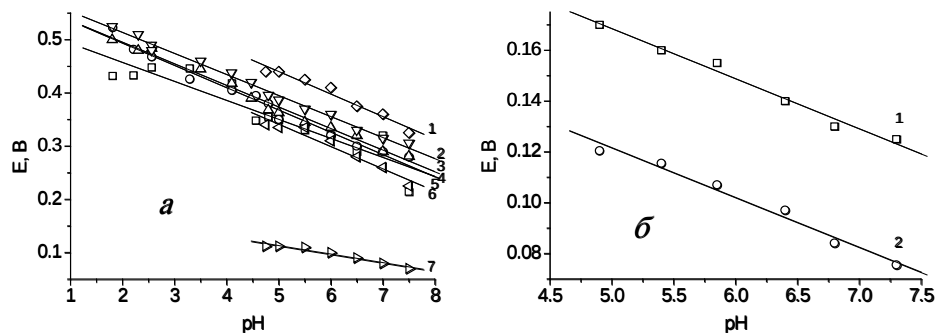


Рис. 4. Зміна потенціалу електрода модифікованого електропровідним полімером у фосфатному буферному розчині залежно від pH середовища. *Умови синтезу полімеру*

а: **1** – гальваностатичний синтез на Pt-елемроді з 0,1 М Ап + 1 М LiClO₄ розчину в ацетонітрилі; **2** – C(TMCPA) = 0,1 М, C(CCl₃COOH) = 1 н в ацетонітрилі; **3** – C(TMCPA) = 0,1 М, C(H₂SO₄) = 1 н у воді; **4** – C(HCK) = 1 М, C(Ап) = 0,1 М, C(LiClO₄) = 1 М у розчині ДМСО:Н₂O = 9:1; **5** – C(HCK) = 1 М, C(Ап) = 0,1 М, C(LiClO₄) = 1 М у розчині ДМСО : ацетонітрил = 1:1; **6** – (0,1 М Ап + 1 М LiClO₄ + 0,25 М КСК); **7** – на графітовому елемроді (0,1 М Ап + 1 М LiClO₄ + 0,25 М КСК).

б: хімічний синтез на Pt (**1**) та графітовому (**2**) елемродах з 0,25 М Ап + 0,25 М ПБ + 0,25 М КСК розчину [27].

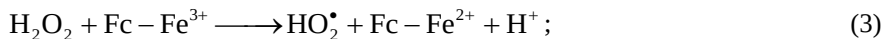
Синтезуючи поліанілін в присутності різних додатків, допуючих агентів чи мономерів можна отримати матеріали, які будуть чутливими до різноманітних аналітів, а не лише до pH. Наприклад, автори праці [28] шляхом полімеризації аніліну в присутності соляної кислоти та дифенілкарбазиду сконструювали потенціометричний сенсор для визначення Cr(VI). Сенсор виявляв лінійний відклик в напівлогарифмічних координатах ($E = f(\lg[\text{Cr(VI)}])$) в межах концентрацій від 10^{-6} до 10^{-1} М. Також на основі поліаніліну можна сконструювати потенціометричні сенсори, чутливі до наявності органічних сполук, зокрема цукрів [29], білків [30] тощо.

Амперометричні сенсори. В амперометричних сенсорах на платформі ПАН сигнал походить від зміни струму, який протікає через амперометричну чарунку залежно від концентрації аналіта за постійного потенціалу полімер-модифікованого електрода. В цьому випадку спряжений полімер відіграє активну роль, беручи участь в процесах окиснення-відновлення. Використання імпульсної техніки на зразок постійнострумової імпульсної амперометрії або імпедансної спектроскопії дає змогу визначати кінетику формування відклику.

Амперометричний варіант сенсора для визначення катехолу успішно реалізували автори роботи [31]. Сенсорний елемрод був виготовлений електрохімічним осадженням співполімеру аніліну і *о*-амінофенолу на платинову фольгу розміром 3×4 мм. Співполімерний шар на платині, як з'ясувалось, проявляє електрокаталітичний ефект в окисненні катехолу. За потенціалу 0,55 В співполімер легко окиснюється до вільних радикалів, які відновлюють катехол (хімічна стадія процесу) у розчині з регенерацією співполімеру і утворенням вільнорадикальних частинок C₆H₄(ОН)O[•], які далі електрохімічно окиснюються до хінону. Остання стадія процесу також

відбувається на співполімерному електроді і її швидкість залежить від концентрації катехолу в розчині. Струм відклику фіксували за потенціалу 0,55 В, рН 5,0 і температури 20 °С. Прямолінійна залежність (з коефіцієнтом кореляції 0,997) величину струму окиснення простежується в інтервалі концентрацій катехолу 5–80 мкМ. Отже, сенсор можна використовувати для визначення вмісту катехолу в цих концентраційних межах. З'ясовано, що сенсор характеризується чутливістю не тільки до катехолу, але також до фенолу, резорцину та гідрохінону. Його ресурс становив понад 120 разів без суттєвих змін величини струму відклику, що свідчить про високу операційну стабільність.

Використання фероценсульфонової кислоти (Fc–Feⁿ⁺) як допуючого агента під час синтезу поліаніліну дозволяє синтезувати полімер (ПАН–Fc), який є ефективним катализатором окиснення пероксиду водню, і сконструювати на його основі сенсор для визначення концентрації H₂O₂ [32]. Атом Феруму в фероценсульфоновій кислоті може мати ступені окиснення +2 та +3. Оборотної редокс-процес між іонами Fe²⁺ і Fe³⁺ відіграє важливу роль в процесі каталітичного окиснення H₂O₂. Ефективна (аррагент) енергія активації, розрахована з нахилу залежності логарифму струму від оберненої температури, становить 6 кДж/моль. Настільки мале значення енергії активації є причиною того, що електродна реакція при 0,56 В є дуже швидкою і струмовий відклик формується за дуже малий час. При 0,56 В ПАН–Fc є в окисненому стані і ферум у фероценсульфоновій кислоті також перебуває в стані з вищим ступенем окиснення Fe³⁺. Тому, коли пероксид водню контактує з Fe³⁺ в фероценсульфоновій кислоті, між ними відбувається хімічна реакція з утворенням інтермедіату, який в подальшому вступає в електродну реакцію. Схему процесу каталітичного H₂O₂ окиснення можна представити наступним чином:



де Fc–Fe²⁺ і Fc–Fe³⁺ представляють два окиснені стани феруму в допуючому агенті ПАН – фероценсульфоновій кислоті. При відносно високому значенні електродного потенціалу утворений під час реакції Fc–Fe²⁺ дуже швидко окиснюється на електроді до Fc–Fe³⁺. Струм відклику сенсора залежить від рН, прикладеного потенціалу і температури при заданій концентрації H₂O₂. За оптимальних умов сенсор виявляє швидкий (0,2–0,3 хв) відклик на додані кількості пероксиду водню, добру операційну стабільність, лінійний відклик в межах концентрацій H₂O₂ від 4 до 64 мкМ і малу температурну залежність струмового відклику.

Вольтамперометричні сенсори. На відміну від потенціометрії, де струм не накладається, вольтамперометричні вимірювання залежності струм – потенціал в електрохімічній чарунці проводять у нерівноважних умовах. Тому під час вольтамперометричних вимірювань інформація про цільовий аналіт надходить з визначень величини струму як функції прикладеного потенціалу, величина якого лінійно збільшується в ході експерименту. За досягнення певного значення потенціалу на робочому електроді починає відбуватися електрохімічний процес, що супроводжується протіканням струму. Величина струму відповідає швидкості

електрохімічної реакції, яка в найпростішому вигляді є напівреакцією окиснення – відновлення



Тут M^{n+} та $M^{(n-1)+}$ означають окиснену та відновлену форму електроактивної частинки M .

Вольтамперометричні сенсори, в основу роботи яких покладено детектування струму окиснення або відновлення аналіту, є високоефективними пристроями, оскільки вони селективні та високочутливі до широкого кола неорганічних і органічних речовин. Підтверджують переваги вольтамперометричного методу праці корейських дослідників, які використовували робочим електродом склографіт покритий електрохімічно нанесеним полідіамінтертіофенолом, який додатково був модифікований ковалентно прищепленою етилендіамінтетраоцтовою кислотою [33]. Поляризація електрода лінійною розгорткою потенціалу або прямокутними потенціостатичними імпульсами давала лінійний відклик струмів відновлення для іонів $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cd(II)$, $Fe(II)$ при концентраціях від 0,1 до 10 μM та для $Cu(II)$, $Hg(II)$ та $Pb(II)$ з концентрацією розчинів у межах 0,5–20 нМ. Отже, вольтамперометричні сенсори можна впевнено рекомендувати для селективного визначення слідових кількостей різних іонів важких металів у розчині.

Автори праці [34] використали два види композитів на основі поліаніліну та натрієвої солі співполімеру стиренсульфонату і малеїнової кислоти (ПССМА) для виявлення іона амонію в аналіті. Плівки першого композиту типу ПАН-ПССМА(I) готували інкорпорацією аніонів ПССМА в ПАН, попередньо електрохімічно осадженого на тонкоплівковому золотому електроді на поверхні пластинки оксиду алюмінію (Au/Al_2O_3). Інший композит ПАН-ПССМА(II) готували електрополімеризацією аніліну на ПССМА/ Au/Al_2O_3 -електроді, який готували нанесенням водного розчину ПССМА відповідної кількості та концентрації на поверхню Au/Al_2O_3 . Для обох композитів за збільшення концентрації NH_4^+ спостерігається суттєве зростання струмів катодного піку при ≈ -0.3 В (сканування потенціалу проводилось в межах $(-0.4) - (+0.4)$ В відносно $Ag/AgCl/3M NaCl$ електрода порівняння). Висока чутливість ПАН-ПССМА(I) та ПАН-ПССМА(II) зумовлена їхньою фібрильною морфологією і високою пористістю. Максимальна чутливість (12 мкА/мМ) спостерігалась для плівки ПАН-ПССМА(II), отриманої при нанесенні 12 мкл 0,5 мас. % розчину ПССМА та нанесення ПАН в результаті 5-кратного циклічного сканування потенціалу в межах $(-0,3) - (+1,0)$ В.

На сьогодні також проводяться інтенсивні дослідження щодо створення на основі ПАН вольтамперометричних сенсорів, які можна було б використовувати для аналізу біологічних об'єктів. Зокрема існує високий попит на швидкі, чутливі і доступні методи виявлення шкідливих мікроорганізмів, зокрема кишкової палички (*Escherichia coli*), яка є дуже заразним і потенційно смертельним патогеном і може траплятись у їжі і воді. У дослідженні [35] клітини *Escherichia coli* O157:H7 виділяли методом імуномагнітної сепарації (IMS) і мітили з біфункціоналізованим електроактивним поліаніліном (іммуно-ПАН). Мічені клітинні комплекси осаджували на одноразовий вуглецевий електрод трафаретним друком (SPCE) і притискали до поверхні електрода за допомогою зовнішнього магнітного поля, з метою посилення електрохімічного сигналу, генерованого поліаніліном. Метод циклічної

вольтамперометрії було використано для виявлення поліаніліну, а величина сигналу вказує на наявність або відсутність кишкової палички. Незначну кількість у 7 колонієутворюючих одиниць (CFU) штаму *Escherichia coli* O157:H7 (що відповідає оригінальній концентрації 70 CFU/мл) було успішно виявлено SPCE сенсором. Аналіз вимагає 70 хв від відбору проби до виявлення, що є великою перевагою порівняно зі стандартними методами культивування, особливо в галузях, що вимагають високопродуктивного скринінгу зразків і швидких результатів. Ще однією перевагою є те, що не потрібно жодної біологічної модифікації поверхні датчика. Метод може бути використаний для конструювання компактних портативних приладів.

Оптичні сенсори. Хоча газочутливі елементи, базовані на провідних полімерах, застосовуються з використанням передусім методів вимірювання електричних характеристик, але в літературі вже доволі давно з'явилися відомості щодо оптичних газочутливих елементів на основі ПАН [36]. Метод абсорбційної спектроскопії широко використовується для виявлення аміаку та різноманітних кислот за допомогою плівки поліаніліну. Такі оптично чутливі елементи мають швидкий відклик на аналіт і відносно легко регенерується. Якщо аміак депротонує атоми азоту імінної групи, то в присутності кислот відбувається зворотний процес їхньої протонізації, результатом чого будуть, відповідно, зменшення або збільшення питомої електропровідності ПАН, а також зміни в електронному спектрі поглинання. Цю властивість поліаніліну використовують для того, щоб створити хімічні сенсори, особливо газочутливі [37, 38].

Схему взаємодії аміаку з ПАН зображено на рис. 5. Адсорбція амоніаку на протонованій емеральдиновій основі плівки поліаніліну спочатку має фізичну природу. Цей процес не супроводжується суттєвою зміною оптичних характеристик, але спостерігається зміна потенціалу, яка пов'язана зі зміною рухливості поліаронів. Наступним етапом є хемосорбція, наслідком чого є утворення комплексу ПАН-NH₃. Останньою, найповільнішою стадією є перебудова структури полімеру, яка супроводжується депротонуванням імінних груп [39].

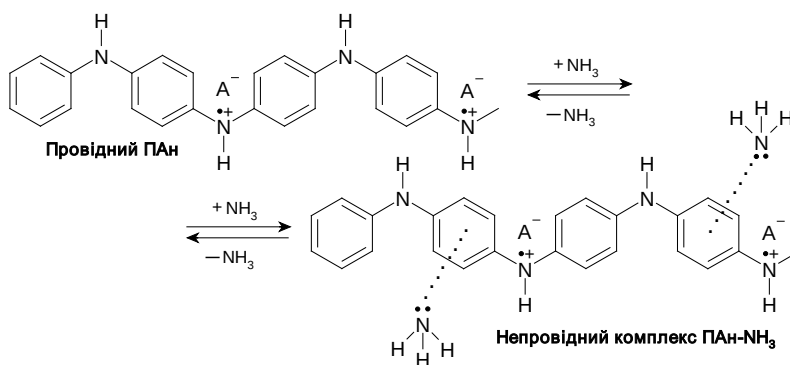


Рис. 5. Взаємодія ПАН з амоніаком [39]

Ефект впливу аміаку адсорбованого на поверхні полімеру відбивається на електронних спектрах поглинання плівок поліаніліну [38]. Плівка оброблена соляною

кислотою, набуває виразного зеленого кольору з максимумом смуги поглинання світла при 800 нм, підтверджуючи, що шар поліаніліну повністю протонований. Коли газоподібний азот, що містить аміак пропускають через чутливий елемент, покритий плівкою поліаніліну, спостерігається виразна зміна кольору від зеленого до синього, і максимум поглинання зміщується до 620 нм. Максимум смуг поглинання зі збільшенням концентрації аміаку поступово зміщується до коротшої довжини хвилі. Зміна спектру є оборотною, що вказує на можливість використовувати плівку ПАн як оптично чутливий матеріал на аміак.

Відгук чутливого поліанілінового елементу на аміак був перевірений шляхом вимірювання інтенсивностей поглинання світла в області 600 нм. Коли концентрація аміаку, збільшується з 18 до 18000 ppm, спостерігається чотирикратне збільшення інтенсивності поглинання світла. Резистентність плівки поліаніліну залежить від дифузії аміаку в плівку, яка може бути виражена наступним рівнянням [40]:

$$R = R_0 \exp[(\alpha N)^y], \quad (7)$$

де R_0 – початковий опір, N – концентрація аміаку, α та y – константи. Оскільки зміною інтенсивності поглинання світла також управляє той же самий дифузійний процес, залежність між поглинанням світла і концентрацією аміаку може бути виражена аналогічним рівнянням:

$$A = A_0 \exp[(\alpha N)^y], \text{ або } \ln \frac{A}{A_0} = (\alpha N)^y, \text{ або } \lg \left(\ln \frac{A}{A_0} \right) = y \lg \alpha + y \lg N. \quad (8)$$

Тут, A_0 – початкове поглинання світла, і A – поглинання світла при концентрації N . При використанні останнього рівняння (8) отримана калібрувальна крива характеризувалася лінійністю в інтервалі 180–18 000 ppm з коефіцієнтом лінійної регресії 0,998 [40]. Чутливий елемент сенсора перед експериментами зазвичай обробляли 0,1 М соляною кислотою, що призводить до повної регенерації чутливого елемента. Як альтернативний метод для регенерації чутливого елементу може використовуватися газоподібний азот, що містить соляну кислоту. Метод швидкий, простий і відтворює. Тому поліанілінові чутливі елементи на аміак, засновані на методі спектроскопії мають переваги перед елементами, заснованими на вимірюваннях питомої електропровідності не тільки у відгуку і часі регенерації, але також і в легкості регенерації чутливого елементу. Оптичні чутливі елементи є більш придатними для практичного застосування, хоч і вимагають відповідного апаратурного забезпечення.

Світлопропускання поліанілінової плівки буде залежати від часу експозиції та тиску. Як результат, для різних вихідних умов час відклику сенсорів на поліаніліновій основі при експозиції газоподібним аміаком змінюється від 10 до 1000 с. Часова залежність світлопропускання A при різкій зміні тиску як правило задається сумою двох чи більше експонент [39], а саме

$$\frac{\Delta A}{A} = \sum K_{A,i} \left[1 - \exp \left(-\frac{t - t_0}{\tau_i^A} \right) \right] \quad \text{та} \quad \frac{\Delta A}{A} = \sum K_{D,i} \left[1 - \exp \left(-\frac{t - t_0}{\tau_i^D} \right) \right] \quad (9)$$

для адсорбції та десорбції, відповідно. Характеристичні часи τ_i для процесів адсорбції та десорбції є близькими і, залежно від тиску, можуть набувати значень, близьких до 100 та 1000 с, що можна асоціювати з двома різними адсорбційними центрами на поліаніліновій поверхні. Енергії активації цих адсорбційних центрів є близькими до 0,8 еВ. Вплив тиску на ступінь адсорбції аміаку описується, як правило, ізотермою адсорбції Ленгмюра або Фрейндліха. Загалом час відклику сенсора буде визначатись швидкістю процесів фізичної та хімічної сорбції і процесу структурної перебудови полімерних ланцюгів. Останній фактор буде залежати від морфології поліанілінової плівки.

Недопований ПАН може бути використаний при конструюванні оптичних сенсорів для визначення парів кислот, наприклад мурашиної [41]. Розроблено оптичні сенсори на основі поліаніліну для аналізу розчинів, наприклад для визначення рН [42], вмісту розчиненого кисню [43] та ін. При конструюванні оптичних сенсорів також використовують композитні матеріали на основі поліаніліну. Другий компонент композиту виконує роль каталізатора процесу, в якому визначувана речовина перетворюється в кислоту чи основу. Остання, взаємодіючи з поліаніліновим шаром призводить до зміни його забарвлення та світлопоглинання. Наприклад, наночастинки золота капсульовані поліаніліном у вигляді емеральдинової основи виявляють каталітичну активність в окисненні глюкози до глюконової кислоти. Глюконова кислота доує емеральдинову основу, процес супроводжується зміною кольору поліанілінового шару з блакитного до зеленого, що було використано для колориметричного визначення глюкози в аналізі [44].

П'єзоелектричні сенсори. В п'єзоелектричних пристроях електричний сигнал виникає за рахунок коливань кристалу, як правило кварцу. Електрохімічний варіант кварцового кристалічного мікробалансу дає змогу визначити масові зміни електрода при ступенях покриття менших за моношар [45], а також досліджувати конформаційні зміни прищеплених поверхневих модифікаторів [46] тощо. Принцип дії кварцового сенсора полягає у тому, що приріст маси або товщини кварцової пластинки призводить до зменшення резонансної частоти її коливань. Зміна товщини (Δl_q) пластини (за рахунок осадження/десорбції речовини-аналіту на/з поверхні кварцу) призводить до зміни резонансної частоти (Δf_q)

$$\Delta f_q / f_q = -\Delta l_q / l_q. \quad (10)$$

Додаткову масу (ΔM), яка однорідно розподіляється на кристалічній поверхні площею S у вигляді тонкої плівки, можна розглядати як еквівалентну зміну маси кварцової пластинки. Це можна виразити рівнянням

$$\Delta f = -2,26 \cdot 10^{-6} f_q^2 \frac{\Delta M}{S}. \quad (11)$$

Рівняння (10)–(11) справджуються для випадків, коли ΔM дуже мале. Тому гранична масова зміна ΔM безпосередньо пов'язана зі зміною частоти коливання Δf_q . Від'ємний знак у рівнянні (11) свідчить про зменшення резонансної частоти резонатора при зростанні маси, і навпаки – збільшення частоти в результаті процесів десорбції. Рівняння (11) дає найадекватніші результати для тонких і твердих шарів, тобто додана маса не повинна зазнавати жодних деформаційних зміщень протягом осциляції. Якщо ж на кристал або плівку на кристалі нанесено велику масу, то для частотних змін не спостерігатиметься лінійна залежності, передбачена цим рівнянням. Зауважимо, що інші чинники, наприклад, змочування, електричне поле і температура також впливають на резонансну частоту. Через те для кількісного визначення масових змін треба проводити калібрування пристрою для кожної серії резонаторів. Практичне використання п'єзоелектричних кварцових резонаторів як аналізаторів передбачає необхідність визначення кількісного відношення між відносною зміною резонансної частоти і доданою масою.

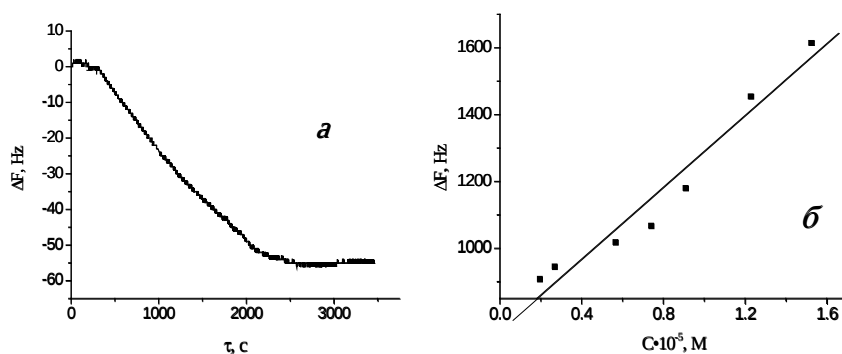


Рис. 6. Частотні відклики: п'єзоелектричного сенсора залежно від тривалості інкорпорації наночастинок золота в поліанілінову плівку (*a*); масочутливого датчика модифікованого ПАн-плівкою з інкорпорованими наночастинками золота при збільшенні кількості аміаку в розчині (*б*)

Зокрема, суттєве зміщення резонансної частоти кварцевої пластинки, покритої шаром поліаніліну у формі емеральдинової солі, внаслідок зв'язування аміаку поліаніліновим шаром дає змогу кількісно визначати NH_3 в розчині або в газовій фазі. Обчислена на підставі експериментальних даних чутливість сенсора становить $9\,642\text{ Гц}\cdot\text{л}/\text{моль}$ [47], яку можна підвищити введенням у структуру поліаніліну наночастинок золота. Інкorporацію металічних частинок в свою чергу теж можна контролювати за зменшенням резонансної частоти сенсора (див. рис. 6, *a*). Наночастинки золота, одержані відновленням HAuCl_4 за допомогою NaBH_4 в присутності додекантіолу, у вигляді дисперсії додають у чарунку з резонатором, де вони самочинно входять до поліанілінової матриці. За вмісту інкорпорованих наночастинок Au $1,093\cdot 10^{-6}\text{ г}/\text{см}^2$ чутливість такого модифікованого сенсора становила вже $53\,124\text{ Гц}/\text{моль}\cdot\text{л}$ (рис. 6, *б*). Тобто поліанілінові плівки модифіковані Au-НЧ та нанесені на масочутливий приймач, приблизно у п'ять разів чутливіші і характеризуються значно ширшим діапазоном лінійного відклику порівняно з немодифікованими. Причиною цього є, очевидно, рівномірніший розподіл заряду на поверхні

сенсора, що сприяє вищій адсорбції частинок субстрату, а отже, і підвищенню чутливості сенсора.

На сьогодні сконструйовано і досліджено велику кількість п'єзоелектричних сенсорів для виявлення сполук, які здатні фізично адсорбуватись на ПАН або хімічно зв'язуватися з ним, зокрема: парів мурашиної кислоти [48], CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , 1,2-дихлороетану, етилацетату, етанолу, пропанолу, гексану, бензену [49, 50].

Акустичні сенсори. Схожими до п'єзоелектричних є сенсори, принцип дії яких ґрунтується на вимірюванні поверхневих акустичних хвиль. При збудженні п'єзоелектричного кристалу на його поверхні генеруються акустичні хвилі. В сенсорах на акустичних хвилях як підкладку найчастіше використовують такі матеріали як кварц, танталат та ніобат літію [2]. Необхідним елементом сенсора є дві системи зустрічно-гребінчастих перетворювачів, одна з яких служить для збудження хвилі (трансмітер), а інша для її детекції (ресивер). Залежно від режиму поширення хвиль розрізняють сенсори на на поверхневих і об'ємних акустичних хвилях.

В статті [51] автори представляють один з можливих варіантів конструкції датчика вологості, принцип дії якого ґрунтується на поверхневих акустичних хвилях (ПАХ). Сенсор сконструйовано згідно схеми подвійного резонатора-осцилятора з робочою частотою 300 МГц. Поліанілінове покриття нанесене вздовж резонатора чутливого елемента (рис. 7).

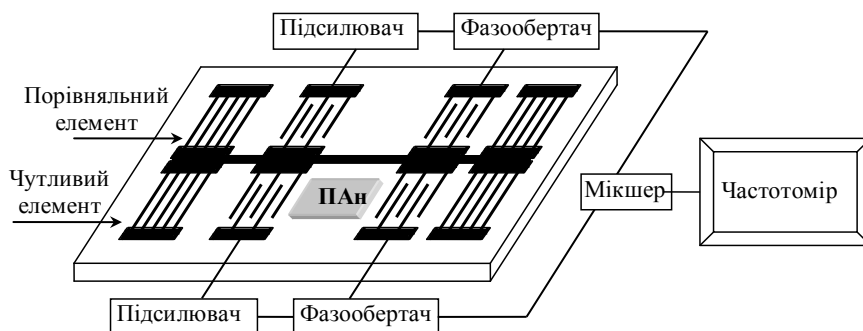


Рис. 7. Схема сенсора для визначення вологості на основі ПАХ [51]

Для забезпечення корозійної стійкості мікросхеми датчика, при формуванні ПАХ-резонаторів були використані Al/Au електроди. Два ПАХ-резонатори наносились на кварцову підкладку, і використовувались як елемент контролю частоти зі зворотнім зв'язком у електричній схемі осцилятора. Тонке ПАН покриття наносили на резонатор сенсора і воно виконувало роль чутливого матеріалу датчика для вимірювання відносної вологості. У процесі визначення вологості, внаслідок адсорбції молекул води змінюється провідність поліаніліну, наслідком чого є поява збурення у поширенні ПАХ. Сенсор виявляє високу чутливість, швидку реакцію, добру відтворюваність і стабільність при кімнатній температурі.

На сьогодні розроблено ПАХ сенсори на основі поліаніліну для визначення водню [52, 53], вологості [54], NO_2 і CO [53]. При цьому під час конструювання ПАХ-сенсорів часто використовують композити ПАН з іншими полімерами,

наприклад, полівініловим спиртом [54], неорганічними матеріалами (з наночастинками In_2O_3 [53]) тощо.

ПІДСУМКИ:

Легкість та простота синтезу тонких плівок ПАН на різноманітних провідних поверхнях, сукупність його унікальних властивостей, а саме можливість регулювати електричну провідність за рахунок зміни ступеня допування, здатність до перенесення заряду, стабільність, існування форм з різними ступенями окиснення (відповідно, різними провідностями, забарвленням) і легкість переходу тощо робить поліанілін перспективною платформою при виготовленні хемосенсорів. Перспективність та потенційна важливість цього ЕПП зростає ще більше з урахуванням можливості формування ним різноманітних наноструктур (наносфер, нанотрубок чи нановолокон), а також суттєвого покращення фізико-хімічних властивостей при введенні в ПАН-матрицю нанодисперсних частинок металів, оксидів, природних мінералів, моно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок тощо. Вже на сьогодні на основі ПАН створено значну кількість як дослідних, так і промислових зразків сенсорів хімічного, медичного, харчового та іншого призначень, у яких використано різноманітні принципи як щодо генерування та обробки аналітичного сигналу, так і щодо архітектури самих пристроїв. Проте щоденне збільшення кількості об'єктів аналізу, а також необхідність вдосконалення характеристик вже існуючих сенсорних систем, а саме їхньої чутливості, селективності, операційної стабільності тощо зумовлює інтенсивні дослідження у цій області. Тому можна спрогнозувати, що кількість робіт присвячених хемосенсоріці, в т.ч. ПАН та матеріалів на його основі лише зростатиме.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дзядевич С.В., Солдаткін О.П. Наукові та технологічні засади створення мініатюрних електрохімічних біосенсорів. – К.: Наук. думка, 2006.
2. Eggins B. R. Chemical Sensors and Biosensors. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2002.
3. Biosensors: Fundamentals and Applications / Turner A.P.F., Karube I., Wilson G.S. (Eds.). – Oxford: Oxford University Press, 1990.
4. Ковальчук С.П., Остапович Б.Б., Ковалишин Я.С. Хімічна і біологічна сенсорика: навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2012.
5. Huang W.S., Humphrey B.D., MacDiarmid A.G. Polyaniline, a novel conducting polymer: Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1986. – Vol. 82. – P. 2385–2400.
6. Crowley K., Smyth M.R., Killard A.J., Morrin A. Printing polyaniline for sensor applications // Chem. Papers. – 2013. – Vol. 67. – P. 771–780.
7. Morrin A., Ngamna O., O'Malley E., Kent N., Moulton S.E., Wallace G.G., Smyth M.R., Killard A.J. The fabrication and characterization of inkjet-printed polyaniline nanoparticle films // Electrochim. Acta. – 2008. – Vol. 53. – P. 5092–5099.
8. Crowley K., O'Malley E., Morrin A., Smyth M.R., Killard A.J. An aqueous ammonia sensor based on an inkjet-printed polyaniline nanoparticle-modified electrode // Analyst. – 2008. – Vol. 133. – P. 391–399.
9. Crowley K., Morrin A., Hernandez A., O'Malley E., Whitten P.G., Wallace G.G., Smyth M.R., Killard A.J. Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjet-printed polyaniline nanoparticles // Talanta. – 2008. – Vol. 77. – P. 710–717.

10. *Chen F., Tang W., Li Ch., Chen J., Liu H., Shen P., Dou S.* Conducting polyaniline nanotubes and nanofibers: controlled synthesis and application in lithium/polyaniline rechargeable batteries // *Chem. Eur. J.* – 2006. – Vol. 12. – P. 3082–3088.
11. *Eftekhari A.* Nanostructured Conductive Polymers. – Chichester: Wiley, 2010.
12. *Wang J., Matsubara I., Murayama N., Woosuck S., Izu N.* The preparation of polyaniline thin film intercalated MoO₃ and its sensitivity to volatile organic compounds // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 514. – P. 329–333.
13. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces / Wieckowski A., Savinova E.R., Vayenas C.G. (Eds.).* – New York, Basel: Marcel Dekker, 2003.
14. *Shirsat M.D., Bangar M.A., Deshusses M.A., Myung N.V., Mulchandani A.* Polyaniline nanowires-gold nanoparticles hybrid network based chemiresistive hydrogen sulfide sensor // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – P. 083502 (10 p.).
15. *Sharma S., Nirkhe C., Pethkar S., Athawale A A.* Chloroform vapour sensor based on copper/polyaniline nanocomposite // *Sens. Actuators. B.* – 2002. – Vol. 85. – P. 131–136.
16. *Feng X.M., Mao C.J., Yang G., Hou W.H., Zhu J.J.* Polyaniline/Au composite hollow spheres: Synthesis, characterisation, and application to the detection of dopamine // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22. – P. 4384–4389.
17. *Ma X., Li G., Wang M., Cheng Y., Bai R., Chen H.* Preparation of nanowire- structured polyaniline composite and gas sensitivity studies // *Chem Eur. J.* – 2006. – Vol. 12. – P. 3254–3260.
18. *Robinson J.A., Snow E.S., Bădescu S.C., Reinecke T.L., Perkins F.K.* Role of defects in single-walled carbon nanotube chemical sensors // *Nano Lett.* – 2006. Vol. 6. – P. 1747–1751.
19. *Dai L., Soundarrajan P., Kim T.* Sensors and sensor arrays based on conjugated polymers and carbon nanotubes // *Pure Appl. Chem.* – 2002. – Vol. 74. – P. 1753–1772.
20. *MacDiarmid A.G.* Synthetic metals: a novel role for organic polymers // *Synth. Met.* – 2001. – Vol. 125. – P. 11–22.
21. *Svetlicic V., Schmidt A.J., Miller L.L.* Conductometric sensors based on the hypersensitive response of plasticized polyaniline films to organic vapor // *Chem. Mat.* – 1998. – Vol. 10. – P. 3305–3307.
22. *Panella B., Kossykh L., Weglikowska U.D., Hirscher M., Zerbi G., Roth S.* Volumetric measurement of hydrogen storage in HCl-treated polyaniline and polypyrrole // *Synth. Met.* – 2005. – Vol. 151. – P. 208–210.
23. *Cho S.J., Song K.S., Kim J.W., Choo K.* Hydrogen sorption in HCl-treated polyaniline and polypyrrole: new potential hydrogen storage media / *Fuel Chemistry Division, 224th National Meeting of the American Chemical Society, Boston, Aug. 18–22, 2002. Abstracts* – P. 790–791.
24. *Sadek A.Z., Wlodarski W., Kalantar-Zadeh K., Baker C., Kaner R.B.* Doped and Dedoped Polyaniline Nanofiber Based Conductometric Hydrogen Gas Sensors // *Sens. Actuators. A.* – 2007. – Vol. 139. – P. 53–57.
25. *Lu J., Park B.J., Kumar B., Castro M., Choi H.J., Feller J.-F.* Polyaniline nanoparticle-carbon nanotube hybrid network vapour sensors with switchable chemo-electrical polarity // *Nanotechnology.* – 2010. – Vol. 21. – P. 255501–255511.
26. *Ковальчук Є., Остапович Б., Турик З., Ковалишин Я., Годованець І.* Кінетика окиснювальної поліконденсації аніліну в розчині метилпіролідону // *Укр. хім. журн.* – 2006. – Т. 72, № 3. – С. 67–72.
27. *Ковальчук Є.П., Остапович Б.Б., Турик З.Л., Ковалишин Я.С., Гончар М.В.* Синтез та дослідження електропровідних полімерних платформ для біосенсорів // *Укр. хім. журн.* – 2006. – Т. 72, № 11. – С. 35–42.

28. *Mohammad-khah A., Ansari R., Fallah Delavar A., Mosayebzadeh Z.* Nanostructured potentiometric sensors on polyaniline conducting polymer for determination of Cr (VI) // *Bull. Corean Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 33. – P. 1247–1252.
29. *Gupta N., Sharma S., Mir I.A., Kumar D.* Advances in sensors based on conducting polymers // *J. Sci. Ind. Res. India.* – 2006. – Vol. 65. – P. 549–557.
30. *Duzgun A., Imran H., Levon K., Rius F.X.* Protein Detection with Potentiometric Aptasensors: A Comparative Study between Polyaniline and Single-Walled Carbon Nanotubes Transducers // *The Scientific World Journal.* – 2013. – Vol. 2013. – P. 282756 (8 p).
31. *Mu Sh.* Catechol sensor using poly(aniline-co-o-aminophenol) as an electron transfer mediator // *Biosens. Bioelectron.* – 2006. – Vol. 21. – P. 1237–1243.
32. *Yang Y., Mu Sh.* Determination of hydrogen peroxide using amperometric sensor of polyaniline doped with ferrocenesulfonic acid // *Biosens. Bioelectron.* – 2005. – Vol. 21. – P. 74–78.
33. *Rahman Md.A., Park D.S., Won M.-S., Park S.-M., Shim Y.-B.* Selective electrochemical analysis of various metal ions at an EDTA bonded conducting polymer modified electrode // *Electroanalysis.* – 2004. – Vol. 16. – P. 1366–1370.
34. *Luo Y.-C., Do J.-S.* Amperometric ammonium ion sensor based on polyaniline-poly(styrene sulfonate-co-maleic acid) composite conducting polymeric electrode // *Sens. Actuators. B.* – 2006. – Vol. 115. – P. 102–108.
35. *Settingington E.B., Alocilja E.C.* Rapid electrochemical detection of polyaniline-labeled *Escherichia coli* O157:H7 // *Biosens. Bioelectron.* – 2011. – Vol. 26. – P. 2208–2214.
36. *Agbor N.E., Petty M.C., Monkman A.P.* Polyaniline thin films for gas sensing // *Sens. Actuators. B.* – 1995. Vol. 28. – P. 173–179.
37. *Kukla A.L., Shirshov Y.M., Piletsky S.A.* Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films // *Sens. Actuators. B.* – 1996. – Vol. 37. – P. 135–140.
38. *Agbor N.E., Cresswell J.P., Petty M.C., Monkman A.P.* An optical gas sensor based on polyaniline Langmuir-Blodgett films // *Sens. Actuators. B.* – 1997. – Vol. 41. – P. 137–141.
39. *Stamenov P., Madathil R., Coey J.M.D.* Dynamic response of ammonia sensors constructed from polyaniline nanofibre films with varying morphology // *Sens. Actuators. B.* – 2012. – Vol. 161. – P. 989–999.
40. *Krutovtsev S.A., Sorokin S.I., Zorin A.V., Letuchy Ya.A., Antonova O.Yu.* Polymer film-based sensors for ammonia detection // *Sens. Actuators. B.* – 1992. – Vol. 7. – P. 492–494.
41. *Duboriz I., Pud A.* Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material // *Sens. Actuators. B.* – 2014. – Vol. 190. – P. 398–407.
42. *Jin Z., Su Y., Duan Y.* An improved optical pH sensor based on polyaniline // *Sens. Actuators. B.* – 2000. – Vol. 71. – P. 118–122.
43. *Li M., Liu W., Correia J.P., Mourato A.C., Viana A.S., Jin G.* Optical and Electrochemical Combination Sensor with Poly-Aniline Film Modified Gold Surface and Its Application for Dissolved Oxygen Detection // *Electroanalysis.* – 2014. – Vol. 26. – P. 374–381.
44. *Majumdar G., Goswami M., Sarma T.K., Paul A., Chattopadhyay A.* Au nanoparticles and polyaniline coated resin beads for simultaneous catalytic oxidation of glucose and colorimetric detection of the product // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21. – P. 1663–1667.
45. *Oyama N., Ohsaka T.* Coupling between electron and mass transfer kinetics in electroactive polymer films – an application of the in situ quartz crystal electrode // *Prog. Polym. Sci.* – 1995. – Vol. 20. – P. 761–818.
46. *Zhang G.* Study on conformation change of thermally sensitive linear grafted poly(N-isopropylacrylamide) chains by quartz crystal microbalance // *Macromolecules.* – 2004. – Vol. 37. – P. 6553–6557.

47. Ковальчук Є., Перевізник О., Максимчук М., Макаровська Р. Електрохімічний кварц-мікробалансовий аміачний сенсор // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. – 2006. – Вип. 47. – С. 290–294.
48. Yan Y., Lu D., Zhou H., Hou H., Zhang T., Wu L., Cai L. Polyaniline-Modified Quartz Crystal Microbalance Sensor for Detection of Formic Acid Gas // Water, Air & Soil Pollution. – 2012. – Vol. 223. – P. 1275–1280.
49. Ayad M.M., El-Hefnawey G., Torad N.L. Quartz crystal microbalance sensor coated with polyaniline emeraldine base for determination of chlorinated aliphatic hydrocarbons // Sens. Actuators. B. – 2008. – Vol. 134. – P. 887–894.
50. Shinen M.H., Essa F.O., Naji A.S. Study the Sensitivity of Quartz Crystal Microbalance (QCM) Sensor Coated with Different Thickness of Polyaniline for Determination Vapors of Ether, Chloroform, Carbon tetrachloride and Ethyl acetate // Chemistry and Materials Research. – 2014. – Vol. 6. – P. 7–12.
51. Wang W., Xie X., He S. Optimal Design of a Polyaniline-Coated Surface Acoustic Wave Based Humidity Sensor // Sensors. – 2013. – Vol. 13. – P. 16816–16828.
52. Sadek A.Z., Baker C.O., Powell D.A., Wlodarski W., Kaner R.B., Kalantar-Zadeh K. Polyaniline Nanofiber Based Surface Acoustic Wave Gas Sensors – Effect of Nanofiber Diameter on H₂ Response // Sensors. – 2007. Vol. 7. – P. 213–218.
53. Sadek A.Z., Wlodarski W., Shin K., Kaner R. B., Kalantar-zadeh K. A layered surface acoustic wave gas sensor based on a polyaniline/In₂O₃ nanofibre composite // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17. – P. 4488–4492.
54. Li Y., Deng C., Yang M. A novel surface acoustic wave-impedance humidity sensor based on the composite of polyaniline and poly(vinyl alcohol) with a capability of detecting low humidity // Sens. Actuators. B. – 2012. – Vol. 165. – P. 7–12.

SUMMARY

Oleksandr Reshetnyak, Yaroslav KOVALYSHYN

APPLICATION OF POLYANILINE IN CHEMOSENSORS: MODERN STATE

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: reshetniak@franko.lviv.ua; kovalyshyn@yahoo.com

The basic aspects of the electroactive polymers using in general as well as the polyaniline as classical representative of these polymers in particular under design of chemosensors has been considered. On example of typical experimental and industrial samples it was analyzed the architecture and performance properties of the chemosensors of different types, their advantages and disadvantages during the analysis both inorganic and organic substrates. It's shown the prospects of application of nanostructured polyaniline and composites on its basis with nano-dispersed metallic, oxide and mineral fillers at the design of sensor devices.

Key words: polyaniline, composites, chemosensors

Стаття надійшла 26.11.2013.
Після доопрацювання 27.03.2014.
Прийнята до друку 09.06.2014.

УДК 541.543

**Oksana HERTSYK¹, Tetiana PEREVERZIEVA¹, Myroslava KOVBUZ¹,
Lidiya BOJCHYSHYN¹, Nataliya PANDJAK², Nadiya SENKIV³**

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES
OF THE AMORPHOUS ALLOYS BASED ON FERRUM
AFTER LOW TEMPERATURE TREATMENT**

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: djunjer1@rambler.ru

²Ukrainian National Forestry University,
Gen. Chuprynka Str. 103, 79057 Lviv, Ukraine

³Danylo Halytsky Lviv National Medical University,
Pekarska Str., 69, 79010 Lviv, Ukraine

Influence of surface modification of the amorphous metallic alloys based on Fe: Fe_{59.0}Ni_{26.0}Cr_{6.3}Mo_{0.9}V_{1.6}W_{0.3}Si_{3.0}B_{2.9}, Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}, Fe_{73.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{15.5}B_{7.4} by low temperature ($T = 77\text{ K}$) on the electrochemical properties of aqueous solutions of NaCl, HCl, KOH was investigated.

Chemical activity of the samples of amorphous iron-based alloys in aqueous environments of potassium hydroxide and hydrochloric acid has been estimated for the first time. It was shown that by selection cooling time physical and chemical properties of the amorphous alloys could be changed.

Ключові слова: amorphous alloys based on Fe, modification, low temperature treatment, corrosion resistance.

Structural modifications in amorphous metallic alloys (AMA) based on iron, due to various external influences with modification aim associated with the relaxation processes and are accompanied by relaxation and reduced excess of free volume. The changes of physico-chemical properties of the AMA were noticed [1–2], which can be used for application of different temperature-time modes with the aim of obtaining predetermined properties.

Considered using alloys Fe₅₉Ni₂₆Cr_{6.3}Mo_{0.9}V_{1.6}W_{0.3}Si₃B_{2.9}, Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}, Fe_{73.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{15.5}B_{7.4} in difficult temperature terms, it is important to carry out a complex research of changes of structural, mechanical and electrochemical parameters after low-temperature treatment. To spread the practical application of iron amorphous alloys in medicine, rationally to measure electrochemical parameters not only in standard corrosive medium of 0.5 M aqueous solution of sodium chloride, but also in 0.5 M aqueous solutions of hydrochloric acid and potassium hydroxide.

It was investigated the effect of low-temperature treatment ($T = 77\text{ K}$) on the physico-chemical properties of tape amorphous alloys $\text{Fe}_{59}\text{Ni}_{26}\text{Cr}_{6.3}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{1.6}\text{W}_{0.3}\text{Si}_3\text{B}_{2.9}$ (AMA-1), $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ (AMA-2) and $\text{Fe}_{73.1}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.4}$ (AMA-3). Alloys obtained by melt-spinning method (106 K/s) in the form of a tape, width $\approx 20\text{ mm}$ and thickness $\approx 35\text{ microns}$ in the Institute for metal physics of NAS of Ukraine, Kyiv. For such amorphous metallic ribbons identifying contact (*c*) and external (*e*) sides which are characterized by different physico-chemical properties [3].

Changes of electrochemical parameters of the AMA tapes estimated by methods of chronopotentiometry and cyclic voltammetry in potentiodynamic mode with automatic scanning in time (20 mV/s) fixed potential of metal surface with electrode scheme: AMA-electrode – $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ and auxiliary electrode – Pt-plate. The measurements were carried out on Potentiostat type EP 20A.

X-ray analysis of AMA was carried out using diffractometer DRON-3M, $\text{CuK}\alpha$ radiation. Microscopic investigation of the elemental composition of the AMA surface and microphotographs of the surface with the increasing in 800 times were obtained using electron microscope-microanalyzer REMMA-102-02. Microhardness of the alloy samples, which previously had been cooling, was measured on the device PMT-3 under weight of 165 g.

Influence of low-temperature treatment on the electrochemical parameters of corrosion of the amorphous alloys based on Fe in 0.5 M aqueous solution of NaCl is mixed (fig. 1). According to the results of chronopotentiometric research of the AMA-1 in 0.5 M aqueous solution of NaCl, previous keeping of samples for (0.5–3.0) hours, 2 and 7 days in the environment of liquid nitrogen ($T = 77\text{ K}$) increases the corrosion resistance of the samples, potentials moves in anodic side, besides the keeping time at $T = 77\text{ K}$ do not affect corrosion characteristics. Chronopotentiometric investigation of changes in chemical activity of the AMA-2 showed moving of the potential values in cathodic side (the activation of the surface).

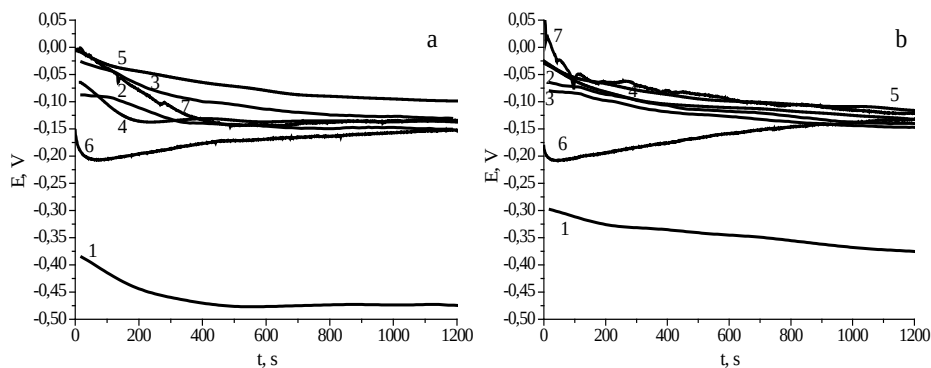


Fig. 1. Change of potential of contact (a) and external (b) sides of the AMA-1 in 0.5 M aqueous solution of NaCl: initial (1) and previously kept for 0,5 hour (2), 1 hour (3), 2 hours (4), 3 hours (5) and 2 (6) and 7 days (7) in the environment of liquid nitrogen ($T = 77\text{ K}$).

According to the research of influence of low-temperature treatment on the corrosion of the amorphous alloy $\text{Fe}_{73.1}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.4}$ by cyclic voltammetry method (fig. 2)

previous exposition for 1 and 3 hours of samples of the AMA in liquid nitrogen decreases their corrosion resistance, which is reflected in increasing of corrosion currents and moving of corrosion potentials in cathodic side. Almost similar results are observed after two and seven days of low temperature treatment. After long exposition of the AMA-2, 3 samples in liquid nitrogen influence of time of low-temperature treatment smoothed, which was confirmed by practically the same corrosion parameters after 2 and 7 days of cooling.

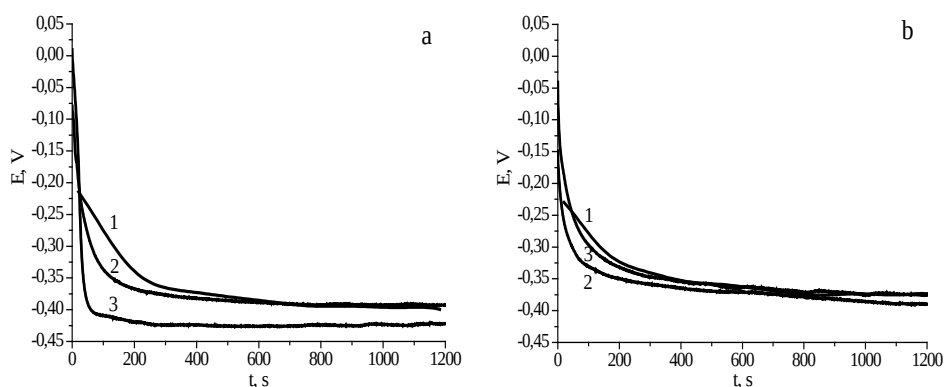


Fig. 2. Change of potential of contact (a) and external (b) sides of the AMA-3 in 0.5 M aqueous solution of NaCl: initial (1) and previously kept for 0,5 hour (2) and 7 days (3) at the environment of liquid nitrogen ($T = 77$ K).

Despite the specifics of each alloy, the fluctuations of free potential $\sim(0.05 \div 0.15)$ V confirms the high stability of the amorphous alloys $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ and $\text{Fe}_{73.1}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.4}$ to a low-temperature treatment.

To estimate passing of redox processes in amorphous metallic alloys and investigate their resistance in aggressive environments, we used cyclic voltammetry (table 1, fig. 3). As a result of measuring of the AMA $\text{Fe}_{59}\text{Ni}_{26}\text{Cr}_{6.3}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{1.6}\text{W}_{0.3}\text{Si}_3\text{B}_{2.9}$ resistance in 0.5 M aqueous solution of NaCl we observed decreasing of corrosion resistance of samples, which implies moving of corrosion potentials in cathodic side, and increasing of corrosion currents.

Previous cooling of the AMA $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ for 1 and 3 hours, obviously, leads to the surface passivation, which leads to increasing of corrosion stability, corrosion potentials move in anodic side (table 1). However, the surface layers are not stable after long contact with aggressive environment and corrosion potentials move to cathodic side. Variable changes of external potential in aggressive environment are destructive for protective oxide-hydroxide surface layers [4]. After increasing of cooling time of samples electrochemical corrosion parameters change nonlinear.

So far as amorphous alloys can be used in medicine: to stitch bone, in blood clots capture filters and for cancer treatment [5], it was reasonable to investigate their electrochemical activity in acidic solutions after low-temperature treatment. In the initial state final values of sample potential in the environment of hydrochloric acid set in time, however, the form of the kinetic curve is determined by the elemental composition of

the alloy [6]. If AMA-1 potential moves in anodic side, passivating layers of insoluble compounds of alloy components are forming, which promote corrosion stability of this alloy, for AMA-2 – potentials move in cathodic side (table 2, fig. 4). Chronopotentiometric investigation of chemical activity of initial AMA-3 and previously kept in liquid nitrogen showed moving of potentials in anodic side (the passivation of the surface) (table 2).

Table 1

Electrochemical corrosion parameters of AMA in 0.5 M aqueous solution of NaCl: initial and previously cooled at $T = 77$ K depending on the number of scanning cycles

Cycle	Side	Cooling time									
		–		0.5 hour		1 hour		2 hours		3 hours	
		-E _{corr} , V	i _{corr} · 10 ⁴ , A/sm ²	-E _{corr} , V	i _{corr} · 10 ⁴ , A/sm ²	-E _{corr} , V	i _{corr} · 10 ⁴ , A/sm ²	-E _{corr} , V	i _{corr} · 10 ⁴ , A/sm ²	-E _{corr} , V	i _{corr} · 10 ⁴ , A/sm ²
Fe ₅₉ Ni ₂₆ Cr _{6.3} Mo _{0.9} V _{1.6} W _{0.3} Si ₃ B _{2.9}											
1	c	0.25	1.58	0.60	3.98	0.59	3.89	0.56	3.63	0.45	3.67
	e	0.23	1.69	0.75	5.62	0.56	3.63	0.47	3.31	0.52	4.48
5	c	0.59	1.27	0.76	5.75	0.63	4.27	0.57	3.72	0.32	4.37
	e	0.61	4.07	0.73	5.37	0.63	4.27	0.53	4.78	0.54	8.23
10	c	0.47	2.28	0.60	3.98	0.6	3.98	0.68	4.78	0.64	3.78
	e	0.51	1.28	0.75	5.62	0.71	5.13	0.64	5.14	0.62	3.96
Fe _{78.5} Ni _{1.0} Mo _{0.5} Si _{6.0} B _{14.0}											
1	c	0.92	1.04	0.76	1.87	0.75	3.27	1.06	1.55	1.03	1.97
	e	0.94	0.38	0.89	1.21	0.91	3.63	1.07	1.10	1.08	2.21
5	c	0.90	4.32	0.70	4.18	0.73	9.74	1.04	1.93	1.03	6.54
	e	0.91	1.24	0.86	3.80	0.86	10.23	1.05	0.78	1.04	1.88
10	c	0.87	2.86	0.64	5.44	0.71	7.98	1.02	1.04	0.85	1.45
	e	0.82	1.04	0.79	1.87	0.75	3.27	1.06	1.55	1.03	1.97
Fe _{73.1} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{15.5} B _{7.4}											
1	c	0.81	0.93	0.48	0.15	0.99	1.88	0.63	3.20	0.89	2.39
	e	0.63	1.23	0.87	0.04	0.68	1.56	0.49	3.59	0.21	2.55
5	c	1.02	1.92	0.84	0.12	1.06	1.74	1.00	2.11	0.96	3.38
	e	0.97	1.91	1.01	1.32	0.98	3.18	0.94	2.92	0.90	2.16
10	c	1.07	2.68	0.98	0.89	1.01	1.53	0.96	4.30	0.94	3.54
	e	1.11	3.16	0.99	1.24	0.99	2.31	0.94	3.86	0.90	1.38

Previously low-temperature treatment of the AMA-1 promotes increasing of samples stability in acidic solutions, initial potential values move in anodic side. The increasing of cooling time is an effective way of modification. Almost a similar results was observed for AMA-2 and 3.

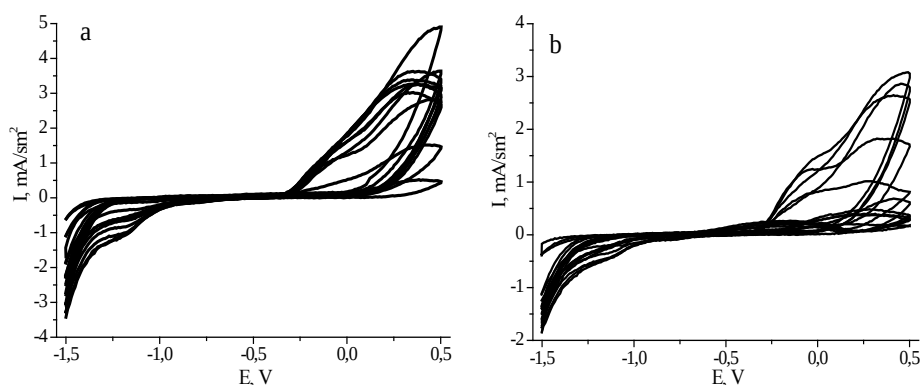


Fig. 3. Cyclic voltamperometry (10 cycles) of contact side of the AMA-3 in 0.5 M aqueous solution of NaCl: initial (a) and cooled for 3 hours at $T = 77$ K.

Table 2

Results of chronopotentiometric research of the AMA in 0.5 M aqueous solution of HCl previously cooled at $T = 77$ K

Cooling time	Side	$-E_0$, V	$-E_c$, V	ΔE , V	$v_{60} \cdot 10^4$, V/s
$\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$					
—	C	0.36	0.40	0.04	1.0
	E	0.37	0.39	0.02	0.7
1.0 hour	C	0.34	0.38	0.04	2.5
	E	0.38	0.38	0.00	1.2
3.0 hour	C	0.33	0.38	0.05	3.0
	E	0.41	0.38	0.03	5.5
7 days	C	0.32	0.36	0.04	3.4
	E	0.36	0.35	0.01	1.7
$\text{Fe}_{73.1}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.4}$					
—	C	0.40	0.34	0.06	3.7
	E	0.39	0.33	0.06	2.8
1.0 hour	C	0.35	0.32	0.03	3.3
	E	0.36	0.33	0.03	2.5
3.0 hour	C	0.37	0.33	0.04	2.6
	E	0.35	0.33	0.02	2.2
7 days	C	0.36	0.33	0.03	2.9
	E	0.35	0.32	0.03	3.3

To investigate the stability of the samples in aggressive environment under the action of external loads were used voltammetry method of measuring chemical activity of the AMA-2 and AMA-3 with cyclic scanning of potential within $(-0.8 \div 0.00)$ V (table 3). The influence of aggressive environment, together with the additional imposition of

potential destroys the surface [6] of the AMA-3, with growing cycles number corrosion potentials (E_{corr}) move in cathodic side, while for AMA-2 more positive corrosion potentials may indicate formation of passivating layers.

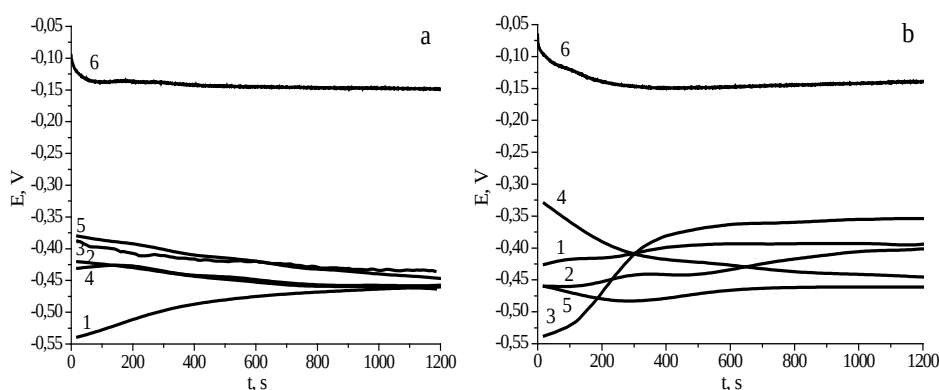


Fig. 4. Change of potential of contact (a) and external (b) sides of the AMA-1 in 0.5 M aqueous solution of HCl: initial (1) and previously kept for 0.5 h (2), 1 h (3), 2 h (4), 3 h (5) and 7 days (6) in the environment of liquid nitrogen at $T = 77$ K.

Alkaline environment (a solution of KOH) limits the products of corrosion of the iron subgroup to oxides Me_nO_m , hydroxides $\text{Me}(\text{OH})_m$ and oxidehydroxide MOOH . It is known [7–10], alloys based on iron passivate in alkaline medium at pH 10–14, at the first place forming oxides Fe_2O_3 and Fe_3O_4 . However, hydroxides $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ are characterized by the best isolating properties, they form a solid protective layer directly on juvenile surface of the amorphous metallic alloy. In the process of formation solid oxide-hydroxide layers an important role playing alloying components: Mo, Ni, and Si and B, which have good corrosion resistance in aggressive environment and high catalytic activity in many electrochemical processes.

The most stable was the investigated alloys AMA $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ and $\text{Fe}_{73.1}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.4}$ in 0.5 M aqueous solution of potassium hydroxide, which determine their perspective using in alkaline solutions. After increasing of time of low-temperature treatment of the AMA $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ the final values of free potential move in anodic side (fig. 5, a), the corrosion resistance of both external and contact surfaces is improving.

It should be noted that for amorphous alloy AMA-3 doped by copper, values of anode potential are increasing, surface is passivated (table 4). This means that the surface of the alloy with Cu already actively oxidized in air and at the first moment protected by inert oxide film (CuO). Potential move in cathodic side after long contact with aggressive environment associated with transpassing dissolution of Fe through surface oxide layer [11].

Analysis of the electrochemical researches results indicates the increasing of stability of the AMA samples in alkaline solution after low-temperature treatment.

Table 3

Electrochemical corrosion parameters of the AMA in 0.5 M aqueous solution of HCl: initial and previously cooled at $T = 77$ K depending on the number of scanning cycles

Cycle	Side	Cooling time									
		–		1 hour		3 hour		2 days		7 days	
		$-E_{\text{corr}}$, V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^4$, A/sm ²	$-E_{\text{corr}}$, V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^4$, A/sm ²	$-E_{\text{corr}}$, V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^4$, A/sm ²	$-E_{\text{corr}}$, V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^4$, A/sm ²	$-E_{\text{corr}}$, V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^4$, A/sm ²
Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}											
1	c	0.44	2.87	0.41	2.95	0.39	4.09	0.37	4.24	0.40	2.56
	e	0.40	3.01	0.43	2.86	0.39	1.21	0.38	5.90	0.39	1.58
5	c	0.40	4.26	0.36	5.94	0.35	1.24	0.35	9.09	0.36	5.57
	e	0.37	2.85	0.36	3.41	0.36	5.88	0.35	6.40	0.35	7.11
10	c	0.38	4.46	0.35	5.91	0.35	2.84	0.34	13.75	0.35	5.46
	e	0.36	3.66	0.36	3.41	0.34	1.26	0.34	2.50	0.34	11.34
Fe_{73.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{15.5}B_{7.4}											
1	c	0.44	1.25	0.46	2.48	0.50	3.68	0.48	0.93	0.48	3.31
	e	0.56	8.02	0.48	1.73	0.49	3.38	0.46	2.02	0.45	3.49
5	c	0.46	3.22	0.49	0.97	0.48	1.12	0.48	1.29	0.41	1.15
	e	0.58	5.63	0.46	2.47	0.47	1.46	0.45	1.46	0.41	0.16
10	c	0.52	2.42	0.50	1.98	0.51	1.19	0.45	0.60	0.42	1.34
	e	0.54	6.16	0.49	1.79	0.50	1.64	0.43	0.68	0.43	0.16

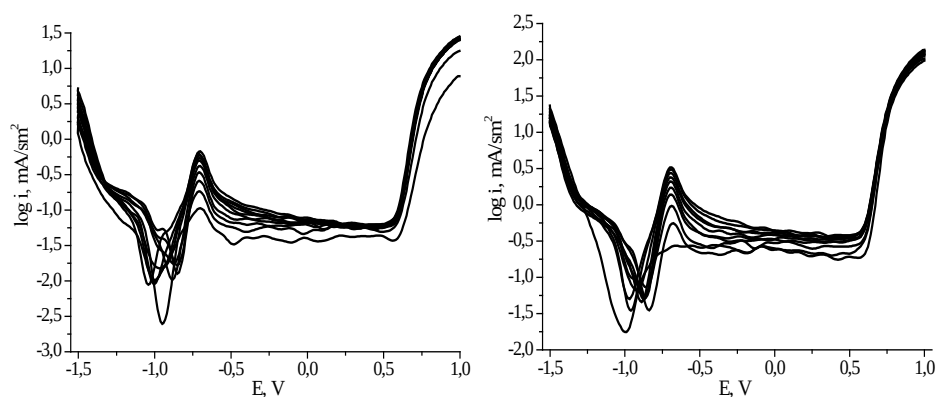


Fig. 5. Voltamperometric curves (10 cycles) of the contact (a) and external (b) sides of the AMA-2 in 0.5 M aqueous solution of KOH.

Investigation of the samples microhardness, which were under the influence of low temperatures showed that cooling of the AMA Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0} at $T = 77$ K leads to increasing of samples microhardness, and the change of microhardness of Fe_{73.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{15.5}B_{7.4} has nonlinear character (table 5). The obtained values of

microhardness of the AMA $\text{Fe}_{73.1}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.4}$ confirm the high mechanical resistance of alloy, which is not amenable to the influence of low-temperature treatment and also there are no significant changes in the structure (table 5).

Table 4

Electrochemical corrosion parameters of the AMA in 0.5 M aqueous solution of KOH: initial and previously cooled at $T = 77$ K depending on the number of scanning cycles

Cycle	Side	Cooling time									
		–		1 hour		3 hour		2 days		7 days	
		-E _{corr} , V	i _{corr} · 10 ⁴ , A/sm ²	-E _{corr} , V	i _{corr} · 10 ⁴ , A/sm ²	-E _{corr} , V	i _{corr} · 10 ⁴ , A/sm ²	-E _{corr} , V	i _{corr} · 10 ⁴ , A/sm ²	-E _{corr} , V	i _{corr} · 10 ⁴ , A/sm ²
Fe _{78.5} Ni _{1.0} Mo _{0.5} Si _{6.0} B _{14.0}											
1	c	1.00	1.03	1.06	2.62	1.04	2.26	0.94	1.44	0.93	2.37
	e	0.99	1.76	0.87	1.78	0.88	1.67	0.82	0.61	0.80	2.30
5	c	0.88	1.04	0.92	1.72	0.89	4.78	0.82	0.76	0.78	8.94
	e	0.86	5.28	0.90	4.77	0.90	3.74	0.82	1.24	0.81	6.34
10	c	0.84	0.88	0.91	6.10	0.86	2.24	0.80	1.87	0.76	10.05
	e	0.82	3.48	0.90	2.91	1.03	3.27	0.84	2.16	0.82	8.32
Fe _{73.1} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{15.5} B _{7.4}											
1	c	0.78	2.20	0.65	1.21	0.69	1.72	0.63	1.98	0.59	2.54
	e	0.76	1.16	0.67	0.71	0.67	1.15	0.65	1.46	0.68	0.71
5	c	0.72	2.51	0.58	1.53	0.69	0.97	0.60	3.88	0.53	2.95
	e	0.76	1.94	0.62	1.18	0.62	0.87	0.63	4.48	0.53	2.65
10	c	0.69	1.85	0.53	1.68	0.65	2.81	0.60	3.32	0.46	3.77
	e	0.71	1.25	0.59	1.73	0.56	0.22	0.58	5.69	0.52	2.24

Table 5

Microhardness ($H_0 \times 10^9$, Pa) of samples of the amorphous alloys based on Fe cooled at $T = 77$ K

AMA	Cooling time, hour				
	–	0.5	1.0	2.0	3.0
$\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$	10.03	11.70	11.47	11.65	11.30
$\text{Fe}_{73.1}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.4}$	12.96	14.87	17.39	14.36	12.83
$\text{Fe}_{59.0}\text{Ni}_{26.0}\text{Cr}_{6.3}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{1.6}\text{W}_{0.3}\text{Si}_{3.0}\text{B}_{2.9}$	8.78	10.25	8.40	10.53	8.18

By x-ray microanalysis measured elemental composition of the AMA before and after low-temperature treatment (table 6). After 2 and 3 cooling hours contact surface of the AMA-2 became more electrochemically active than external, because of the obtaining

technology of the AMA tape solidifying for a parts of second later, and already containing nanocrystalline phase with oxide layer, which increases its stability.

Table 6

Element composition of the AMA surface (atomic %) before and after cooling at T = 77 K for 3 hours

AMA	Element							
	Fe	Ni	Mo	Cr	V	W	Cu	Nb
AMA-1	56.40	29.60	0.57	7.15	1.94	1.69	–	–
AMA-1 (T = 77 K)	58.30	29.70	0.26	7.53	2.12	0.14	–	–
AMA-2	92.95	1.30	1.49	–	–	–	–	–
AMA-2 (T = 77 K)	92.87	1.10	1.20	–	–	–	–	–
AMA-3	84.41	–	–	–	–	–	1.47	7.03
AMA-3 (T = 77 K)	86.45	–	–	–	–	–	1.74	7.11

For multi-component alloy AMA-1 after cooling down to the temperature of liquid nitrogen and warming up to the room temperature, we observed increasing of iron content on the alloy surface, as well as increasing content of elements such as Ni, Cr, W. As for molybdenum, a small amount of it after 3 cooling hours obviously shielded on the surface by other chemical elements, such as Ni, Fe, Cr, V. Cooling of alloy, obviously, accompanied dissociation adsorption of water from residual atmosphere with formation of surface hydroxides [12]. The content of metallic elements on the alloy surface which contains Cu and Nb (AMA-3) is also increasing, while the alloy surface with Ni and Mo (AMA-2) depleted on metal elements.

Conclusions

By chronopotentiometric method it was shown that cooling of the AMA $\text{Fe}_{59.0}\text{Ni}_{26.0}\text{Cr}_{6.3}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{1.6}\text{W}_{0.3}\text{Si}_{3.0}\text{B}_{2.9}$ at T = 77 K increases its corrosion resistance in 0.5 M aqueous solution of NaCl, and for $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ and $\text{Fe}_{73.1}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.4}$ the low-temperature treatment activates the alloys surface, corrosion potentials (E_{corr}) move in cathodic side. After voltamperometric investigation corrosion stability of the alloys AMA-1,3 in 0.5 M NaCl decreased, and for $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ increased. Low-temperature treatment is changing the elemental composition of the surface layer, that clearly registered by electrochemical methods in the process of interaction with an aggressive environment. The previous low-temperature treatment of samples increases the system stability in aqueous solutions of HCl and KOH.

LITERATURE

1. Kovnerystyi Yu. Fiziko-khimicheskie osnovy sozdaniya amorphnykh metallicheskikh spлавov / Yu.K Kovnerystyi., E.K. Osipov, E.A. Trofimova // M.: Nauka, 1983. – 217 p.

2. *McHenry M.E.* Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets / M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin // *Prog. in Mat. Sci.* – 1999. – Vol. 44. – P. 291–443.
3. *Yang H.H.* Elucidation of the mechanism of dioxygen reduction on metal-free carbon electrodes / H.H. Yang, R.L. McCreery // *Jornal of The Electrochemical Society.* – 2000. – V. 147. – P. 3420–3428.
4. *Pereverzeva T.* Change of electrochemical properties of amorphous metallic alloys by thermomagnetic modification / T. Pereverzeva, O. Hersyk, M. Kovbyz [et al.] // 4th International youth science festival «Litteris et artibus»: Chemistry and chemical technology. – Lviv, Ukraine, November 21–23, 2013, Lviv Polytechnic publishing house, 2013 – P. 102–103.
5. Pat. 82296 Ukraina, MPK C22C 45/00, C22C 9/01. Amorphnyi splav na osnovi midi z efektom pamjati formu / Kolomytsev V. I. (UA); Neganov L. M. (UA); Shpak A. P. (UA); Koval Yu. M. (UA); Instytut metalofiziku im. G.V. Kurdyumova NAN Ukraina (UA). – № a200613172; zajavl. 13.12.2006.; opublik. 25.03.2008.
6. *Pereverzeva T.G.* Koroziina stiihst amorphnykh splaviv na osnovi ferumu, piddanykh nyzkotemperaturnii obrobtii, u kyslykh rozchynakh / Pereverzeva T.G., Gertsyk O.M., Kovbuz M.O. [et al.] // VI Vseukrainska naukova konpherentsiya studentiv ta aspirantiv «Khimichni Karazinski chutannya»: tezy dopovidei, Kharkiv, Ukraina, 22–24 kviten 2014 r. – Kharkiv, Vy-vo Kharkiv. nats. un-tu im. V.N. Karazina, 2014 – P. 263–264.
7. *Sukhotin A.N.* Phisicheskaya khimiya passiviruyushikh plenok na zheleze / A.N. Sukhotin. – L.: Khimiya, 1989 – 49 p.
8. *Kaluzhena S.A.* Passivatsiya zheleza v slaboshelechnom rastvore pri razlichnykh temperaturakh gidrodinamicheskikh usloviyakh / S.A. Kaluzhena, S.A. Muratova // *Vestnik VGU. Ser. khimiya.* 2004. № 1. P. 50–54.
9. *Rosalbino F.* Fe–Mo–R (R = rare earth metal) crystalline alloys as a cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solution / Rosalbino F., Macciò D., Saccone A. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. Vol. 36. N 3. P. 1965–1973.
10. *Esquire C.A.C.* Electrocatalytic activity of simple and modified Fe–P electrodeposits for hydrogen evolution from alkaline media / Esquire C.A.C., Santos D.M.F., Brito P.S.D // *Energy.* 2011. Vol. 36. N 2. P. 847–853.
11. *Efthimiadis K.G.* Influence of Cu admixtures on the crystallization of amorphous Fe₇₅Si₉B₁₆ / Efthimiadis K.G., Polychromiadis E.R., Chadjivasiliou S.C., Tsoukalas I.A // *Materials Research Bulletin.* 2000. Vol. 35. P. 937–944
12. *Seruga M.* Electrochemical and surface properties of nanocrystalline alloys / M. Seruga, D. Hasenay // *J. Appl. Electrochem.* – 2001. – V. 31. – P. 961–967.

РЕЗЮМЕ

Оксана ГЕРЦИК¹, Тетяна ПЕРЕВЕРЗЄВА¹, Мирослава КОВБУЗ¹, Лідія БОЙЧИШИН¹,
Наталія ПАНДЯК², Надія СЕНЬКІВ³

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ
ФЕРУМУ ПІСЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ОБРОБКИ**

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, хімічний факультет,
вул. Кирила и Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

³*Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького,
вул. Пекарська, 69, 79010 Львів, Україна*

Досліджено вплив модифікації поверхні аморфних металевих сплавів (АМС) на основі Fe: Fe_{59,0}Ni_{12,6}Cr_{6,3}Mo_{0,9}V_{1,6}W_{0,3}Si_{3,0}B_{2,9}, Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}, Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4} шляхом низькотемпературної обробки (T = 77 K) на електрохімічні характеристики у водних розчинах NaCl, HCl, KOH.

Вперше оцінено хімічну активність зразків аморфних сплавів на основі заліза у водних середовищах калій гідроксиду та хлоридної кислоти.

Показано, що підбором тривалості низькотемпературної обробки можна змінювати фізико-хімічні властивості аморфних сплавів.

Ключові слова: аморфні сплави на основі Fe, модифікація, низькотемпературна обробка, корозійна стійкість.

Стаття надійшла 26.12.2013.
Після допрацювання 04.03.2014.
Прийнята до друку 09.06.2014.

УДК 544.3 + 541.44/.444

Ivan SALDAN

THERMODYNAMICS OF HYDROGEN GAS–SOLID REACTION

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str. 6, Lviv 79005, Ukraine
e-mail: ivan_saldan@yahoo.com*

Today materials for hydrogen storage might be divided into two families: (i) hydrides where atomic hydrogen resides mainly in the bulk of the material (alloys, molecular hydride complexes and molecular covalent compounds) and (ii) physisorbed high-surface-area materials where molecular hydrogen resides on the surface of the material (carbon fullerenes, nano-tubes and highly porous media). First group of hydrogen storage materials uptake hydrogen by chemical sorption when the interaction forces between a surface and an adsorbate are of the same general strength as found in chemical bonding in bulk compounds. It is useful to make a distinction between physisorption (H-H bond in the gas phase is preserved in the sorbed state) and chemisorption (H-H bond is broken during the sorption process). Also chemisorption may occur only in a monolayer on a surface, whereas physisorption is usually accompanied by multilayer adsorption depending upon the temperature. Therefore description of atomic hydrogen chemisorption becomes dissimilar to molecular hydrogen physisorption. Present work contains general thermodynamic characteristics of well-known metal hydrides. It is a short review where hydrogenation is discussed as a complex process through chemisorbed hydrogen at the surface, hydrogen under surface and finally hydrogen in the bulk.

Keywords: metal hydride, enthalpy, PC isotherm, entropy.

1. Introduction

Various metal hydrides are currently being studied for use as a means of hydrogen storage in fuel cell-powered electric cars and in batteries. They also have important uses in organic chemistry as powerful reducing agents, and many promising uses in a hydrogen economy. Practically, the term «hydride» has two distinct but overlapping meanings. The first meaning of hydride refers to any compounds hydrogen forms with other elements, ranging over most of the periodic table (groups 1–16) and deals with only in terms of formal nomenclature. The second meaning refers to a hydrogen atom that formally reacts as a hydrogen anion (H^-) as well as hydrogen atoms directly bonded to metal atoms regardless of their reactivity. Chemical bonds in hydrides range from very covalent to very ionic as well as multi-centered bonds and metallic bonding. Therefore hydrides can be components of discrete molecules, oligomers or polymers, ionic solids, chemisorbed monolayers, bulk metals, and other modern nanomaterials. Traditionally hydrides react as Lewis bases or reducing agents and it is also common for some metal hydrides to react as hydrogen radicals or as protonic acids. Hydrogen has a relatively low electron affinity, 72.77 kJ/mol and reacts exothermically with protons:



This powerful Lewis base confirms that the hydride ion is a strong reducing agent:



The interstitial hydrides are distinct from ionic or covalent hydrides, in that they may form where H atoms allocate in tetrahedral or octahedral interstices within the metal framework. Solid solution formation with hydrogen is common too. The bonding between the metal atom and atomic hydrogen is highly delocalized, with multi-center, multi-electron bonding similar to that in metals occurring. Most interstitial hydrides can exist as (i) discrete molecules or metal clusters; or (ii) within bulk metals or alloys. In the first case they are atomic centers in a defined multi-centered, multi-electron bonds, in the second – their bonding is considered as metallic. Formally interstitial hydrides are separated into two groups: (i) metal/alloy hydrides and (ii) intermetallic hydrides.

Thermodynamic properties of interstitial hydrides was observed at the beginning of 70-th when metal hydrides where the first hydrogen storage materials that were used in practice. The present review organizes the main thermodynamic parameters in a one description and might be applied to the all solid materials which absorb hydrogen into the bulk.

2. Enthalpy of metal hydride formation

2. 1. Classical thermodynamic model

One of the well-known models to estimate the enthalpy of metal hydride formation and heat of metal/alloys formation was proposed by A.R. Miedema [1]. The main idea he was following; metal atoms in a binary AB alloy keep their identity, in other words it is possible to shown Wigner-Seitz-type atomic cells for the alloy which are quite similar to the cells for the two types of metal in the pure metallic lattice. In this case atomic volume for A component must be the same as for B component. Unless it is the same for metals A and B, the form for example B cells should be modified to fill the whole space, however until its volume is the same, and it can be done by cost of a small energy only. The changes in boundary conditions, which appear when A and B cells are not longer surrounded by the similar neighbors, are schematically shown in fig. 1.

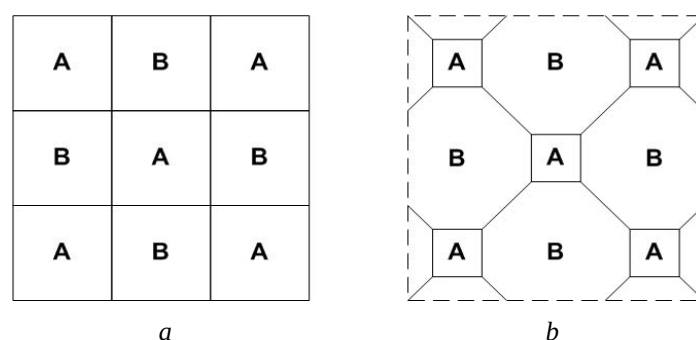


Fig. 1. Electron transfer in an alloy of two metals A and B: (a) Wigner-Seitz-type atomic cells for A and B atoms with parent dimension; (b) A and B atoms after charge transfer [1].

At the boundary between dissimilar cells there will be a discontinuity in the chemical potential for electrons and in the density of electrons. Firstly, that interruption will lead to electron transfer from the electropositive to the more electronegative metal, which transfer of charge should be lower than the energy of the alloy. And the second, the discontinuity in electron density will leads to a positive contribution to the alloy energy. Miedema had determined that the heat of formation of binary alloys could be described by following:

$$\Delta H = f(c) [-P_e (\Delta\phi^*)^2 + Q (\Delta n_w)^2], \quad (3)$$

where $f(c)$ – is the function of concentration; ϕ^* – the parameter of electronegativity, which is similar to electron work function of pure metals; and n_w can be derived from compressibility data for pure metals.

$F(c)$ function, ϕ^* and n_w parameters for element (including hydrogen) had been tabulated in [1]. The values for P_e and Q constants were derived from experimental heat of formation data: $P_e = 0.85 \text{ V}^{-1}$; $Q = 0.23 \text{ eV}/(\text{dens.un.})^2$.

Miedema model was applied for any binary AB_n alloy very successfully. For example we can schematically show the structure of the imaginary compound AB_n (fig. 2).

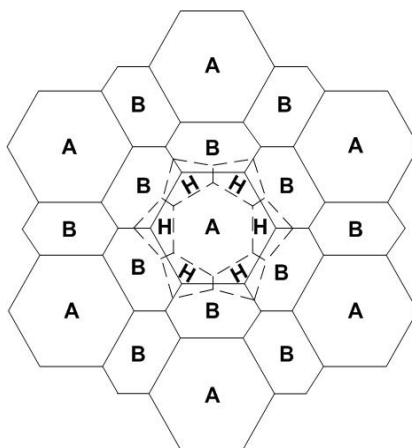


Fig. 2. Presentation of atomic cells in an intermetallic compound AB_n with and without hydrogen. The atomic cells of hydrogen are indicated by broken lines [1].

There are no A–A nearest neighbors, in other words, A-type atomic cells do not have any mutual contacts. And when the compound absorbs hydrogen in order to form a metal hydride, hydrogen atoms will occupy the interstitial positions in the AB_n lattice as showed by the dashed lines in fig. 2. If hydrogen is considered as metal, the atomic cells around a center proton must be drawn. And when A atoms attract hydrogen while B atoms do not, the hydrogen cells will start to separate A-type from B-type cells. Thus the area of contact between A and B cells will be reduced while the large areas of contact between A cells and H cells and, obviously, of B cells and H cells will be appeared.

The authors of [2] described the heats of formation in binary metal hydrides based on energy effects which were associated with the boundaries between the transition metal

and hydrogen metal atomic cells. This involved a decomposition of the heat of formation of the ternary hydride, AB_nH_{2m} , into two contributions:

$$\Delta H(AB_nH_{2m}) = \Delta H(AH_m) + \Delta H(B_nH_m). \quad (4)$$

Taking the same number of H atoms for the two binary hydrides to be equal was a somewhat arbitrary assumption. Since one has no key how to draw boundaries between atomic cells in a complex crystal structure this must be considered as the simplest assumption. If we make here another assumption, all ΔH values calculated below would change in the same direction. This may affect the quantitative agreement, but not the trends observed. In other words, if the heat of formation of the parent AB_n compound is only partially lost (as were assumed in [2]), the trends derived will not be affected. For hydrogen reaction which can be written in general as follows:



the enthalpy of this reaction can be measured as:

$$\Delta H_{\text{reaction}} = \Delta H(AB_nH_{2m}) - \Delta H(AB_n). \quad (6)$$

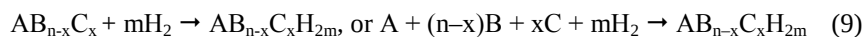
For simplicity we can write $\Delta H(AB_nH_{2m})$ like that:

$$\Delta H(AB_nH_{2m}) = \Delta H(AB_nH_6) = \Delta H(AH_3) + \Delta H(B_nH_3). \quad (7)$$

When $2m = 6$ assumption has place, all metal bonds A–B in ternary AB_nH_6 metal hydride will be destroyed; and if $2m < 6$, A–B bonds coexist with A–H and B–H bonds, so the next valid relationship can be obtained:

$$\Delta H(AB_nH_{2m}) = m/3[\Delta H(AH_3)] + m/3[\Delta H(B_nH_3)] + (3-m)/3[\Delta H(AB_n)]. \quad (8)$$

Under particular substitution some B atoms by C atoms the hydrogen reaction will be the next:



Then the enthalpy of metal hydride formation of $AB_{n-x}C_xH_{2m}$ hydride can be written as:

$$\Delta H(AB_{n-x}C_xH_{2m}) = m/3[\Delta H(AH_3)] + (m/3)(n-x)/n[\Delta H(B_nH_3)] + (m/3)(x/n)[\Delta H(C_nH_3)] + (3-m)/3[\Delta H(AB_{n-x}C_x)] + \Delta H_1. \quad (10)$$

ΔH_1 enthalpy shows the effect of mixing owing to replacing B atoms by C atoms and can be estimated as follows:

$$\Delta H_1 = \Delta H(AB_{n-x}C_x) - (n-x)/n[\Delta H(AB_n)] - x/n[\Delta H(AC_n)]. \quad (11)$$

Thus, one of the conclusions from this thermodynamic model, which was firstly presented by A. R. Miedema, will be the following: the more stable is IMC, the less stable is its intermetallic hydride. However, it was not experimentally confirmed, since different methods to estimate the enthalpy of metal hydride formation did not show an accurate common tendency. For example, even $LaNi_4M$ ($M = Cu; Fe; Ni; Mn$) compounds show very similar ΔH values, while their enthalpy of metal hydride formation were much different, especially for $M = Mn$ [3]. Effects of substitution with foreign metals on the crystallographic, thermodynamic and electrochemical properties of AB_5 -type hydrogen storage alloys were deeply investigated in [4].

2.2. Enthalpy determination by calorimetry

A method to obtain the heat of decomposition of metal hydrides is described in [5]. Calorimetrically measured enthalpies do not depend on the attainment of equilibrium hydrogen pressure (P_{H_2}) but only on the heats evolved which are essentially independent of P_{H_2} , provided that the gaseous hydrogen behaves ideally and hydrostatic effects are absent. Most calorimetric determinations of enthalpies of chemical reactions are carried out under irreversible conditions. If hydride formation and decomposition are reversible processes, their calorimetric ΔH values must be equal in magnitude. Of course, it is an assumption, because the phase boundaries are not the same for metal hydride formation and its decomposition, but this is generally a second order effect and the calorimetric enthalpy magnitudes are very close at moderate P_{H_2} . High precision calorimetric method shows that for ZrNi-H, which has a large hysteresis, the hydride formation and decomposition values of $|\Delta H_{\text{plateau}}|$ are equal and the same is true for Pd-H and LaNi₅-H systems. The full explanation why hysteresis does not influence calorimetrically determined enthalpies one can find in [6]. An isothermal scheme exhibiting hysteresis where the phase boundaries α and β expressed as atom ratios (r) is presented in fig. 3.

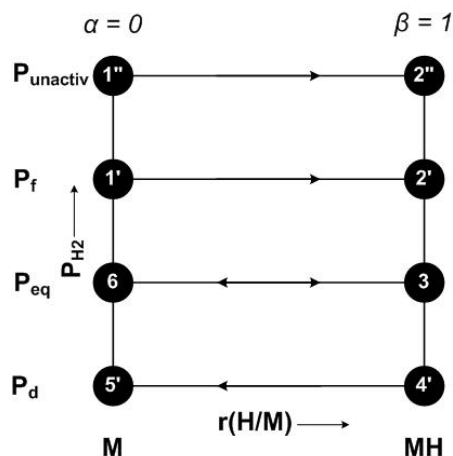
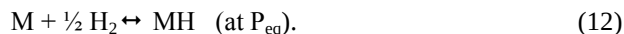


Fig. 3. The isothermal scheme of reversible and irreversible processes for metal hydride formation/decomposition [6].

There is an assumption that hysteresis does not influence on the phase boundaries, which was taken for convenience as 0 and 1, respectively. The equilibrium pathway (P_{eq}) was shown in the center of the normal hysteresis gap; it cannot be located above formation pathway (P_f) or below decomposition pathway (P_d), because then, the assumed ($1' \rightarrow 2'$) and ($4' \rightarrow 5'$) irreversible steps would not generate entropy. The hypothetical reversible step ($6 \leftrightarrow 3$), which does not have to exist in a real system, corresponds to reversible metal hydride formation/decomposition according to reaction:



Since the enthalpy is not dependent on pathway, it is obviously that, if H_2 is ideal gas and the process is isothermal then:

$$\Delta H(1' \rightarrow 6) = \Delta H(3 \rightarrow 2') = 0, \text{ then } \Delta H(1' \rightarrow 2') = \Delta H(6 \rightarrow 3) = (\Delta H_{\text{plateau, eq}})^f. \quad (13)$$

Similar equation can be derived for metal hydride decomposition:

$$\Delta H(4' \rightarrow 5') = \Delta H(3 \rightarrow 6) = (\Delta H_{\text{plateau, eq}})^d. \quad (14)$$

Since metal hydride formation and decomposition processes are absolutely reversible, their enthalpies should have the same magnitude, in other words:

$$|\Delta H(6 \rightarrow 3)| = |\Delta H(3 \rightarrow 6)| = |\Delta H_{\text{plateau, eq}}|. \quad (15)$$

It is also possible to consider the heats for metal hydride formation/decomposition using the reversible steps. The sum of the heats (per mol of H_2) for hydride formation ($1' \rightarrow 2'$) from the reversible pathways (fig. 3) can be written as:

$$\begin{aligned} \Delta H(1' \rightarrow 2')_{\text{rev. paths}} &= \Delta H(1' \rightarrow 6) + \Delta H(6 \rightarrow 3) + \Delta H(3 \rightarrow 2') = \\ &= RT \ln(P_f/P_{\text{eq}})^{1/2} + q_{\text{eq}} + 0, \end{aligned} \quad (16)$$

where $q_{\text{eq}} = -|\Delta H_{\text{plateau, eq}}|$.

The irreversible step ($1' \rightarrow 2'$) goes with heat evolution from the conversion driving force into the heat, $(-RT \ln(P_f/P_d)^{1/2})$, which enters in the surrounding and cancelling the heat for reversible step ($1' \rightarrow 6$). Thus the total heat change for the irreversible metal hydride formation ($1' \rightarrow 2'$) is q_{eq} and equal on magnitude to $|\Delta H_{\text{plateau, eq}}|$. This indicates that driving force is evaluated as heat from the overcoming of barriers causing the hysteresis. Similar arguments can be made for the metal hydride decomposition step where there is also a driving force converted to a heat. That force can be used for the first hydrogenation (activation), where P_f is much bigger with respect to subsequent cycles of hydrogenation. But the calorimetric enthalpy for the initial hydrogenation is the same as for the next ones. The heat for the step ($1'' \rightarrow 2''$) by reversible paths can be written as:

$$\Delta H(1'' \rightarrow 2'') = RT \ln(P_{f, \text{init}}/P_{\text{eq}})^{1/2} - |\Delta H_{\text{plateau, eq}}|, \quad (17)$$

which is dissipated by driving force $(RT \ln(P_{f, \text{init}}/P_{\text{eq}})^{1/2})$ and taking place at the initial high pressure of metal hydride formation ($(P_{f, \text{init}})$, equals to q_{eq} or $-|\Delta H_{\text{plateau, eq}}|$, in spite of the initial hydrogenation results to solid disintegration into smaller particles.

2.3. Plateau enthalpies from van't Hoff plots

Hydrogen, that can be absorbed by solid may existence in three different forms, which are in dynamical equilibrium: adsorbed hydrogen, hydrogen under surface and hydrogen in the bulk. The content of adsorbed hydrogen strongly depends on the surface conditions while that influence is absent for hydrogen under surface. Hydrogen absorption into the bulk is accompanied by phase transitions – formation of hydride phases. Hydrogen solid solution is initiated at small hydrogen concentrations, which are called as α -phase. When hydrogen activity is increased by specific critical amount (x_a), the formation of a new β -phase is initiated. Thus we obtain the coexistence of two phases (α and β). After reaching another critical amount (x_β) $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition is finished and a new solid solution but now called as solid solution in β -phase is formed. Since there is no long order of metallic atoms in amorphous alloys, their hydrogenation does not result in inner tensions due to volume changes in α/β phase borders, therefore only gradual change of

hydrogen content takes place [7, 8]. Isotherms «hydrogen pressure – hydrogen content» or simply «pressure-composition» (often called as PC curves) are usually used to determine thermodynamic equilibrium between hydrogenated phases (fig. 4) [9, 10].

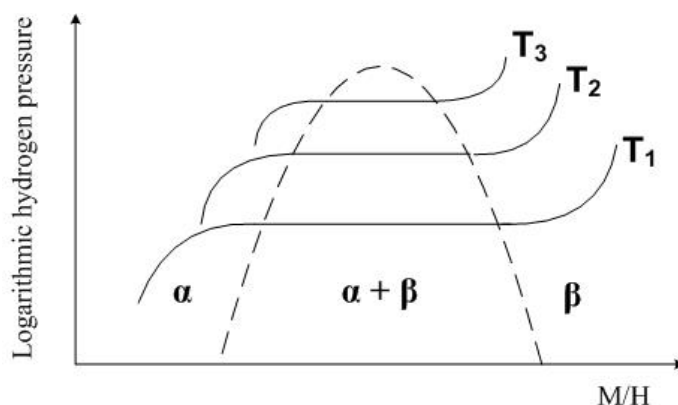


Fig. 4. The temperature dependency for the PC isotherms ($T_1 < T_2 < T_3$).

Strictly speaking, based on PC-isotherms we can draw the first conclusions about ability of hydrogen absorbing alloy for their application. In fact, the main requirements for metal hydrides as reversible hydrogen storage are as follows: high hydrogen storage capacity; moderate thermodynamic stability for metal hydride; constant equilibrium hydrogen pressure under $MH_\alpha \rightarrow MH_\beta$ solid phase transition; low hysteresis of hydrogen absorption-desorption cycle. It is defined that equilibrium hydrogen pressure plateau increases with temperature. This temperature dependency is described by van't Hoff equation:

$$\ln[P_{eq}/P^\circ] = \Delta H^\circ/RT - \Delta S^\circ/R, \quad (18)$$

where P_{eq} – is equilibrium hydrogen pressure at $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition; P° – standard hydrogen pressure; R – gas constant; ΔH° and ΔS° – molar heat of metal hydride formation and entropy, respectively.

So, thermodynamic data can be derived from van't Hoff plots on equilibrium hydrogen pressure, which is affected by hysteresis. In some M–H systems hysteresis is quite large, for example for $CeNi_5-H$, $RT \ln(P_f/P_d)^{1/2} = 1.9$ kJ/mol H_2 and the plateau enthalpies obtained from the van't Hoff plots are $\Delta H_{f,plateau} = -8.35$ kJ/mol H_2 and $\Delta H_{d,plateau} = 11.1$ kJ/mol H_2 , in other words their magnitudes differ by ~25%. Thus, since equilibrium hydrogen pressure plateau is directly affected by hysteresis, it must be taken into account in van't Hoff equation:

$$RT \ln(P_f)^{1/2} = RT \ln(P_f/P_d)^{1/2} + RT \ln(P_{eq})^{1/2}, \quad (19)$$

where the first term is hysteresis for metal hydride formation ($1' \rightarrow 2'$) (see fig. 3) and can be called as (hyster. $\times f_i$), and f_i is a fraction of the total hysteresis due to metal hydride formation.

In addition, it is important to note, hysteresis does not change much with temperature unless the temperature range is significant enough to change the phase boundaries, for example, near the critical temperature. Since this is nearly temperature independent, last equation can be re-written after division by T and differentiation with respect to $1/T$, as:

$$R \left(\frac{\partial \ln P_f^{1/2}}{\partial (1/T)} \right) = (\text{hyster.} \times f_f) + R \left(\frac{\partial \ln P_{eq}^{1/2}}{\partial (1/T)} \right), \quad (20)$$

or

$$(\Delta H_{\text{plateau}})^f = (\text{hyster.} \times f_f) + (\Delta H_{\text{plateau, eq}})^f. \quad (21)$$

Similar mathematical procedure can be carried out for $RT \ln(P_d)^{1/2}$ to obtain $(\Delta H_{\text{plateau}})^d$ value:

$$(\Delta H_{\text{plateau}})^d = (\text{hyster.} \times f_d) + (\Delta H_{\text{plateau, eq}})^d. \quad (22)$$

Magnitude of $(\Delta H_{\text{plateau}})^f$ and $(\Delta H_{\text{plateau}})^d$ is equal but negative for hydride formation and positive – for decomposition. Obviously $(f_f + f_d) = 1$, thus combining (21) and (22) equations we can get the hysteresis expression:

$$(\Delta H_{\text{plateau}})^f + (\Delta H_{\text{plateau}})^d = \text{hysteresis} = RT \ln(P_f/P_d)^{1/2}. \quad (23)$$

It should be noted, that absolute $(\Delta H_{\text{plateau}})^f$ value is always less than $(\Delta H_{\text{plateau}})^d$, since hysteresis term must be positive and $|(\Delta H_{\text{plateau}})^f| < |(\Delta H_{\text{plateau}})^d|$ inequality is really confirmed by experiments in [6].

3. Entropy of hydrogenation

Entropy usually is determined from van't Hoff plots, however, this is not the case when $P_{H_2} = P_{H_2,eq}$ (Eq. 12), but for $P_{H_2} = 1$ bar. Molecular hydrogen is in its standard state for this entropy change, $\Delta S_{\text{plateau, 1bar}}$, but since non-stoichiometric solid phases are not considered as standard states, $\Delta S_{\text{plateau, 1bar}}$ would not be a standard value. In M–H solutions, the infinitely diluted solution is taken as the standard state. For hydrogenation under hydrogen pressure of 1 bar, $\Delta S_{\text{plateau, 1bar}}$ can be estimated by calorimetric method:

$$\Delta S_{\text{plateau, 1bar}} = (\Delta H_{\text{plateau, cal}}) / T - R \ln(P_{\text{plateau, eq}})^{1/2}, \quad (24)$$

where $P_{\text{plateau, eq}}$ is approximated by $(P_f/P_d)^{1/2}$, and $\Delta H_{\text{plateau, cal}} = \Delta H_{\text{plateau, eq}}$. The last term in this equation is the entropy for changing from $P_{\text{plateau, eq}}$ to hydrogen pressure of 1 bar. $\Delta S_{\text{plateau, 1bar}}$ values derived from van't Hoff plots are not affected by hysteresis while the $\Delta H_{\text{plateau, cal}}$ values are affected. If Eq. (19) is differentiated with respect to T , $\Delta S_{\text{plateau, 1bar}}$ might be obtained, because $RT \ln(P_f)^{1/2}$ is the Gibbs free energy change for (12) reaction, where $\alpha \neq 0$ and $\beta \neq 1$:

$$-\Delta S_{\text{plateau, 1bar}}^f = R \left(\frac{d(T \ln p_f^{1/2})}{dT} \right) = R \ln(p_{\text{plateau, eq}})^{1/2} + RT \left(\frac{d(\ln p_{eq}^{1/2})}{dT} \right), \quad (25)$$

where $\Delta S_{\text{plateau, 1bar}}^f$ corresponds to entropy change under 1 bar, which is not affected by hysteresis with respect to the value for (12) reaction under $P_{\text{plateau, eq}}$ and it has been assumed that:

$$d(\text{hyster.} \times f_f)/dT = 0. \quad (26)$$

The same way it can be shown $\Delta S_{\text{plateau}, 1\text{bar}}^d$ under metal hydride decomposition which is taken from van't Hoff plots and also is independent on hysteresis. Thus absolute $\Delta S_{\text{plateau}}$ values for metal hydride formation and decomposition should be equal to each other, while the $|\Delta H_{\text{plateau}}|$ should not be [6].

The entropy depends on temperature very strong, while total difference of standard entropy between solid and its hydride is insignificant and equal ~ 10 J/mol·K. First of all, the entropy change for metal hydride is provided by standard entropy loss of gaseous hydrogen, and in general does not depend on the chemical nature of solid. Therefore for specific group of hydrogen storage alloys entropy value can be colligated and lies in range of ~ 110 – 130 J/mol·K [11]. However higher entropy might be found for disintegrated solids (e.g. nanoparticles) that leads to increased P_{eq} and a destabilization of the hydrogenated sides in solid [12, 13]. Nanocrystalline solids are characterized by a higher degree of disorder due to the significantly larger contribution of phase boundaries to the overall volume [14, 15]. For a complex hydride this means that reaction entropy may be observed, which is larger than that of hydrogen in the system. In [16] an examination of difference in microstructure and the hydrogen gas – nanosolid reaction were proposed to study in details. Useful information may be obtained from the investigation of stability and bond energy of nanoparticles and their possible transformation during the reaction with hydrogen.

REFERENCES

1. Miedema A.R. The electronegativity parameter for transition metals: heats of formation and charge transfer in alloys // J. Less Com. Met. – 1973. – Vol. 32. – P. 117–136.
2. Van Mal H.H., Buschow K.H., Miedema A.R. Hydrogen absorption in LaNi_5 and related compounds: experimental observation and their explanation // J. Less Com. Met. – 1974. – Vol. 35. – P. 56–76.
3. Pasturel A., Chatillon-Colinet C. Thermodynamic properties of LaNi_4M compounds and their related hydrides // J. Less Com. Met. – 1982. – Vol. 84. – P. 73–78.
4. Iwakura C., Oura T., Inoue H., Matsuoka M. Effects of substitution with foreign metals on the crystallographic, thermodynamic and electrochemical properties of AB_5 -type hydrogen storage alloys // Electrochim. Acta. – 1996. – Vol. 41. – P. 117–121.
5. Fernández J.F., Cuevas F., Sánchez C. Simultaneous differential scanning calorimetry and thermal desorption spectroscopy measurements for the study of the decomposition of metal hydrides // J. Alloys Comp. – 2000. – Vol. 298. – P. 244–253.
6. Flanagan T.B., Oates W.A. Some thermodynamic aspects of metal hydrogen systems // J. Alloys Comp. – 2005. – Vol. 404–406. – P. 16–23.
7. Petrii O.A., Vasina S.Ya., Korobov I.I. Electrochemistry of hydride-forming intermetallic compounds and alloys // Chem. Progress – 1996. – Vol. 65. – P. 195–208.
8. Paillier J., Rongeat C., Gutfleisch O., Gebert A. Hydrogen and Zr-based metallic glasses: Gas/solid absorption process and structure evolution // J. Alloys Comp. – 2011. – Vol. 509. – P. 1636–1643.
9. Griessen R., Driessen A. Heat of formation and pressure-composition isotherms of disordered transition metal hydrides // J. Less Com. Met. – 1984. – Vol. 103. – P. 245–257.
10. Fernández G., Gennari F.C., Meyer G.O. Influence of sintering parameters on formation of Mg–Co hydrides based on their thermodynamic characterization // J. Alloys Comp. – 2008. – Vol. 462. – P. 119–124.

11. *Bliznakov S., Lefterova E., Bozakov L., Popov A., Andreev P.* Techniques for characterization of hydrogen absorption/desorption in metal hydride alloys // International Workshop on Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing, 4–9 September 2004: Coll. Abs. – Sofia, Bulgaria, 2004. – P. 19.
12. *Malka I.E., Bystrzycki J.* The effect of storage time on the thermal behavior of nanocrystalline magnesium hydride with metal halide additives // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – P. 3352–3359.
13. *Dehouche Z., Djaozandry R., Huot J., Boily S., Goyette J., Bose T.K., Schulz R.* Influence of cycling on the thermodynamic and structure properties of nanocrystalline magnesium based hydride // J. Alloys Comp. – 2000. – Vol. 305. – P. 264–271.
14. *Zaluski L., Zaluska A., Ström-Olsen J.O.* Nanocrystalline metal hydrides // J. Alloys Comp. – 1997. – Vol. 253–254. – P. 70–79.
15. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Mater. – 2000. – Vol. 48. – P. 1–29.
16. *Fichtner M.* Properties of nanoscale metal hydrides // Nanotech. – 2009. – Vol. 20. – P. 204009–204013.

РЕЗЮМЕ

Іван САЛДАН

ТЕРМОДИНАМІКА РЕАКЦІЇ ГАЗОПОДІБНИЙ ВОДЕНЬ–ТВЕРДЕ ТІЛО

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, Львів 79005, Україна
e-mail: ivan_saldan@yahoo.com*

Сьогодні матеріали для зберігання водню можуть бути розділені на дві категорії: (i) гідриди, де атомарний водень в основному знаходиться в об'ємі даного матеріалу (сплави, молекулярні гідридні комплекси і молекулярні ковалентні сполуки), а також (ii) матеріали з великою площею поверхні, фізично сорбовані молекулярним воднем (вуглецеві фулерени, нанотрубки і дрібнопористі середовища). Перша група це воденсорбційні матеріали, які поглинають водень шляхом хімічної сорбції, коли сили взаємодії між поверхнею та адсорбентом є загалом такої ж самої сили, як було знайдено для хімічного зв'язку в об'ємі сполук. Дуже важливо розрізняти фізичну сорбцію (зв'язок Н–Н в газовій фазі є збережений у стані сорбції) та хімічну сорбцію (зв'язок Н–Н є зруйнований протягом процесу сорбції). Крім того, хімічна сорбція може виникати на поверхні тільки в моношарах, в той час, як фізична сорбція зазвичай супроводжується багатшаровою адсорбцією і залежить від температури. Тому опис хімічної сорбції атомарним воднем виявляється відмінним від фізичної сорбції молекулярним воднем. Дана робота містить основні термодинамічні характеристики добре відомих металогідридів. Це короткий огляд, в якому гідрування розглядається як складний процес через хімічно сорбований водень на поверхні, водень під поверхнею і в кінцевому випадку водень в об'ємі.

Ключові слова: металогідриди, ентальпія, РС ізотерми, ентропія.

Стаття надійшла 14.12.2013.
Після доопрацювання 04.03.2014.
Прийнята до друку 09.06.2014.

МАТЕРІАЛИ

Онуфрій БАНАХ

**АКАДЕМІК ФЕДІР ОВЧАРЕНКО –
ВИДАТНИЙ УКРАЇНСЬКИЙ ВЧЕНИЙ І ПАТРІОТ**



8 лютого 2013 року виповнилося 100 років від дня народження академіка Федора Даниловича Овчаренка (1913–1996). З його іменем пов'язані найважливіші здобутки української колоїдної хімії XX століття. Також його впливові, як людини з вищого республіканського керівництва, значною мірою завдячує українське культурне відродження 1950–1960-их років.

Доля подарувала мені можливість уперше побачити цю непересічну людину на відкритті V Всесоюзної конференції з колоїдної хімії 31 травня 1962 року в Одесі.

Нічний поїзд зі Львова прибуває на одеський перон о п'ятій ранку. Нас було п'ятеро науковців із кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського університету ім. Франка. Делегацію очолював завідувач кафедри доцент Тихон Полонський (1902–1999). Незважаючи на ранній час надворі було сонячно, заповідалося на чудовий день. Тільки-но ми зійшли на перон, як пролунало оголошення через гучномовець: «Учасників конференції очікують представники оргкомітету біля входу на залізничний вокзал». Звідти ми поїхали автобусом на західну околицю міста – в Аркадію. Там для львів'ян було зарезервовано два дерев'яні будиночки на 3 особи кожен. До відкриття конференції залишалося кілька годин. Сонце почало припікати, до берега було якихось 100 метрів, і ми ще встигли скупатися в морі. О 9-й годині повернувся автобус, який повіз нас до Одеської філармонії, де проводилася реєстрація учасників і мала відкритися конференція. Центр міста буквально заливало сонце, раз по раз поміж платанами прозирали архітектурні родзинки Південної Пальміри. Ось і приміщення філармонії, колишньої Нової Біржі, на розі вулиць Пушкінської і Рози Люксембург (тепер Буніна). Досі знавцям Одеси не

вдається встановити приналежність цієї споруди до якої-небудь із відомих архітектурних шкіл – венеційської готики, флорентійського ренесансу, мавританського, а чи й взагалі асиро-вавилонського будівництва. Грандіозний портал із вражаючою аркою і відкритими сходами з білого мармуру, внутрішня лоджія, над якою на висоті 21 метр влаштована стеля у формі небозводу з викладеними смальтою знаками Зодіаку. Просторий зал на тисячу місць із доброю акустикою; при цьому спостерігається ефект «глухоти ближнього», який залишився у спадок від часів, коли не варто було афішувати довірливі перемовини комерсантів посеред шаленого шуму й ажіотажу. І сьогодні зал теж був заповнений ущерт – прибуло понад 750 делегатів із різних наукових центрів Радянського Союзу. До речі, під час реєстрації пропонували записатися на екскурсії, морські прогулянки, а також замовити квитки на зворотній шлях. Відчувалося, що конференція організована на високому рівні. Її ініціатором був професор Олександр Юрженко (1910–1999). Ще зовсім недавно у Львові він очолював нашу кафедру фізхімії і вже два роки був ректором Одеського університету ім. Мечникова.

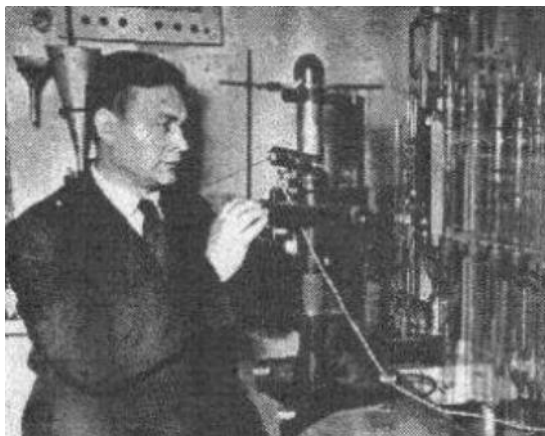
Пленарне засідання почалося об одинадцятій годині. Відкрив його академік Антон Думанський (1880–1967), голова оргкомітету. Він був поважного віку, пересувався зі сторонньою допомогою. На конференції виступив із доповіддю «Теплоти змочування, гідрофільність і будова молекул» [1]. Ще донедавна Думанський очолював київський Інститут загальної та неорганічної хімії АН УРСР. У науковому світі він відомий як автор «правила Думанського», і в кулуарах його титулювали «дідусем вітчизняної колоїдної науки». Після нього взяв слово гість із Москви академік Петро Ребіндер (1898–1972), лідер російської колоїдної науки. Його іменем назване явище зниження міцності твердих тіл під впливом поверхнево-активних рідин – «ефект Ребіндера». Він очолював відділ дисперсних систем Інституту фізичної хімії, Наукову раду АН СРСР із проблем колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки і вважався основоположником окремої наукової галузі – фізико-хімічної механіки дисперсних систем. Цій проблемі була присвячена його доповідь «Шляхи керування міцністю твердих тіл і структурованих дисперсних систем» [2]. Третім виступив академік Федір Овчаренко з Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР. Він звернувся до учасників чистою українською мовою, і це справляло незвичайне враження: такі витівки в Україні на той час не дозволялися.

Овчаренко був учнем академіка Думанського. Виглядав енергійним, худорлявим, вищим від середнього зросту, говорив розважливим тоном. Минулого року його обрали дійсним членом АН УРСР, і, таким чином, він був одним із наймолодших академіків в Україні. В Інституті загальної та неорганічної хімії Овчаренко завідував лабораторією колоїдної хімії дисперсних мінералів, яку організував у 1956 році.

У своїй доповіді «Загальні принципи модифікування поверхні дисперсних мінералів» [3] академік Овчаренко зосередив увагу на глинистих мінералах, які є дешевими адсорбентами і використовуються у багатьох галузях народного господарства. При цьому зупинився на кількох важливих питаннях. Так, він наголосив, що енергія взаємодії дисперсних систем із різноманітними рідинами, зокрема водою, є найголовнішим показником ліофільності всяких мінералів. Далі вказав, що великий вплив на поглинальні властивості дисперсних систем справляють обмінні катіони, зокрема Ca^{2+} і Li^{+} , за допомогою яких можна суттєво збільшити гідрофільність поверхні глин, цеолітів та інших адсорбентів. Академік Овчаренко обґрунтував метод хімічної модифікації адсорбентів шляхом обробки їхньої

поверхні розчинами кислот, вказавши, що при цьому суттєво змінюються структура і природа поверхні адсорбентів. Він детально висвітлив принцип модифікування поверхні адсорбентів шляхом заміни звичайних неорганічних катіонів іншими органічними аналогами, а це дає змогу створювати нові адсорбенти, пластифікатори, промивні речовини для буріння свердловин. Також зупинився на розгляді принципу видозмінювання поверхні адсорбентів шляхом дії на них високих температур, радіохімічним впливом або нагріванням у водних розчинах і наголосив, що при цьому може змінюватися структура поверхневих шарів адсорбенту, коли відбувається її часткове руйнування або виникають нові кристалічні фази.

На наступних засіданнях виступали грузинські вчені Георгій Цицишвілі і Теймураз Андронікашвілі, які займалися дослідженням цеолітів. Я на той час тільки-но починав працювати над цією тематикою. Проте минуло ще майже десять років, аж поки пересвідчився, що принципи, висловлені Федором Овчаренком, впроваджуються науковцями грузинської цеолітної школи академіка Цицишвілі. На той час я під керівництвом його та доцента Андронікашвілі розгорнув дослідження хроматографічних властивостей цеолітів у лабораторії, яку організував у Луцьку. Тут мені довелося застосувати на практиці ідеї, про які дізнався від академіка Овчаренка, зокрема метод іонного обміну і термічну модифікацію цеолітів як дисперсних систем. У ході експериментів у 1972 році вдалося виявити невідомий досі «ефект малих заміщень» [4]. Однією з причин його появи могла бути зміна структури поверхневих шарів цеолітів – часткове руйнування або виникнення нових фаз, про що також говорив академік Овчаренко у 1962 році. Пройшло ще кілька років. На базі Львівського медичного інституту сформувалася наша цеолітно-хроматографічна група. Тут ми реалізували ще одну ідею, висловлену академіком Овчаренком – хімічне модифікування кислотами поверхні природних закарпатських цеолітів. Над цим ми почали працювати в лютому 1981 року.



Ф. Овчаренко в науковій лабораторії. 1964 р.

У цей же час 23–26 лютого 1981 року у Львові відбувалася виїзна сесія Наукової ради з колоїдної хімії і фізико-хімічної механіки АН УРСР. Ця Рада була створена аналогічно до тієї, що існувала під керівництвом академіка Ребіндера у Москві. В Україні її очолював академік Овчаренко. Після смерті академіка Думанського він створив Інститут колоїдної хімії і хімії води АН УРСР – єдиний такий науково-дослідний заклад в СРСР, і став першим його директором, змінивши Думанського на становищі лідера української колоїдної науки.

Виїзна сесія Наукової Ради проводилася на хімічному факультеті Львівського університету ім. Франка. Першим виступив академік Овчаренко, з ініціативи якого й було скликано сесію. Федір Данилович зупинився на розвитку

колоїдної хімії і фізико-хімічної механіки в XI п'ятиріччі. Після нього виступили його учні кияни професор Юрій Тарасевич і доктор хімічних наук Зоя Ульберг. У наступні дні заслухали львів'ян Романа Кучера (1925–1991), Михайла Солтиса та інших, а також гостей із Москви і Чернівців. В останній день надали слово учасникам Львівської цеолітно-хроматографічної групи. Від її імені я виступив із доповіддю: «Хроматографічні властивості синтетичних і природних закарпатських цеолітів та їхнє застосування для визначення забруднення повітря», ознайомивши присутніх із результатами нашої роботи.

Після обідньої перерви академік Овчаренко підбив підсумки сесії. Він наголосив, що проведена сесія виявилася дуже корисною для науковців Західного регіону України і обох столиць, враховуючи наявність нових результатів досліджень із колоїдної проблематики. Після цього Зоя Ульберг оголосила координаційний план науково-дослідних робіт Наукової ради на 1981–1985 роки.

О 18-й годині ми зібралися на товариську вечерю в ресторані «Інтурист».

– А я й не здогадувався, що у Львівському медінституті проводяться такі цікаві дослідження, – промовив Федір Данилович, коли ми з ним опинилися в холі. – Вам вдалося об'єднати три важливі наукові напрямки: цеолітні адсорбенти як особливий вид дисперсних систем, газову хроматографію та екологію.

Звісно, це була висока оцінка, і я вирішив запитати:

– А чи не можна було би поєднати наші розробки з тематикою вашої Наукової ради?

У мене було переконання, що йому можна довіряти. На кафедрі фізхімії про Федора Даниловича говорили: «Своя людина». Я вбачав у ньому порядного вченого та патріота, і сподівався на підтримку у своїх наукових пошуках. На це також натякав і доцент Полонський.

– Це цікава пропозиція! – відповів Федір Данилович. – Спробуємо щось придумати. А Ви поки що надішліть до Києва необхідні матеріали.

Крім того, я знав, що колись Овчаренко працював на посаді секретаря ЦК КПУ з ідеології. Це була непопулярна характеристика, особливо, коли згадати персонажів, які в різні періоди займали її – Скабу чи Маланчука. Проте я ніколи не чув, аби прізвище Овчаренка якимось чином згадувалося би у контексті репресій щодо українських діячів. Признаюся, цей аспект його біографії тривалий час залишався для мене певною загадкою.

У результаті нашу тематику долучили до розробленого координаційного плану Наукової ради.

14–16 травня 1991 року, вже коли ми жили у передчутті близької незалежності, у Львові проводилася Всеукраїнська конференція на тему «Історія хімічної науки в часи діяльності НТШ та Української Академії наук». Її ініціатором був академік Роман Кучер, який очолював оргкомітет. Мені про конференцію повідомила доцентка університетської кафедри фізколоїдної хімії Мирослава Ковбуз, яка теж належала до оргкомітету. Окрім того, академік Кучер свого часу очолював оргкомітет щодо відновлення діяльності НТШ. Теперішню конференцію проводили на базі хімічного факультету Львівського університету ім. Франка. Було заплановано по п'ять усних доповідей та кілька десятків стендових повідомлень на щодень. На першому пленарному засіданні головував Роман Кучер. Він розповів про витоки наукових досліджень у Галичині і розвиток хімії у XX столітті. Після нього слово взяв академік Овчаренко. У своїй доповіді «Українська Академія наук у становленні хімічної науки в Західному регіоні України» Федір Данилович згадав про створення

Західного наукового центру АН УРСР у Львові, торкнувся постаті Володимира Вернадського (1863–1945) і його теорії біосфери. Наприкінці розповів про біофлотаційний метод, розроблений в Інституті колоїдної хімії та хімії води, що стало підтвердженням концепції Вернадського, а також повідомив про плани освоєння Мужіївського золотоносного родовища на Закарпатті.

Наступного дня відбулося друге пленарне засідання, на ньому головував академік Овчаренко. Після виступу гостей з Києва і Чернівців перейшли до стендової сесії. Від імени Львівської цеолітно-хроматографічної групи я представив доповідь «Газо-хроматографічні дослідження цеолітів у Львівському медичному інституті». Федір Данилович уважно оглядав стенди, потім підійшов до нашого. Докладно ознайомився з ілюстраціями, врешті спитав:

– Було би добре, якщо б Ви прокоментували, звідкіля у вашому інституті з'явилася цеолітна тематика.

Я розповів, що її порекомендував доцент Львівського університету Тихон Полонський, який був моїм науковим керівником під час навчання в аспірантурі.

– Дуже приємно про це дізнатися. Виходить, що основи цеолітних досліджень у Львові заклав мій земляк зі Слобожанщини.

Мені було відомо, що академік Овчаренко походив зі Сумщини. А доцент Полонський теж, до певної міри був слобожанцем, оскільки закінчував Харківський університет.

– У Ваших матеріалах, – продовжував Федір Данилович, – фігурує екстремальна залежність хроматографічного затримування чадного газу від ступеня заміщення міддю катіонів у цеоліті.

– Насправді це досить несподіване явище. Воно проявляється лише при певних незначних ступенях іонообміну. До речі, я не знаходив досі відомостей про це в літературі.

– Тоді поясніть докладніше суть Вашого ефекту малих заміщень.

У кількох словах я змалював виявлену закономірність, а потім і собі запитав:

– Яка Ваша думка про причину появи цього ефекту?

– Цілком можливо, що тут маємо справу з появою нової кристалічної фази на поверхні цеоліту після його нагрівання.

Він ще раз глянув на графіки, потім сказав:

– Ви знаєте, Ваші результати цікаві, актуальні і цілком нові. Чи не варто узагальнити їх, можливо, у вигляді докторської дисертації?

– Звичайно. Та вона вже написана. До речі, дозволю собі нескромність: чи міг би розраховувати на Вашу згоду стати моїм офіційним опонентом?

– Я згоден. А якщо не зможу сам, то порекомендую свого співробітника Юрія Івановича Тарасевича.

Із Тарасевичем ми вже були знайомі. Його вважали правою рукою академіка Овчаренка. Він був його земляком зі Сумщини, працював в Інституті загальної і неорганічної хімії, а потім завідував відділом адсорбції на мінеральних сорбентах в Інституті колоїдної хімії та хімії води.

І справді, на захисті, який відбувся у жовтні 1992 року у Львівській Політехніці, професор Тарасевич був моїм першим опонентом. А згодом від нього надійшов лист із пропозицією виступити в Одесі на конференції з колоїдної хімії і фізико-хімічної механіки природних дисперсних систем країн СНД. Конференцію організовував академік Овчаренко. До всього, мене ще й запросили до складу оргкомітету.

19 вересня 1993 року нічним поїздом зі Львова я прибув до Одеси – тим же маршрутом, що й тридцять років тому. Цього разу Одеса зустріла туманом і осінньою прохолодою. Враження було таке, що тут неначе застиг час. Нічого не нагадувало про те, що вже розвалився Радянський Союз і постала незалежна Україна. У холі залізничного вокзалу мирно бовваніє Ленін. Всюди оголошення російською мовою. Над куполом висить герб СРСР, збоку орден Леніна, п'ятикутна зірка і напис «Одесса – Город Герой». Так ніби й не було заяв тогочасного мера Едуарда Гурвіца про демонтаж символів тоталітарного минулого. В Одесі подійкували, начебто за його розпорядженням у місті зібрали всі бюсти комуністичних вождів і відвезли на одне з комунальних підприємств. Проте реальність, як видно, була інакшою. На вулицях неприбране сміття. Збоку за трамвайними рейками облаштувалася недільна барахолка, де завсідники розкладали для продажу всілякий мотлох.

Треба було їхати трамваєм №29 на західну околицю Одеси Чорноморку. Поїздка тягнулася 50 хвилин. Конференція мала відбутися на базі відпочинку «Зелений мис». На першому поверсі великого будинку зібрався оргкомітет, на другому були відведені номери для учасників. Вартість проживання за одну добу разом із харчуванням становила 12100 купонокарбованців, тодішніх українських грошей. Це була порівняно невелика сума, щось на зразок теперішніх 30 гривень. Мене поселили разом із доктором хімічних наук Зиновієм Яремком, також львів'янином. Телевізора і телефону в номері не було, як і гарячої води. Працювала тільки радіоточка.

Після обіду мене, як члена оргкомітету, запросили на засідання для підготовки завтрашнього відкриття. Головував академік Овчаренко. Він розпорядився, аби я зробив огляд стендових матеріалів однієї зі секцій і завтра доповів про це делегатам.

Увечері, коли всі розійшлися по номерах, Федір Данилович неочікувано завітав до нас. Як сам висловився, «скупився за львів'янами». У 1978 році він був науковим консультантом кандидатської дисертації Зиновія Яремка, яку той захищав в Інституті колоїдної хімії та хімії води. Тепер хотів дізнатися, як ми влаштувалися в Одесі. Звичайно, ми влаштувалися дуже добре. В один момент на столі з'явилися різноманітні наїдки, сало, ковбаси, м'ясища, випічки, маківники і навіть пляшка львівського коньяку. Адже ми з Яремком попривозили зі собою все, що треба, оскільки у Львові ходили чутки, що в Одесі з харчами проблема.

Як виглядає, Федір Данилович бажав відзначити присутність на конференції саме львів'ян. Нам така увага надзвичайно імпонувала, крім того, у мене з'явився шанс з'ясувати для себе багато з того, що цікавило упродовж тривалого часу.

– За чашкою доброї львівської кави не гріх вшанувати і колег по цеху, – промовив Федір Данилович.

– З великим задоволенням, для того завжди знайдеться і хліб, і до хліба.

– У львів'ян так добре стіл накритий, можна бути спокійним, що Україна не пропаде.

– Та скрізь, напевне, готують однаково.

– А ви знаєте, що цього року маємо 60-ту річницю страшного Голодомору, який в Україні забрав мільйони життів?

– Звичайно, про це тепер багато говорять і пишуть.

– І все таки люди дуже мало про це знають. А мені довелося ті часи пережити.

– То Ви, мабуть, уявляєте справжні масштаби Голодомору на Слобожанщині?

– О, це була страшна історія. Зморені і спухлі тіла, і дорослі, й діти, які помирали на дорозі під тином. Вимирали цілі родини, вулиці і села.

– І з Вашої родини теж хтось постраждав?

– Ясна річ. У 1933-му всі терпіли голод і холод. Але моїх вдалося врятувати. Я тоді був студентом хіміко-біологічного факультету Глухівського педагогічного інституту, і мені поміг директор Юрій Якович Рожков, який виділив півмішка зерна з фуражного запасу. Із пошарпаною валізою, перетягнутою мотузкою, я одразу ж вирушив додому. На залізничній станції в Глухові довелося продиратися крізь натовпи голодних людей, опухлих, напівживих. Діти простягали руки до прибулих, випрошуючи хоча би шматочок якої-небудь їжі. Ті, що вже не могли рухатися, лежали у привокзальному сквері. Якось я дійшов до вузлової станції Ворожби, потім пішки йшов 12 кілометрів до свого хутора Васиївщини. І саме це зерно врятувало мою родину від голодної смерті. До речі, Рожкова, який читав у нас марксизм-ленінізм, і якого студенти любили за людяність і принциповість, так само не оминули репресії. Він намагався присвоїти Глухівському педінституту ім'я Миколи Скрипника, колишнього наркома освіти, який у липні 1933-го покінчив самогубством. Але за місяць після того приїхала комісія, провели чистку, і його, росіянина за національністю, звинуватили в українському буржуазному націоналізмі і виключили з партії.

Запала тиша. За хвилину Федір Данилович продовжив:

– Розумієте, все це було для мене дуже важким моральним тягарем. Коли я у складі радянської делегації Міжпарламентського союзу був у Лондоні в квітні 1965 року, а потім у Нью-Йорку і Торонті у вересні того ж року, мене як представника України буквально атакували питаннями про Голодомор і роль у ньому партійних органів. Депутати Осборн, Максвелл, Зелякус у Палаті Громад англійського парламенту, а особливо представники діаспори Петро Кравчук і Петро Прокопчук із Товариства об'єднаних українців Канади. Це було для мене найважчим випробуванням. Як з'ясувалося, цю проблему неодноразово обговорювали і в Англії, і в Конгресі США, але нам офіційні радянські представники ні разу про це не повідомляли. Потрібно було щось говорити, пояснювати, чому у великих містах УРСР існують проблеми з функціонуванням української мови, чому в СРСР переслідують дисидентів, інтелігенцію, чому винищили українських письменників у 1930-их роках. Доводилося викручуватися, вишукувати відповіді, я розумів, що баланую на межі правди і брехні. Пізніше я пішов на посаду секретаря ЦК КПУ з ідеології. Мене довго вмовляли, я вагався, але зрештою подумав, що коли не погоджусь, то прийде хтось інший, і буде набагато гірше. Адже я прагнув працювати для української культури.

Він ще трохи помовчав.

– Ви знаєте, коли я навчався у Глухові, мене надзвичайно вразила його історія. У XVIII столітті Глухів був центром України, культурною столицею. Тоді говорили, що будинки тут кращі, ніж у Києві, і другого такого міста в Україні не знайти. В ті часи існували палац гетьмана Розумовського, будинок Малоросійської колегії, який називали «восьмим чудом світу», хорова капела, професійний театр і перша в Російській імперії музично-співацька школа, звідки вийшли композитори Березовський і Бортнянський, а може, й Сковорода там якийсь час учився.

А найбільше хвилювала поезія мого земляка Олександра Олеся. Цим завдячую Куліні Павлівні Яркової, вчительці української мови і літератури. Нас, учнів

білопільської середньої школи, на її уроках буквально зачаровували рядки: «Дивитись, слухати і пити нектар із келиха краси».



На сесії Міжпарламентського союзу в Канаді

З юних літ запав мені в душу Олесь, його ліричні, ніжні і разом із тим бунтівні вірші увійшли до мого життя. Коли батько віддав мене до школи, колишньої хлопчачої гімназії у Білопільлі, що за 5 верст від нашого хутора, я поселився на вулиці Покровській, а поряд стояв будинок, де раніше мешкала родина Олесь. Офіційно про це не говорилося, бо він емігрував. Але всі знали, що поет народився в цьому будинку і був хрещений у Покровській церкві. До цієї парафії належав і наш хутір, та й мене самого хрестив священик із тієї церкви.

З усього було видно, що тут прихована складна, глибока й одночасно важка історія. Ситуація, що вимальовувалася, була набагато серйознішою, аніж могло видатися з першого погляду. Наступного дня відкрилася конференція.

Федір Данилович привітав учасників, до речі, українською мовою, як і в 1962 році. Після цього виступив із доповіддю «Природні дисперсні системи» [5]. У ній зокрема зазначив:

– Колоїдно-дисперсний стан є універсальним і найбільш характерним для речовини земної кори. Вчення про дисперсний стан кори враховує окремі питання еволюції природи. І саме колоїдно-дисперсна форма існування матерії значною мірою визначає взаємозв'язок біологічної і геологічної еволюції, а це зумовлює поняття біосфери як просторово-часової категорії і появу біогеохімії як науки. Нам вдалося експериментально підтвердити такий взаємозв'язок завдяки відкриттю явища вибіркової гетерокоагуляції мінеральних колоїдних частинок із мікроорганізмами. Воно базується на невідомій досі властивості металофільності окремих мікроорганізмів і зумовлює утворення біоносних агрегатів у біогенних осадах. Це відкриття дало поштовх до нових підходів у розробці ефективних біотехнологій для збагачення благородних, кольорових і рідкісних металів замість традиційних хімічних методів переробки мінеральної сировини, які часто згубні для живої природи.

Як видно, на ідеї зв'язку біологічної і геологічної еволюції та концепції Володимира Вернадського про біогеохімічну основу біосфери і базувалося наукове відкриття, здійснене під керівництвом Федора Овчаренка.

Сьогодні можна скласти ширше і повніше уявлення про цю особистість, зрозуміти мотиви тих чи інших учинків, читаючи його «Спогади» [6], що вийшли друком вже після смерті Федора Даниловича.

Родина Овчаренків по батьковій і материній лінії походила із земель Вольностей Війська Запорізького. Після зруйнування Січі в 1775 році запорожці розсіялися, частина з них прибула з сім'ями на Слобожанщину. Хутір Василівщина колись належав до Білопільської сотні Сумського полку, але автономію слобідських полків ліквідували ще за 10 років до того, і на початку XX століття Білопільля перевершилося на провінційне заштатне місто Харківської губернії (мало статус міста, але не було центром повіту). Федір Данилович був наймолодшим із тринадцяти дітей. Проте живими залишилося четверо. Батькові довелося відслужити 9 років у царській армії, побувати на Російсько-японській та Першій світовій війнах. Їхня родина не була бідною, володіла 5 гектарами землі, потім у перші роки радянської влади отримала ще 2 гектари.

По закінченні середньої школи у Білопільлі з атестатом відмінника у 1930 році Федір Овчаренко став студентом хіміко-біологічного факультету Глухівського педагогічного інституту. Тут прокинулася в ньому любов до української культури і старовини. Так само і любов до хімії, чим завдячував професорові Павлові Христофоровичу Гребіню. Проте були й інші сторони тодішньої суворой реальності. Федора Овчаренка обрали секретарем комсомольської організації інституту. Як і всюди, комсомольці були рушійною силою у проведенні колективізації: за Глухівським педінститутом закріпили кілька навколишніх сіл, і студенти мусіли спільно з місцевими партосередками переконувати і вмовляти селян вступати до колгоспів. Наслідком бездумної і злочинної колективізації став Голодомор, свідком якого Федір Овчаренко був у студентські роки.

Після закінчення інституту і захисту на відмінно дипломної роботи у 1934 році вчена рада затвердила його асистентом професора Гребіня на кафедрі загальної хімії. Згодом Овчаренко став ще й деканом робітфаку.

У 1936 році він поїхав до Києва вступати до аспірантури столичного університету. Проте місце виявилось зайнятим. Тоді йому порадили піти вільнонайманим учителем 183 артилерійського полку, розквартированого в Києві. У вересні 1936 року Овчаренко призався до армії як курсант-однорічник, здобув спеціальність командира вогневого взводу і звання молодшого лейтенанта, а також отримав квартиру в центрі міста. Проте, як виявилось, на офіцерів чигала смертельна небезпека. Дивом йому вдалося врятуватися від репресій, що проводилися в армії у 1937 році.

Після демобілізації у жовтні 1937-го його зарахували на кафедру неорганічної хімії Київського ветеринарного інституту до професора Бориса Миколайовича Шершевицького. Овчаренко працював у нього лекційним асистентом – демонстрував експерименти на лекціях. Шершевицький блискуче читав лекції вишуканою українською мовою, і студенти, навіть ті, що мали вільне відвідування, не пропускали жодної. Його дід Павло Шершевицький колись проживав у Миргороді і був другом та однодумцем Тараса Шевченка; про це написано в одному з тогочасних українських часописів. Сам Борис Миколайович народився в родині земського лікаря у селі Кияниці, що за 25 кілометрів від Василівщини, звідки походив Овчаренко. Навчаючись у гімназії, Шершевицький виступив на захист селян, за що його позбавили права вступати до університетів Російської імперії. Він поїхав до Німеччини, де познайомився з видатним ученим Рафаелем Едуардом

Лізегангом (1869–1947) з Інституту біофізики Товариства кайзера Вільгельма у Франкфурті-на-Майні, чиїм іменем названий феномен «кілець Лізеганга». Суть явища полягає в тому, що при зіткненні двох різних солей утворюється осад, але не суцільний, а у вигляді шарів чи кілець. Такі зеб्रोподібні утвори досить часто трапляються у природі – у стовбурах дерев, квітах, мінералах. Шершевицький присвятив свою наукову роботу цьому спостереженню. Овчаренко, для якого Борис Миколайович був наставником у науці, теж зайнявся вивченням цього феномену. У досліджах він застосував метод коагуляції, при якому кільця Лізеганга утворюються внаслідок зміни електричного потенціалу після введення електроліту. Ця робота надзвичайно захопила його; як згадував пізніше Федір Данилович, досліді «стали сутністю мого життя, я горів бажанням розв'язувати нові проблеми» [7]. Йому пощастило отримати різнобарвні осаді сульфіді кадмію, хромату міді та багатьох інших речовин. Більше того, це був новий вид осаду – спіральний, і його можна було отримувати за бажанням. Взагалі-то, це явище спостерігалось й раніше, проте дослідники вважали його випадковістю. Але сам Лізеганг сподівався, що колись вдасться отримувати спіральні осаді не тільки випадково, а й за бажанням.

Проте наукову діяльність Ф. Овчаренка перервала війна. Із перших днів його мобілізували на фронт і скерували до Бережан на Тернопільщині, де формувався артилерійський дивізіон. Коли через 5 днів загинув один із командирів, Овчаренка призначили командувати взводом. Враховуючи блискавичне просування німецьких військ, підрозділ терміново передислокували до Підволочиська. Проте основний склад взводу Овчаренка був укомплектований мешканцями Бережанщини, які не хотіли воювати за радянську владу. Зі 40 осіб у взводі лишилося 11; решта, ще навіть не озброєні, тікали ярами і поверталися додому. До речі, така сама картина спостерігалася і на сході України. Як згадував Федір Данилович, зі 100 його односельців, мобілізованих до Червоної Армії, під час відступу в серпні-вересні 1941-го дезертирували 90 і всю війну пересиділи вдома під німецькою окупацією. Воював тільки він, його старший брат Яків та ще 4 хлопці з їхнього села. Яків загинув у 1944 році біля Кривого Рогу.

У Броварах під Києвом було сформовано 386 Окремий зенітно-артилерійський дивізіон Резерву головного командування. Це був ефективний мобільний підрозділ, озброєний 85-мм зенітними гарматами, який оперативно перекидали в разі потреби на прикриття піхоти у бою з танковими підрозділами, на охорону колон та будь-які інші завдання. З ним Овчаренко пройшов усю війну. В січні 1942 року йому присвоїли звання лейтенанта, в лютому 1942-го призначили заступником командира батареї, а в жовтні 1943 року під час передислокації до Прибалтики – командиром батареї у званні капітана. У квітні 1944 року Овчаренко став начальником штабу 386 Окремого зенартилерійського дивізіону, а в червні 1944-го – старшим помічником начальника відділу протиповітряної оборони штабу артилерії 2-го Прибалтійського фронту.

Закінчив війну майором у Курляндії. Після того їх перевели до Ленінграда, і Овчаренкові пропонували продовжувати службу в Берліні у штабі центральної групи військ у Німеччині. Але він прагнув займатися наукою і, демобілізувавшись у жовтні 1945 року, повернувся до Києва.

У Києві Федір Данилович продовжував працювати у ветеринарному інституті асистентом кафедри неорганічної хімії. Одночасно готував до захисту кандидатську дисертацію. Десь у той час одружився з Інгою Касьяненко, дочкою майбутнього директора Інституту зоології АН УРСР академіка Володимира Касьяненка (1901–1981), у них народилася дочка Наталія.



Ф. Овчаренко (у першому ряді справа)

Дисертацію Федір Данилович подав до захисту в Інститут загальної та неорганічної хімії АН УРСР. Академік Думанський, директор Інституту, погодився стати офіційним опонентом. Після успішного захисту в лютому 1948 року Федір Овчаренко отримав звання доцента і став завідувати кафедрою, якою до війни керував професор Шершевицький.

Проте Думанський запропонував перейти до нього в лабораторію. Федір Данилович мав гаряче бажання працювати в академічній науці, тим більше, випала нагода долучитися до потужної наукової школи. В лютому 1949 року він переходить до Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР, при цьому ще півтора року завідує кафедрою у ветеринарному інституті.

Антон Думанський за походженням був закарпатським русином.

Так, до речі, тоді називали себе і галичани, і буковинці, які проживали в Австро-Угорській імперії. Його батько, очевидно, був москвофілом, тому перебрався із Закарпаття до Росії. Там, в Іваново-Вознесенську у 1880 році народився Антон Володимирович. По закінченні Київського політехнічного інституту він заснував у Києві у 1904 році першу на українських теренах лабораторію колоїдної хімії. Після Другої світової війни, повернувшись до Києва, очолив Інститут загальної та неорганічної хімії АН УРСР, де також створив лабораторію колоїдної хімії. У науковій літературі відоме «правило Думанського», яке стосується виділення однакової кількості тепла при змочуванні водою різних адсорбентів; воно становить 335 Дж на 1 грам зв'язаної води. Своє правило Думанський оприлюднив у липні 1950 року на конференції в Києві.

Ось сюди й потрапив у 1949 році Федір Овчаренко. Тут він займався дослідженням природних дисперсних систем, пов'язаних із земною корою, і з'ясуванням механізму взаємодії мінеральних колоїдів, глин, а також цеолітів із водою й органічними рідинами. Для експериментів власноруч сконструював спеціальний прилад – адіабатичний калориметр із точністю виміру температури до однієї тисячної градуса за Цельсієм; досі таких в СРСР не випускали.

24 червня 1955 року він блискуче захистив докторську дисертацію «Гідрофільність глин і глинистих мінералів». Першим опонентом був академік Ребіндер. У своїй роботі Федір Данилович показав, що кальцієві бентоніти і каолініти значно гідрофільніші від натрієвих, і пояснив деякі суперечності в цих питаннях. Петро Ребіндер, який дотримувався протилежної думки, у відповідь заявив: «Я повністю сприймаю його теоретичні докази і змушений відмовитись від моїх тверджень про найбільшу гідрофільність глин, які містять іони натрію» [8].

У 1956 році Федір Овчаренко організував в Інституті загальної та неорганічної хімії лабораторію колоїдної хімії дисперсних мінералів. У 1957-му його обрали членом-кореспондентом, а в 1961 році – академіком АН УРСР. У 1967 році на базі своєї лабораторії, а також лабораторії Думанського і ще кількох структурних підрозділів створив Інститут колоїдної хімії і хімії води АН УРСР, очоливши його. Того ж року став головою Наукової ради АН УРСР з колоїдної хімії і фізико-хімічної механіки і, таким чином, став на чолі української колоїдної науки.

Партійну кар'єру він розпочав під час військової служби у 183 артилерійському полку. Був членом комсомольського бюро полку, а восени 1937 року вступив до ВКП(б). На фронті став парторгом батареї 386 Окремого зенартидивізіону. Після повернення з війни був секретарем парторганізації Київського ветеринарного інституту, а після переходу до Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР його обрали наприкінці 1949 року секретарем парткому всієї Академії Наук УРСР. У 1956–1958 роках Федір Овчаренко працював в завідувачем відділу науки і культури ЦК КПУ.

На цій посаді він намагався якнайширше запровадити українську мову в усіх сферах, зокрема збільшити викладання нею у вишах, перевести на українську мову роботу партійних, радянських, судових органів, прокуратури, органів торгівлі, кінопрокату. У вересні 1956 року доручив Інституту літератури АН УРСР розглянути спадщину Олександра Олеся з метою її перевидання. Федір Данилович сприяв відновленню журналу «Всесвіт», наполягав на перевиданні Словника української мови Бориса Грінченка і підготовці Української Республіканської Енциклопедії. Найбільш промовистим було його особисте ставлення до подій в Угорщині, яке він, звісно, не міг афішувати: «Ця боротьба є боротьбою за незалежність Угорщини, – записав він у своєму щоденнику 4 жовтня 1956 року. – Це національно-визвольний рух» [9].

У 1958 році Овчаренко перестав працювати в апараті ЦК КПУ, можливо, у зв'язку із захворюванням на інфаркт міокарда. Надалі була робота в Академії наук УРСР, де від 1960 року очолював відділ хімічних і геологічних наук, депутатство у Верховній Раді СРСР та участь у роботі Міжпарламентського союзу. У 1964 року Федір Овчаренко очолив Товариство «Знання» України. Завдяки його зусиллям засновано багатотомний науково-популярний ілюстрований щорічник «Україна. Наука і культура», перший том якого вийшов у 1966 році.

Вершиною його партійної кар'єри стало призначення у березні 1968 року секретарем ЦК КПУ з ідеологічної роботи. У партійній ієрархії аналогічна посада на союзному рівні вважалася другою за впливом, а на республіканському – третьою. В Україні підвищення Овчаренка відбувалося на тлі бурхливих процесів національного відродження і пов'язаних із цим переслідувань і арештів шістдесятників.

Посаду головного ідеолога УРСР Федорові Даниловичу запропонував Петро Шелест (1908–1996), тодішній Перший секретар ЦК КПУ. Дотепер, починаючи з 1959 року, її займав Андрій Скаба (1905–1986), який відзначався жорстким стилем керівництва і сприяв русифікації. Федір Данилович спочатку відмовлявся. Шелест аргументував тим, що, враховуючи значний науково-технічний розвиток суспільства, планувалася окрема посада секретаря ЦК з науки і нових технологій, і сам він гаряче підтримує цю ідею. Здається, Овчаренко погоджувався з цим, однак ця ідея так і не була реалізована.



Із Петром Шелестом

Для остаточного вирішення питання треба було їхати до Москви. Головний ідеолог СРСР Михайл Суслів наголошував, що на майбутній посаді доведеться працювати з творчою інтелігентцією, враховуючи загострення боротьби з українським буржуазним націоналізмом. Він наполягав на необхідності звернути увагу на Івана Дзюбу і його трактат «Інтернаціоналізм чи русифікація?», який поширювався у самвидаві, а в лютому 1968 року був надрукований за кордоном. Наостанок нагадав, що головним завданням є

боротьба з націоналізмом.

Після цього треба було зайти до Брежнєва.

Леонід Ілліч радив знаходити підхід до душі інтелігентів, зокрема письменників. Поміж іншим, сказав, що Олесь Гончар, як його інформували, зовсім недавно в одному з журналів опублікував новий роман «з неправильним зображенням нашої дійсності» [10].

Справді, у січні 1968 року в журналі «Вітчизна» був надрукований роман Олесь Гончара «Собор», на який спочатку навіть з'явилася схвальна рецензія. [11]

Федір Данилович збирався відмовитися від пропозиції. Але тут виявилось, що його власне бачення ситуації суттєво розходиться з позицією партійного керівництва. Як записав у спогадах: «Із нашої бесіди з Брежнєвим найбільше мене вразила напутня порада з двох таких важливих питань: тримати в центрі уваги і посилювати боротьбу з українським буржуазним націоналізмом і всіляко прискорювати асиміляцію української нації» [10].

Він спробував апелювати до авторитетів:

«Тут я не стримався і, посилаючись на Леніна, висловив відоме його положення, що відмирання націй не є процес, який можна прискорити або зумовити, позбавити цілий народ його рідної мови, культури, звичаїв, характеру і будь-яких відмінностей від інших народів. Процес асиміляції націй можливий, за Леніним, лише після розквіту всіх компонентів, що складають його основу... Але це може статись у досить далекому майбутньому» [10].

На це Брежнєв твердив, що такими є, мовляв, вимоги часу, і далі повторював про інтернаціональне виховання трудящих, нещадну боротьбу з націоналізмом і злиття націй в єдиний радянський народ.

Отже, нова кремлівська стратегія вималювалася чіткіше:

«З усього ходу розмови з керівником партії ставало ясно, що починається звинувачення в націоналізмі українського народу». [10]

Звичайно, слід було відмовитися від цієї посади. Але, в такому разі, український народ очікував неминучий занепад.

«Щодо боротьби з націоналізмом, то це для України була історична біда на всіх етапах її перебування в лабетах російської імперії... Стосовно ж проблеми

прискорення асиміляції нації, то це не тільки збентежило мене, а й ставило у безвихідь» [10].

Таким чином, він погодився взяти на себе цю ношу, а з цим і частину відповідальності за подальший перебіг подій.

Зразу після повернення Овчаренка до Києва розгорілося цькування Олеся Гончара. Із розгромною критикою роману «Собор» виступив 1-й секретар Дніпропетровського обкому КПУ Олексій Ватченко (1914–1984). За цим полилися звинувачення у пресі. Сатрапи не обмежувалися Гончарем. Навесні 1968 року з Інституту історії АН УРСР вигнали історика Михайла Брайчевського за написання трактату «Приєднання чи возз'єднання».

29 березня 1968 року Федора Овчаренка обрали секретарем ЦК КПУ. Аби не покидати науку, він зберіг за собою завідування одним із відділів в Інституті колоїдної хімії і хімії води.

На новій посаді Овчаренко одразу ж дав відпір Ватченкові, припинивши переслідування Олеся Гончара. Також захистив Сергія Параджанова, а його фільм «Тіні забутих предків» пропустив у кінотеатри, як і фільм Юрія Іллєнка «Білий птах з чорною ознакою». Сприяв українському друкованому слову: у той період вийшли книги Романа Іваничука «Мальви», Сергія Плачинди «Неопалима купина», Івана Білика «Меч Арєя». За його особистого втручання були опубліковані історичні монографії Олени Апанович (1919–2000) «Збройні сили України першої половини XVIII ст.» (1970), яку затримували у видавництві, і Раїси Іванченко «Михайло Драгоманов у суспільно-політичному русі Росії і України» (1971). Також Федір Данилович підтримав заступника голови Запорізького облвиконкому Миколу Киценка (1921–1982) в його ініціативі створення історико-культурного заповідника «Хортиця» і посприяв працевлаштуванню Михайла Брайчевського в Інституті археології АН УРСР.

Проте у липні 1970-го з посади голови республіканського КДБ зняли Віталія Нікітченка (1908–1992), який мав репутацію ліберала і був прихильником Шелеста. Новим керівником став Віталій Федорчук (1918–2008).

Із цим відразу ж ускладнилися умови для виживання української книги. Федорчук передавав наверх доповідні записки з критичними рецензіями на нові, часто ще не опубліковані твори. Овчаренко, як міг, протидіяв цьому, і деякий час втримувалася певна рівновага. Найбільше уваги приділялося «Інтернаціоналізмові чи русифікації?» Івана Дзюби.

Врешті КДБ перейшов до прямих репресій. 12 січня 1972 року заарештували В'ячеслава Чорновола, Василя Стуса, Івана Світличного та інших діячів. 13 січня затримали Івана Дзюбу і 18 квітня теж арештували. Федорчук запропонував Овчаренкові написати статтю із засудженням Світличного, Михайла Гориня, Валентина Мороза, арештованого ще у червні 1970 року. Федір Данилович перевірів їхні особові справи і відмовився це зробити, ще й повідомив Шелестові про неподобства з їхніми арештами. Проте на той час вже діяло досє на самого Шелеста. До всього, навесні 1972 року трактат Брайчевського «Приєднання чи возз'єднання» був опублікований у Торонті; за це автора знову звільнили з роботи. Овчаренко ще встиг призначити новим керівником Держкіно УРСР Василя Большака (1922–1988). На його заперечення (адже той був журналістом) Федір Данилович відповідав: «А хто, як не ти? Не можна допустити погрому в українському кіні» [12].

У результаті Шелеста за те, що своєчасно не розгледів «націоналістичної загрози», 19 травня зняли з посади Першого секретаря ЦК КПУ. Новим керівником України став Володимир Щербицький (1918–1990), дотеперішній Голова Ради Міністрів УРСР. З огляду на неможливість працювати для української культури в нових умовах і, знаючи про ідентичність поглядів Щербицького та Суслова, Федір Овчаренко заявив про складання повноважень і бажання повернутися на наукову роботу. Його зняли 10 жовтня 1972 року, як висловився Щербицький, за те, що брав під захист літераторів і вчених та загравав з українськими націоналістичними елементами. Петро Шелест записав у своєму щоденнику: «Що ж сталося? А просто побиття хороших, здібних, чесних, тих, хто має власну думку, але неугодних новому керівництву працівників» [13]. Новим ідеологом став Валентин Маланчук (1928–1984). Він одразу ж викреслив із видавничих планів близько тисячі книг, у тому числі нові романи Іваничука, Плачинди та Білика. Припинилася робота в заповіднику «Хортиця», почалися нагінки на українське поетичне кіно. Для української культури настали важкі часи.

Федір Овчаренко зосередився на науковій діяльності. Повернутися директором йому не дозволив Щербицький, тому він залишився завідувати лабораторією в Інституті колоїдної хімії та хімії води.

На початку 1980-их років його зацікавила проблема – чому морські чорно-сланцеві руди часто містять у собі золото. Досі побутувала думка, що упродовж геологічних епох всередину цих мінералів проникали гідротермальні води, багаті золотом, і в результаті благородний метал адсорбувався на поверхні сланцевого вуглецю. Федір Овчаренко висловив гіпотезу, що золото не осідало на вже сформованих породах, а відкладалося одночасно з утворенням осадової маси. Це припущення базувалося на ідеї Володимира Вернадського про спільність процесів біологічної та геологічної еволюції і вплив живих організмів на неживу природу. У такому разі визначальну роль мали відігравати мікроорганізми, присутні у воді.

Внаслідок проведених дослідів було встановлено, що в природі існують бактерії з унікальною здатністю взаємодіяти своїми мембранами з найдрібнішими частинками золота, які мають колоїдні розміри (0,001–0,1 мікрона). Ці бактерії вкривалися ними, утворюючи на своїй поверхні золотий панцир. Більше того, панцирами зчіплялися одне з одним. У результаті виникали флокули, наповнені золотом, які випадали на дно посудини. З іншими мінералами ці бактерії не взаємодіяли.

Для вивчення цього феномену в Інституті колоїдної хімії і хімії води АН УРСР у 1983 році було створено відділ природних дисперсних систем. Тут під керівництвом академіка Овчаренка сформувався науковий колектив, якому вдалося розкрити механізм взаємодії мінералів із живими мембранами, встановити білково-протеїнову природу їхніх зв'язків. Було виділено штам специфічних золото-фільних бактерій, абсолютно нешкідливих для довкілля, і на цій основі розроблено екологічно чисту технологію біофлотації, придатну для видобування золота.

Як відомо, розсіпного золота, що накопичується внаслідок змивання дощовими потоками подрібнених природним способом рудних крихт, в Україні, як і в Європі, немає. А традиційна розробка золотоносних руд є складною і дорогою. Бурінням і вибуховими роботами видобувають із шахт шматки твердої й міцної гірської породи; їх на золотовидобувних фабриках подрібнюють на порошок. Порошок обробляють розчином ціаніду натрію, що дає змогу відфільтровувати золото від пульпи. Проте ціаніди надзвичайно отруйні для живої природи. Існує й інший метод – флотаційний, коли кризь суспензію подрібненого порошку пропускають

потік дрібних повітряних бульбашок. Частинки золота прилипають до бульбашок і спливають на поверхню. Але цим методом неможливо вилучити з руди дрібніші частинки, менші, ніж 10–20 мікронів – так зване «тонке золото».



В Україні єдиним розвіданим є Мужіївське золотоносне родовище у Берегівському районі на Закарпатті.

Але з усього золота, що міститься в його руді, майже третина становить тонке золото. Крім того, родовище розташоване у Карпатській рекреаційній зоні, що виключає застосування ціанідів.

Саме для добування тонкого золота в умовах збереження довкілля і розрахована технологія біофлотації. На певній стадії флотації до суспензії додають незначну кількість золотофільних бактерій – 10–20 грамів на тонну руди. Вони накопичують на своїй поверхні тонке золото і об'єднуються в агрегати розмірами 50–100 мікронів. А вже ці агрегати легко прилипають до повітряних бульбашок.

Відкриття вибіркової гетерокоагуляції мінеральних колоїдних частинок із мікроорганізмами, здійснене під керівництвом академіка Овчаренка, в грудні 1988 року було зареєстроване у Державному комітеті СРСР з питань відкриттів і винаходів. Наприкінці 1991 року на базі його відділу природних дисперсних систем виник Інститут біоколоїдної хімії АН України; директором стала Зоя Ульберг. Федір Данилович перейшов працювати туди.

Це фундаментальне відкриття дає змогу розв'язати й інші проблеми, наприклад, знешкоджувати ціаніди з токсичних стічних вод на золотодобувних фабриках, коли традиційні методи є дорогими, небезпечними і недостатніми, або вилучати цінні компоненти з руд, промислових стоків і зворотних вод на збагачувальних підприємствах. В Інституті біоколоїдної хімії створено банк спеціалізованих мікроорганізмів, здатних вилучати не тільки золото, а й інші благородні і кольорові метали. А ще можна подумати про переробку бідних руд і велетенських відвалів-хвостів, нагромаджених за багато десятиліть роботи гірничо-збагачувальних комбінатів.

Як бачимо, чудодійна здатність золотофільних бактерій відкриває перед наукою і виробництвом блискучі перспективи. І завдяки цьому ім'я академіка Федора Овчаренка вписане золотими літерами в історію української науки.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Думанский А. В.* Теплоты смачивания, гидрофильность и строение молекул // Пятая Всесоюзная конф. по коллоидной химии. Тез. докл. Одесса, май 1962 г. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 4.

2. *Рєбиндер П. А.* Пути управления прочностью твёрдых тел и структурированных дисперсных систем // Там же. – С. 5–7.
3. *Овчаренко Ф. Д.* Общие принципы модифицирования поверхности дисперсных минералов // Там же. – С. 8–9.
4. *Банах О. С.* Ефект малих заміщень катіонів Na⁺ на K⁺ у цеолітах типу Y // Ж. хроматографічного т-ва. – 2009. – Т. IX, №3, 4. – С. 18–34.
5. *Овчаренко Ф. Д.* Природные дисперсные системы // Материалы Комплекса научных и научно-технических мероприятий стран СНГ. – Одесса, сентябрь 1993 г. – С. 3–4.
6. *Овчаренко Ф. Д.* Спогади. – К.: Оріяни, 2000. – 456 с.
7. Там само. – С. 58.
8. Там само. – С. 116.
9. Там само. – С. 186.
10. Там само. – С. 163.
11. *Цалик С., Селігей П.* Таємниці письменницьких шухляд. – К., «Наш час», 2010. – С. 298 – 311.
12. *Десятникова И.* Чтобы уберечь от погрома украинское кино, секретарь ЦК КПУ по идеологии Федор Овчаренко уговорил занять пост председателя Госкино Украины Василия Большака // Газета «Факты», 24 апреля 2002 г.
13. *Шелест П. Е.* Да не судимы будете. Дневниковые записи, воспоминания члена Политбюро ЦК КПСС. – М., 1995.

ПАМ'ЯТІ ПРОФЕСОРА ЮРІЯ БОГДАНОВИЧА КУЗЬМИ



26 жовтня 2014 р. виповнилось би 80 років від дня народження доктору хімічних наук, професору *Юрію Богдановичу Кузьмі* – багаторічному декану хімічного факультету, завідувачу кафедри аналітичної хімії, заслуженому професору Львівського національного університету імені Івана Франка, видатному науковцю і педагогу.

Юрій Кузьма народився 26 жовтня 1934 р. у Львові в родині службовця. Освіту здобував у середній школі № 1 м. Львова, та на хімічному факультеті Львівського державного університету імені Івана Франка, який з відзнакою закінчив 1955 р. Початок наукової і педагогічної діяльності пов'язаний із кафедрою неорганічної хімії, на якій у 1959 р. вступив до аспірантури, у 1964 р. захистив кандидатську дисертацію «Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в системах манган–(кобальт, нікель)–силіцій і деяких споріднених системах», у 1966 р. отримав вчене звання доцента, працював на посадах доцента та старшого наукового співробітника.

Тоді ж сформувався основний науковий напрям вченого: хімічна взаємодія перехідних і рідкісноземельних металів з бором та структура сполук. У 1973 р. Юрій Кузьма захистив докторську дисертацію «Дослідження з кристалохімії боридів», у якій зробив ґрунтовний аналіз усіх відомих на той час подвійних та потрійних систем металів і бору, відкрив низку важливих кристалохімічних закономірностей утворення та будови бінарних і тернарних боридів. Дещо пізніше започаткував дослідження систем за участю фосфору; ці роботи сьогодні успішно продовжують його учні. Разом з колегами і учнями він вперше вивчив і побудував 350 діаграм фазових рівноваг, синтезував майже 1300 нових бінарних і тернарних сполук, визначив кристалічну структуру понад 1100 сполук, серед яких майже сто нових структурних типів. Визначним науковим доробком професора є синтез та визначення структури сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, яка сьогодні є основною найпотужніших постійних магнітів («Неомакс»). Результати досліджень є предметом близько 750 наукових праць, в т.ч.

монографій «Кристалохімія боридів» (Львів, 1983), «Двойные и тройные системы, содержащие бор» (Москва, 1990) і «Phosphides» (Amsterdam, 1996). Професор Ю.Б. Кузьма був членом авторських колективів тритомного огляду «Диаграммы состояния двойных металлических систем», М. Машиностроение, 1996–2001 рр., був упорядником чотиримовного хімічного словника, виданого 1999 р. Науковим товариством Шевченка у Львові. Упродовж багатьох років був членом редколегії Вісника Львівського університету. Професор Ю. Кузьма плідно працював з молодими науковцями. Під його керівництвом захищено 22 кандидатські і одна докторська дисертації.

У творчому доробку Професора чимало навчальних видань. З його участю опубліковано посібник «Аналітична хімія» (Львів, 2001), «Лабораторний практикум з аналітичної хімії» (Львів, 2004), 18 методичних посібників. Працюючи на посаді професора кафедри, багато років читав лекції з курсу «Аналітична хімія» для студентів хімічного факультету, вів спецкурси, постійно керував курсовими та дипломними роботами.

Тридцять років (1973–2003) Юрій Богданович успішно керував кафедрою аналітичної хімії (1976 р. одержав вчене звання професора), у 1967–1970, 1973–1983 рр. очолював хімічний факультет, шість років був головою спеціалізованої Вченої ради хімічного факультету з присвоєння вчених ступенів. Професор Ю.Б. Кузьма постійно керував держбюджетними та госпдоговірними науково-дослідними темами, неодноразово входив до складу Вченої ради університету. Був учасником і співорганізатором багатьох наукових конференцій, серед них і міжнародних; членом Міжнародної спілки кристалографів, хімічної комісії НТШ.

За наукову, педагогічну та громадську діяльність професор Ю.Б. Кузьма одержав почесні звання і нагороди: медаль «За доблесну працю» (1970), орден «Знак пошани» (1981); відмінник народної освіти УРСР (1982), заслужений професор Львівського університету (2002).

Юрій Богданович Кузьма був справедливим та вимогливим керівником, чуйним і добрим наставником, щедро передавав молодим науковцям свої глибокі знання, науковий досвід. Багатогранність таланту видатного науковця та яскравого педагога, почуття обов'язку та відповідальності за доручену справу, вроджені інтелігентність, шляхетність і тактовність виявлялись у всіх вчинках його повсякденного життя. Професор Юрія Кузьму глибоко поважали та шанували всі, хто його знав і працював з ним.

Колектив кафедри аналітичної хімії

ЗМІСТ

Х І М І Ч Н І Н А У К И

Віктор ЗАКОРДОНСЬКИЙ, Олена АКСІМЕНТЬЄВА, Андрій КРУПАК. Фізико-хімічні основи синтезу та властивості епоксидно-поліанілінових композитів	9
Оксана ДЕМЧИНА, Ірина ЄВЧУК. Реологія золь-гель систем на основі тетраетоксисилану	33
Андрій КИЦЯ, Юрій ГРИНДА, Лілія БАЗИЛЯК, Юрій МЕДВЕДЕВСЬКИХ. Кінетика дифузійно-контрольованої нуклеації ультрадисперсних частинок міді у водному середовищі.....	44
Михайло ЯЦИШИН, Юлія ГНІЗДЮХ. Поліпірол. Модифікація поверхонь полімерних матеріалів та застосування	51
Олександр РЕШЕТНЯК, Ярослав КОВАЛИШИН. Застосування поліаніліну в хемосенсиоріці: сучасний стан	70
Оксана ГЕРЦИК, Тетяна ПЕРЕВЕРЗЄВА, Мирослава КОВБУЗ, Лідія БОЙЧИШИН, Наталія ПАНДЯК, Надія СЕНЬКІВ. Фізико-хімічні властивості аморфних металевих сплавів на основі феруму після низькотемпературної обробки	95
Іван САЛДАН. Термодинаміка реакції газоподібний водень–тверде тіло	106

М А Т Е Р І А Л И

Онуфрій БАНАХ. Академік Федір Овчаренко – видатний український вчений і патріот.....	119
Пам'яті професора Юрія Богдановича Кузьми.....	136
ЗМІСТ.....	138
CONTENTS.....	139

CONTENTS

CHEMICAL SCIENCES

Victor ZAKORDONSKY, Olena AKSIMENTYIEVA, Andriy KRUPAK. Physico-chemical principles of synthesis and properties of epoxy-polyaniline composites	9
Oksana DEMCHYNA, Iryna YEVCHUK. Rheology of sol-gel systems based on tetraethoxysilane	33
Andriy KYTSYA, Yuriy HRYNDA, Liliya BAZYLYAK, Yuriy MEDVEDEVSKIKH. Kinetics of diffusion-controlled nucleation of ultra disperse copper particles in aqueous medium	44
Myhaylo YATSYSHYN, Yuliia HNIZDIUKH. Polypyrrole. Modification of the surface of polymeric materials and applications	51
Oleksandr Reshetnyak, Yaroslav KOVALYSHYN. Application of polyaniline in chemosensorics: modern state.....	70
Oksana HERTSYK, Tetiana PEREVERZIEVA, Myroslava KOVBUZ, Lidiya BOJCHYSHYN, Nataliya PANDJAK, Nadiya SENKIV. Physico-chemical properties of the amorphous alloys based on ferrum after low temperature treatment.....	95
Ivan SALDAN. Thermodynamics of hydrogen gas–solid reaction.....	106

M A T E R I A L S

Onufriy BANAKH. Academician Theodore Ovcharenko – outstanding ukrainian scientist and patriot.....	119
In memory of the professor Yuriy Bohdanovych Kuzma.....	136
CONTENTS.....	139

Правила для авторів

«Праці НТШ. Хімія і біохімія» висвітлюють результати експериментальних досліджень та огляди з питань хімії і біохімії, а також рецензії на монографії, підручники і матеріали, присвячені пам'ятним та історичним датам, ювілеям.

Подання статті для публікації в «Працях НТШ. Хімія і біохімія» передбачає, що в ній міститься оригінальний матеріал, який не був раніше опублікований.

Обсяг оригінальних статей до 12 сторінок, оглядів – до 20 сторінок, короткі повідомлення – до 4 сторінок (включаючи ілюстративний матеріал, список посилань та резюме).

Рукопис статті слід набрати у форматі MSWord. Електронний варіант статті та супроводжуючий лист надіслати на адресу: chemsci_ntsh@gmail.com, з відміткою розділу – хімія або біохімія.

Рукопис статті (висота шрифту 12 TimesNewRoman, інтервал 1,5), треба оформити у такому порядку: УДК, ім'я та прізвище автора(авторів), назва статті, місце праці й повні службові адреси авторів, e-mail автора для листування, резюме українською мовою (до 200 слів), до 5 ключових слів, текст статті, подяки, список цитованої літератури, підписи до таблиць, таблиці, підписи до ілюстрацій, ілюстрації, анотація англійською мовою (ім'я та прізвище автора(авторів), назва статті, місце праці й повні службові адреси авторів, e-mail, розширений текст анотації (об'єм до 1 ст.), до 5 ключових слів), анотація російською мовою, відповідна до української анотації.

Мова. Статті друкують українською (з англійською та російською анотаціями) або англійською (з українською та російською анотаціями) мовами. Для осіб, що не володіють українською мовою, редакція забезпечить переклад анотації з англійської на українську.

Ілюстрації треба приготувати в електронній формі у cdr, jpg або tif форматах. Кожен рисунок – в окремому файлі з назвою й номером, як у тексті (напр. Rys1.tif, Rys2.tif).

Посилання на літературу слід позначати номерами у квадратних дужках. Перелік літератури наводити у порядку цитування.

Статті до «Праць НТШ. Хімічні науки» (випуск 2015 р.) просимо подавати до 30 жовтня 2014 року. Кошти за редагування та видавничі витрати випуску становлять 10 грн/сторінка. Редколегія повідомить авторів про терміни та умови їх переказу окремо після прийняття статті до друку. Після виходу журналу у світ авторам кожної статті буде надіслано один примірник на адресу автора для листування.

Архів журналу в Інтернеті: www.nbuv.gov.ua/portal/Chem_Biol/Pntsh/index.html.