

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 LIII

Chemical sciences

Lviv-2018

НАУКОВЕ ТОВАРИСТВО ім. ШЕВЧЕНКА

ЗАХІДНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР НАН УКРАЇНИ І МОН УКРАЇНИ

ПРАЦІ наукового товариства ім. шевченка

Том LIII

Хімічні науки

Львів-2018

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 National Academy of Sciences of Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine

CHIEF EDITOR:

Roman KUSHNIR academician of the NAS of Ukraine, professor, the Head of the Shevchenko Scientific Society

ASSOCIATE EDITORS:

Roman GLADYSHEVSKII corresponding member of the NAS of Ukraine, professor *Rostyslav STOIKA* corresponding member of the NAS of Ukraine, professor

EDITORIAL BOARD:

prof. Borys BILYNSKY prof. Mykhaylo GONCHAR prof. Ihor ZAVALIY prof. Oksana ZAYACHKIVSKA acad. of the NAMSU, prof. Borys ZIMENKOVSKY prof. Oleksandr KITSERA dr. Myroslava KOVBUZ corr. member of the NASU, 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. Yurij CHERNOBAY prof. Yurij 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, 2018

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 Ради Західного наукового центру НАН України і МОН України

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР:

Роман КУШНІР академік 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 Ігор ЗАВАЛІЙ д.х.н., професор Оксана ЗАЯЧКІВСЬКА д.м.н., професор Борис ЗІМЕНКОВСЬКИЙ академік НАМН України, д.фарм.н., професор Олександр КІЦЕРА д.м.н., професор Мирослава КОВБУЗ к.х.н., доцент *Микола КОЗЛОВСЬКИЙ* чл.-кор. НАН України, 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., ст.н.сп. *Мирослава СОРОКА* д.б.н., професор *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* д.ф-м.н. *Йосип ЯТЧИШИН* д.х.н., професор

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

ISSN 1563-3950

© Наукове товариство ім. Шевченка, 2018

УДК 546:548.736.4

Volodymyr LEVYTSKYY, Volodymyr BABIZHETSKYY, Pavlo DEMCHENKO, Bogdan KOTUR

SYSTEM Tb-Ni-C AT 800 °C. CRYSTAL AND ELECTRONIC STRUCTURE OF TbNiC₂ SINGLE CRYSTAL

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 6, UA-79005 Lviv, Ukraine e-mail: v.levyckyy@gmail.com

Phase equilibria at 800 °C in the concentration part up to 33.3 at. % Tb of the Tb–Ni–C system were determined. Three ternary compounds $Tb_{11}Ni_{60}C_6$, $Tb_2Ni_5C_3$ and $TbNiC_2$ have been found to occur at thermodynamically equilibrium conditions. Crystal structure of $TbNiC_2$ was refined by means of a single crystal X-ray diffraction method: structure type $CeNiC_2$, space group Amm2, a = 3.6010(7) Å, b = 4.5110(9) Å, c = 6.046(1) Å, R1 = 2.2 %, wR2 = 5.2 %. Real-space chemical bonding analysis indicates the $TbNiC_2$ compound represents a unique series of ternary carbide structures stabilized by complex interaction of different types of chemical bonding.

Keywords: phase equilibria, single crystal, crystal structure, chemical bonding.

1. Introduction

Systematic investigation of multicomponent systems is an effective approach to find new compounds. Recently, a high number of new compounds have been discovered when studying the phase equilibria in the systems at a constant temperature. We continue our systematic investigations on the interaction of the components in ternary rare earth (RE) - 3d-element – carbon systems in respect to their perspectives in developing new functional and energy-effective materials as described in [1]. Due to our recent review [2] we encountered with a contradiction of our results with previously published data concerning Tb–Ni–C system at similar conditions [3]. Therefore, our goal was to clarify the phase equilibria in the Tb–Ni–C system at 800 °C and find reasonable explanation on these uncertainties.

2. Experimental details

More than twenty binary and ternary alloys covering all the phase fields in studied part of the phase diagram have been prepared by arc melting. Commercially available sublimed bulk terbium (Strem Chemicals, 99.9 wt. %), electrolytic nickel (purity of 99.9 wt. %) and graphite rods (Alfa Aesar, 99.999 wt. %) have been used. The samples were homogenized at 800 °C for 30–180 days and afterwards quenched by cold water in evacuated silica ampoules. Experimental data on powder X-ray diffraction (XRD) were

obtained by DRON-2.0M diffractometer (Fe $K\alpha$ -radiation) for the annealed and cast alloys. Phase analysis was performed using WinCSD [4] and STOE WinXPOW [5] program packages. Additionally, selected samples were mechanically polished and examined by REMMA-102-02 the scanning electron microscope applying energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), where only metal atoms ratio was deduced with quantitative measurement error $\pm 1.5\%$.

Fine-faced needle-like single crystals of TbNiC_2 were separated with a help of a steel non-magnetized needle under optical microscope from a mechanically crushed alloy. Tests for twinning and X-ray diffraction data collection from a suitable single crystal were collected on a STOE IPDS II diffractometer (MoK α -radiation). Single crystal structure determination and refinement was performed using WinGX [6], SHELX [7], and PLATON [8] software.

The Density Functional Theory (DFT) electronic structure calculations were carried out at the basis of experimental structural parameters for $TbNiC_2$ (full unit cell with 8 atoms), with additional optimization (the forces on the atoms are less than 2 mHa/a.u.), using the all-electron full-potential linearized augmented-plane wave code Elk [9], with PBEsol [10] generalized gradient approximation (GGA). For more details concerning procedure of electronic structure calculations and real-space chemical bonding analysis see Ref. [11]. Total energy values in TbNiC_2 were converged with accuracy of ~3 meV for the $15 \times 15 \times 15$ (960 points) k-point mesh in the Brillouin zone. Plane waves have been included up to a cutoff energy of 252.5 eV; electronic states were occupied with a Fermi-Dirac smearing width of 0.027 eV. Real-space chemical bonding in the TbNiC₂ was characterized by combining topological analyses of the electron density (ρ) according to quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) and the electron localizability indicator (ELI), which was evaluated in the ELI-D representation. Electron density and ELI-D were calculated on an equidistant grid with a mesh size of 0.05 Bohr. All calculations were carried out by the DGrid 4.6e program with Elk support [12, 13] where VESTA [14] and ParaView program packages [15] were used for visualization.

3. Results and discussion

3.1. Phase equilibria

Preliminary results on the Tb–Ni–C system have been presented in [16]. Phase equilibria at 800 °C in the low terbium concentration part of Tb–Ni–C system as a result of present study are shown in Fig. 1a. In comparison with earlier investigation of the system at nearly the same conditions, which results are presented in Fig. 1b [3] we obtained qualitatively different results. First of all, $Tb_2Ni_{22}C_{3-x}$ and $Tb_4Ni_{13}C_4$ ternary compounds reported in [3] have not been confirmed as equilibrium phases in the system at 800 °C. Secondly, new ternary compounds $Tb_{11}Ni_{60}C_6$ and $Tb_2Ni_5C_3$ have been found. As we reported already in [17] both $Tb_2Ni_{22}C_{3-x}$ and $Tb_4Ni_{13}C_4$ phases have been detected in the as cast alloys but were completely decomposed after long term annealing for 180 days at 800 °C yielding a new $Tb_{11}Ni_{60}C_6$ compound as the main phase. This observation provides reason to suggest that the data reported in [3] concern to a non-equilibrium state of the system. Besides, small annealing time for 12–17 d at 797 °C used in [3] supports our conclusion. Similarly to $Tb_{11}Ni_{60}C_6$ compound, another $Tb_2Ni_5C_3$ new ternary phase was observed only in the annealed samples. The results of study of its crystal structure will be reported elsewhere.

No detectable wide homogeneity ranges (> 2 at. %) of binary and ternary phases were observed in the system. The unit cell parameters of the same phases in different phase fields were the same. For comparison, in Table 1 our as well as literature experimental data concerning equilibrium phases, measured at room temperature are summarized.



Fig. 1. Phase equilibria at 800 °C in the low terbium concentration part of Tb–Ni–C system: a) results of present study; b) at 797 °C [3].

3.2. Single crystal study of TbNiC₂

There are many literature data on the study of crystal and magnetic structure of the TbNiC₂ compound using powder diffraction methods (for details, see review [2]). However, every refinement was based on starting atomic parameters of CeNiC2 type structure without taking into account a possible structural peculiarities in TbNiC₂ compound itself. This reason we performed a full structural analysis of TbNiC2 single crystal. Preliminary examination of the selected single crystal showed its symmetry belonging to the orthorhombic crystal system with tentative parameters similar to the literature values (however, with interchanged a and c parameters). Further data collection and their handling with WinGX and WinCSD software confirmed the structure of CeNiC₂ type. Finally, it was refined with SHELX-2013 program in anisotropic approximation for metal atoms displacement parameters, whereas only isotropic displacement parameter was refined for carbon atoms site. Details of the single crystal X-ray diffraction data collection and refinement are gathered in Table 2. The refined atomic coordinates and their displacement parameters are shown in Table 3. Crystal structure of $TbNiC_2$ is a distorted AlB₂-type structure derivative. Terbium atoms correspond to Al positions whereas Ni atoms and C_2 -pairs correspond to B positions inside the trigonal prisms. It can be seen from Fig. 2. The C–C distance is $\delta = 1.36(3)$ Å, which is close to double C–C bond length value, observed in olefins ($\delta = 1.34$ Å). Other observed interatomic distances lie within the following ranges: $\delta_{Tb-C} = 2.648(13)-2.678(11)$ Å, $\delta_{Tb-Ni} = 2.958(2)-2.9641(8)$ Å, and $\delta_{Ni-C} = 1.946(16)-2.000(17)$ Å.

7	7 7	1 1		1
	a	าเ	o	
1	u	/ı	c.	1

Compound	Structure	Pearson	Space	Space Unit cell parameters		VÅ ³	Dof	
Compound	type	symbol	group	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>v</i> , A	Kel.
ThC	CaC	+16	IA /mmm	3.6866(3)	-	6.2034(8)	84.31(3)	*
1002	CaC_2	110	14/11/11	3.678	-	6.206	83.95	[18]
THN	DuNi	hP36	n 3	4.9802(5)	-	24.429(6)	524.7(2)	*
101113	I UINI3	nKSO	ĸsm	4.967	-	24.46	522.61	[19]
Th Ni	R Cd Co	hD51	n 7	4.9494(5)	-	36.257(3)	769.2(2)	*
1021117	p-Ou ₂ CO ₇	<i>n</i> K34	кэт	4.948	-	36.23	768.2	[20]
THN	CaCu	h D6	D6 /	4.9024(4)	-	3.9663(3)	82.55(2)	*
101115	CaCu ₅	nro	r 0/mmm	4.8998	-	3.9599	82.33	[21]
Th Ni	Th Ni	1, D29	D6 /mma	8.316(1)	-	8.044(2)	481.8(2)	*
1021117	111211117	<i>nr</i> 38	r 0 ₃ /mmc	8.315	-	8.041	481.5	[22]
Th NE C	Vh Ni C	aI154	I 3	12 50202(6)			1054 07(2)	[16,
$10_{11} M_{60} C_6$	$10_{11} M_{60} C_6$	<i>c</i> 1134	Im 5 m	12.30393(0)	_	_	1954.97(5)	17]*
$Tb_2Ni_5C_3$	La ₂ Ni ₅ C ₃	<i>tP</i> 20	P4/mbm	8.2372(1)	-	3.83402(6)	260.14(2)	[16]*
THNIC	CaNiC	282	1	3.6010(7)	4.5110(9)	6.0460(12)	98.21(3)	*
TUNIC ₂	CUNC ₂	030	Antin2	3.6019	4.5133	6.0570	98.47	[23]

Crystallographic parameters of equilibrium at 800 °C phases of Tb–Ni–C system

* Our data

Electron localizability indicator (ELI-D, Y) in the (1 0 0) lattice plane, together with ELI-D isosurface with $\eta_{iso} = 1.39$ is shown in Fig. 2. It's clearly seen the main negative charges are localized at C atoms (electron concentration is significantly shifted to nonmetal atoms), whereas Tb and Ni atoms remain positively charged. Moreover, there is strong covalent bonding between carbon atoms, which form carbon pairs. Effective atomic charges in TbNiC₂ according to QTAIM are Tb^{+1.48}Ni^{+0.17}(C^{-0.825})₂, and the ELI-based oxidation numbers (ELIBON) are Tb^{2.07+}Ni^{1.75+}(C^{1.91-})₂. In Fig. 3 two types of covalent bonding in the TbNiC₂ structure are shown. There are two ELI-D disynaptic basins C–C with population 2.49 e^- each (Fig. 3a), indicating a non-polar C–C covalent bonding – bond polarity index p(C-Ni) = 0.62 and percentage of electron density $\rho(C) = 81.1\%$. All these results suggest that TbNiC₂ structure corresponds to neither typical carbometalate nor intermetallic being an average between carbometalates and intermetallics, which are two large groups of ternary *RE*-containing carbides. Thus, on the TbNiC₂ example we concluded on the unique properties of *RE*NiC₂ (*RE* = La→Lu) compounds, which are interesting for further fundamental study of structure properties correlations.

Table 2

Deatails of data collection and structure refinement of the single crystal of Th	NiC ₂
Detaulis of data concerton and ser acture remember of the single crystar of 16	11102

	8 2
Refined composition	TbNiC ₂
Calculated density, g/cm ³	8.172
Absorption coefficient, mm ⁻¹	44.79
Number of refined parameters	12
Mode of the refinement	F^2
$\theta_{min}, \theta_{max}, \text{ deg.}$	5.6; 31.7
h, k, l limits	$-5 \le h \le 5$,
	$-5 \le k \le 6$,
	$-8 \le l \le 8$
Number of reflections, all	599
independent	193 ($R_{int} = 0.039$)
Reflections with $I_0 \ge 2\sigma(I_0)$	193 ($R_{\sigma} = 0.030$)
Residuals R_1 (R_1 for all reflections) ^a	0,022 (0.022)
$wR_2 (wR_2 \text{ for all reflections})^{b}$	0,052 (0.052)
S for F^2 :	1.055
$\Delta \rho_{min}$ and $\Delta \rho_{max} (e \cdot {\rm \AA}^{-3})$	-3.49; +1.48
^a $R_1 = [\Sigma(F_0 - F_c)] / \Sigma F_0 ;$ ^b $wR_2 = [\Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \Sigma[w(F_0^2)^2]]$	1/2;

 $K_1 = [2(|F_0| - |F_c|)]/2|F_0|; \quad wK_2 = [2[w(F_0 - F_c)]/2[w(F_0)]]$ $w = 1/[\sigma^2(F_0)^2 + (0.039P)^2], \text{ where } P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Table 3

Fractional atomic	coordinates and	their dis	nlacoment	narameters f	for '	ThNiC.
r ractional atomic	coor unates and	ulen uls	placement	parameters	.UI	I DIVIC ₂

Atom	Site	x/a	y/b	z/c	$U_{ m iso}^{*}/U_{ m eq},$ Å ²	$U_{11},$ Å ²	$U_{22},$ Å ²	U ₃₃ , Å ²
Tb	2a	0	0	0.0000(7)	0.0046(2)	0.0024(3)	0.0062(3)	0.0052(4)
Ni	2b	1/2	0	0.6118(5)	0.0056(5)	0.0070(10)	0.0045(11)	0.0053(15)
С	4e	0	0.151(3)	0.301(3)	$0.009(2)^{*}$	_	_	-
T T T	T T T	0						

 $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$

Conclusions

Phase equilibria at 800 °C in the low terbium concentration part of Tb–Ni–C system have been determined. Present results significantly differ from those reported earlier in [3], which might be explained by a non-equilibrium state of the ternary system. New Tb₁₁Ni₆₀C₆ and Tb₂Ni₅C₃ phases have been found in the investigated part of phase diagram at the thermodynamically equilibrium conditions. Their synthesis requires a long term homogenization at 800 °C for at least 30 days. Crystal structure of well-known TbNiC₂ compound has been determined using single crystal X-ray diffraction data for the first time and its isomorphism with CeNiC₂ structure type was confirmed. Real-space chemical bonding analysis of TbNiC₂ confirms a unique series of ternary carbide structures *RE*NiC₂ (*RE* = La→Lu) stabilized by complex interaction of different types of chemical bonding.



Fig. 2. Electron localizability indicator (ELI-D, Y) in the (1 0 0) lattice plane and ELI-D isosurface with $\eta_{iso} = 1.39$ of the crystal structure of TbNiC₂.



Fig. 3. Real-space chemical bonding in TbNiC₂ structure: a) ELI-D disynaptic basins displaying C–C bonding; b) ELI-D isosurface of TbNiC₂ containing carbon and nickel atoms.

Acknowledgement

Electronic structure calculations have been performed with using of Educational Cluster of the Parallel and Distributed Computing at Ivan Franko National University of Lviv. Special thanks to Dr V. Smetana (Stockholm University) for single crystal XRD data collection. Authors are also thankful to reviewer for comments to improve the paper.

LITERATURE

- Su D. S., Centi G. A perspective on carbon materials for future energy application // J. Energy Chem. 2013. Vol. 22. P. 151–173. doi:10.1016/S2095-4956(13)60022-4
- Babizhetskyy V., Kotur B., Levytskyy V., Michor H. Chapter 298: Alloy systems and compounds containing rare earth metals and carbon, in: J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Including Actinides, Amsterdam: North-Holland, 2017. – pp. 1–263. doi:10.1016/bs.hpcre.2017.09.001
- Putyatin A. A. Interactions in systems Gd (Tb, Dy, Ho)-Ni-C under pressures of 1 atm, 4 and 6 GPa // Izv. Akad. Nauk SSSR. Metally 1991. Vol. 3. P. 204–208. (in Russian). TR: Russ. Metall. 1991. Vol. 3. P. 201–206.
- Akselrud L., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803–805. doi:10.1107/S1600576714001058.
- 5. Stoe WinXPOW (Version 2.1). Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2004.
- Farrugia L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an update // J. Appl. Crystallogr. 2012. Vol. 45. P. 849–854. doi:10.1107/S0021889812029111
- Sheldrick G. M. A short history of SHELX // Acta Crystallogr. 2008. Vol. A64. P. 112–122. doi:10.1107/S0108767307043930
- Spek A. L. Structure validation in chemical crystallography // Acta Crystallogr. 2009. Vol. D65. P. 148–155. doi:10.1107/S090744490804362X
- 9. The Elk FP-LAPW Code, available from: http://elk.sourceforge.net
- Perdew J. P., Ruzsinszky A., Csonka G. I., Vydrov O. A., Scuseria G. E., Constantin L. A., Zhou X., Burke K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 100. P. 136406(1–4). doi:10.1103/PhysRevLett.100.136406
- 11. Demchenko P. Chemical bonding in alumogermanides of erbium and nickel // Visn. Lviv Univ. Series Chem. 2016. Is. 57. Pt. 1. P. 97–104.
- 12. Kohout M. DGrid (Version 4.6), Radebeul, Germany, 2011.
- Baranov A. I., Kohout M. Topological analysis of real space properties for the solid-state fullpotential APW DFT method // J. Phys. Chem. Solids 2010. Vol. 71. P. 1350–1356. doi:10.1016/j.jpcs.2010.06.005
- Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Crystallogr. 2011. Vol. 44. P. 1272–1276. doi:10.1107/S0021889811038970
- 15. Ayachit U. The ParaView guide: A parallel visualization application // Kitware, 2015, available from: http://www.paraview.org
- Levytskyi V., Babizhetskyy V., Kotur B., Demchenko P., Isnard O., Dovgaliuk I. New compounds in the Tb–Ni–C system // Book Abstr. XXI Internat. Seminar Phys. Chem. Solids (June 10–13, 2018). – Częstochowa, Poland, 2018. – P. 36.

- Levytskyi V., Isnard O., Babizhetskyy V., Kotur B. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of R₁₁Ni₆₀C₆ (R = Tb, Dy) compounds // J. Phys. Chem. Solids 2018. Vol. 122. P. 189–197. doi:10.1016/j.jpcs.2018.06.010
- 18. *Atoji M.* Magnetic and crystal structures of CeC₂, PrC₂, NdC₂, TbC₂, and HoC₂ at low temperatures // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46. P. 1891–1901. doi:10.1063/1.1840950
- Paccard D., Pauthenet R. Propriétés cristallographiques et magnétiques des alliages de formule TNi₃, dans laquelle T désigne un métal de terre rare ou l'yttrium // C. R. Seances Acad. Sci., Ser. B. 1967. Vol. 264. P. 1056–1059.
- Buschow K. H. J., van der Goot A. S. The crystal structure of rare-earth nickel compounds of the type R₂Ni₇ // J. Less-Common Met. 1970. Vol. 22. P. 419–428. doi:10.1016/0022-5088(70)90129-3
- Vokhmyanin A. P., Lee S., Jang K.-H., Podlesnyak A. A., Keller L., Prokeš K., Sikolenko V. V., Park J.-G., Skryabin Yu. N., Pirogov A. N. Commensurate–incommensurate phase transition in TbNi₅ // J. Magn. Magn. Mater. 2006. Vol. 300. P. e411–e414. doi: 10.1016/j.jmmm.2005.10.179
- Buschow K. H. J. The crystal structures of the rare-earth compounds of the form R₂Ni₁₇, R₂Co₁₇ and R₂Fe₁₇ // J. Less-Common Met. 1966. Vol. 11. P. 204–208. doi:10.1016/0022-5088(66)90006-3
- Jeitschko W., Gerss M. H. Ternary carbides of the rare earth and iron group metals with CeCoC₂- and CeNiC₂-type structure // J. Less-Common Met. 1986. Vol. 116. P. 147–157. doi: 10.1016/0022-5088(86)90225-0

РЕЗЮМЕ

Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ, Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ, Павло ДЕМЧЕНКО, Богдан КОТУР СИСТЕМА ТЬ–Ni–С ПРИ 800 °С. КРИСТАЛІЧНА ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛА ТЬNiC2

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна e-mail: v.levyckyy@gmail.com

Для вивчення фазових рівноваг у концентраційній області до 33,3 ат. % Тербію системи Тb–Ni–C методом електродугового сплавляння з чистих компонентів синтезовано більше 20 подвійних та потрійних сплавів. Гомогенізацію зразків проводили у запаяних вакуумованих кварцових ампулах при 800 °C тривалістю 30–180 діб, після чого ампули зі сплавами загартовували у холодній воді. За результатами фазового аналізу, зробленого з використанням методів порошкової рентгенівської дифракції та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, визначено фазові рівноваги при 800 °C. Виявлено, що рівноважними за таких умов у системі є дві нові тернарних сполуки Tb₁,Ni₆₀C₆, Tb₂Ni₅C₃ в відома раніше TbNiC₂. Порівняно з давнішими дослідженнями А.А. Путятіна (Изв. АН СССР. Металлы. 1991. № 3. С. 204–208) системи за подібних умов (1070 К ≈ 797 °C) наші результати суттєво відрізняються. Це пояснюється тим, що утворення тернарних сполук, які утворюються в області низького вмісту Тербію, потребує тривалої гомогенізації зразків (не менше 30 діб). Тому, літературні відомості стоауни. Підтвердження цього висновку є те, що вказані раніше як рівноважні, сполуки Tb₂Ni₂₂C_{3-x} та Tb₄Ni₁₃C₄ ми виявили лише у невідпалених зразках. Виявлені тернарни сполуки при 800 °C не мають помітних областей гомогенності.

Для сполуки TbNiC₂ раніше активно вивчалися її фізичні властивості, проте її повне структурне дослідження досі не проводилося. Ми уперше вивчили кристалічну структуру TbNiC₂, використавши рентгеноструктурний метод монокристала: структурний тип CeNiC₂, просторова група Amm2, a = 3,6010(7) Å, b = 4,5110(9) Å, c = 6,046(1) Å, $R_1 = 2,2$ %, $wR_2 = 5,2$ %. Уточнено координати атомів та їхні анізотропні (для атомів Тербію та Нікелю) та ізотропні (для атомів Карбону) параметри зміщення при кімнатній температурі. Міжатомні відстані $\delta_{C-C} = 1,36(3)$ Å за величиною близькі до довжини подвійного

зв'язку С–С в ненасичених вуглеводнях ($\delta = 1,34$ Å). Інші визначені міжатомні відстані лежать в межах наступних інтервалів: $\delta_{Tb-C} = 2,648(13)-2,678(11)$ Å, $\delta_{Tb-Ni} = 2,958(2)-2,9641(8)$ Å, $\delta_{Ni-C} = 1,946(16)-2,000(17)$ Å. Прецизійні структурні параметри атомів з подальшою їхньою оптимізацією використані для квантово-механічних розрахунків з метою аналізу хімічного зв'язку. Ефективні заряди атомів у структурі TbNiC₂ згідно QTAIM становлять Tb^{+1,48}Ni^{+0,17}(C^{-0,025})₂. Визначені на основі показника локалізації електронів (ELI) ступені окиснення (ELIBON): Tb^{2,07+}Ni^{1,75+}(C^{1,91-})₂. Одержані значення додатково підтверджують значний вклад металічного зв'язку у загальний хімічний зв'язок у структурі TbNiC₂. Атоми Карбону утворюють пари, зв'язані ковалентним неполярним зв'язком, за кратністо – проміжним між одинарним і подвійним. Між атомами Карбону и атомами Нікелю виявлено полярний ковалентний зв'язок з показником полярності $p_{(C-Ni)} = 0,62$ та зміщеною електронною густиною до атомів Карбону на $\rho_{(C)} = 81,1%$. Отримані результати свідчать про те, що сполука TbNiC₂ виявляє унікальні електронні властивості, не притаманні типовим комплексним сполукам (карбометалатам) та інтерметалідам. Тому, сполуки ізоструктурного ряду RENiC₂ (RE = La→Lu) цікаві для подальших фундаментальних досліджень.

Ключові слова: фазові рівноваги, монокристал, кристалічна структура, хімічний зв'язок.

Стаття надійшла 18.07.2018. Після доопрацювання 25.08.2018. Прийнята до друку 28.09.2018. УДК 544.015.33:548.5

Людмила ПІСКАЧ¹, Ганна МАХНОВЕЦЬ², Галина МИРОНЧУК²

СИСТЕМА TIInS2–ZnS ТА ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛУ TIInS2:Zn²⁺

¹Кафедра неорганічної та фізичної хімії, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, проспект Волі 13, 43025 Луцьк, Україна

²Кафедра фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, проспект Волі 13, 43025 Луцьк, Україна е-mail: lyuda0760@ukr.net

Досліджено взаємодію в системі TlInS₂–ZnS (евтектичного типу з обмеженою взаємною розчинністю вихідних компонентів у твердому стані; координати точки евтектики: 90 мол.% TlInS₂ / 10 мол.% ZnS та 997 K); отримано монокристал легований атомами Zn з вихідним складом 2 мол. % ZnS. В інтервалі 100–300 К досліджено спектральний розподіл коефіцієнта поглинання, оцінено ширину забороненої зони у прямих дозволених переходах.

Ключові слова: фазова діаграма, рентгенофазовий аналіз, диференційний термічний аналіз, твердий розчин, монокристал, легування, ширина забороненої зони.

Вступ

Талій(I) індій(III) дисульфід належить до великої групи потрійних халькогенідів $A^{IIB}C^{VI}_2$ з яскраво вираженою шаруватою структурою, в яких із зниженням температури реалізується складна послідовність фазових переходів [1, 2] з утворенням неспіврозмірних фаз. Характерна особливість кристалів цієї сім'ї – наявність напівпровідникових і сегнетоелектричних властивостей. Оскільки кристалічна структура сполук зазначеного типу є шаруватою, то це, зазвичай, призводить до утворення політипних модифікацій, що значно позначається на їхніх фізичних властивостях [3–5]. Сучасний розвиток твердотільної електроніки потребує пошуку нових напівпровідникових матеріалів, детальнішого вивчення їхніх фізичних властивостей. З цього погляду цікаво отримати тверді розчини на основі потрійних сполук TlInS(Se, Te)₂ і дослідити їхні фізичні властивості [6–8].

TlInS₂ плавиться конгруентно за 1048 К. Відомо п'ять стабільних структурних модифікацій цієї сполуки – моноклінна [9, 10], ромбічна [9], тетрагональна [11], гексагональна [12, 13] та триклінна [14]. Проте на діаграмі стану проявляється лише одне поліморфне перетворення за 803 К [15]: поблизу температури ліквідуса стійкою є гексагональна модифікація з ПГ $P6_3/mmc$ [12], а за нижчих температур – моноклінна модифікація з ПГ C2/c [10].

ZnS – конгруентна сполука з температурою плавлення 1830 К, може існувати у структурах сфалериту (ПГ F-43m) чи вюрциту (ПР P63mc) [16].

Мета нашого дослідження – побудувати діаграми фазових рівноваг у системі TlInS₂–ZnS, розробити технології синтезу та вирощування монокристалів твердих розчинів на основі TlInS₂, отримати монокристал з вихідним складом 98 мол.% TlInS₂ / 2 мол.% ZnS, дослідити спектральні залежності коефіцієнта оптичного поглинання в інтервалі температур 100–300 К.

Методика експерименту

Для дослідження фазових рівноваг у системі TlInS₂–ZnS виготовили 15 сплавів. Для їхнього синтезу використовували високочисті прості речовини талій, цинк, індій і сірку (вміст основного компонента не менше ніж, 99,99 мас. %). Синтез зразків проводили однотемпературним методом шляхом сплавляння стехіометричних кількостей простих речовин у вакуумованих до 10–2 Па кварцових ампулах у печі шахтного типу. Ампули з шихтою на початковому етапі нагрівали до 720 К зі швидкістю 30 К/год, за якої витримували впродовж доби (для зв'язування сірки); потім нагрівання проводили до 1000–1350 К залежно від складу зразків (20 К/год). За максимальної температури витримка становила 5 год. Охолоджували зразки зі швидкістю 10–20 К/год. Гомогенізуюче відпалювання проводили за 670 К протягом 240 год. Після відпалювання ампули зі сплавами загартовували у холодній воді.

Одержані сплави досліджували за допомогою диференційно-термічного (ДТА), рентгенофазового (РФА) та мікроструктурного (МСА) аналізів. ДТА проводили на дериватографі системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey з використанням комбінованої Pt/Pt-Rh термопари [17]. Нагрівали печі зі швидкістю 10 К/хв, охолоджували – в інерційному режимі. Порошкограми зразків отримували на дифрактометрі ДРОН-4-13 з використанням Си K_{α} -випромінювання, реєстрація проводилася у межах 10–80° з кроком 0.05° та експозицією 5 с [18]. МСА виконували на мікротвердометрі Leica VMHT Auto зі збільшенням ×1894) [19].

Наявність α -твердого розчину на основі TlInS₂ дає змогу одержати його кристали, щоб вивчити вплив незначного вмісту ZnS на властивості тернарної сполуки. Монокристал вирощували горизонтальним варіантом методу Бріджмена-Стокбарґера. Технологічні параметри для отримання кристала твердого розчину TlInS₂:Zn²⁺ (процентний вміст ZnS в кристалах TlInS₂ дорівнює 2,0 мол. %) вибирали з урахуванням аналізу літературних даних щодо побудованої діаграми TlInS₂–ZnS, літературних даних щодо отримання монокристалів [20, 21] і термограм охолодження зразків, за якими визначали температури переохолодження.

Синтез вихідного сплаву та ріст кристала проводили в одному вакуумованому кварцовому контейнері. Ростовий контейнер з дном у вигляді конуса поміщали у трубчасту горизонтальну двозонну ростову електричну піч (кут нахилу печі ~10°), що складається з двох температурних зон із незалежним регулюванням температури. Точність підтримування температури в печах становила $\pm 0,5$ К. Температурний градієнт на фронті кристалізації становив 20 К/см. Максимальна температура гарячої зони становила 1100 К. Швидкість росту – 0,1 мм/год. Використовували переміщення нагрівника у фіксованому положенні контейнера. Наважку шихти масою 10 г завантажували у кварцові контейнери, які вакуумовували та запаювали. Попередньо синтезований полікристалічний зразок у контейнері поміщали у «гарячу» зону ростової печі, де зразок розплавлявся і витримувався протягом 4–5 год. Ампулу з розплавом переміщали у зону росту зі швидкістю 10 мм/добу.

Після кристалізації усього розплаву проводили відпалювання протягом 100 год. Охолоджували до кімнатної температури обидві зони печі зі швидкістю 20– 30 К/год. Отримали однорідний темно-оранжевий монокристал довжиною 30 мм і діаметром 9 мм.

Для вимірювання спектрів оптичного поглинання зразки сколювалися від середньої частини монокристалічного злитку і мали форму тонких пластинок товщиною 0,1–0,08 мм. Для оптичного збудження використовували галогенну лампу з відповідними фільтрами. Дослідження спектральних залежностей коефіцієнта поглинання проводили у кріостаті з можливістю стабілізації температури в інтервалі 100–300 К. Температуру задавали терморегулятором Utrecs K 41-3 з точністю ± 0,2 К. Як спектрограф використовували монохроматор МДР-206 з кремнієвим фотоприймачем.

Результати експерименту та їхнє обговорення

Фазова діаграма системи TIInS₂–ZnS зображена на рис. 1. Вона евтектичного типу з обмеженою розчинністю на основі компонентів (V тип класифікації по Розебому). Ліквідус складається з трьох ділянок, які відповідають кристалізації твердих розчинів на основі TIInS₂ (α) та ZnS (β та β). Солідус представлений горизонталлю нонваріантного евтектичного процесу $L \Leftrightarrow \alpha' + \beta$ (α' та β – тверді розчини на основі BT модифкації TIInS₂ та HT модифікації ZnS, відповідно), який відбувається за 997 К та граничними твердими розчинами вище цієї температури. Координати евтектичної точки становлять ~ 90 мол.% TIInS₂ / 10 мол. % ZnS. У середині системи відбуються перитектоїдні процеси фазових перетвореннь TIInS₂ та ZnS ($\alpha' + \beta \Leftrightarrow \alpha$ за 886 K; $\beta' \Leftrightarrow L + \beta$ за 1301 K).

На рис. 2 показані типові дифрактограми сплавів системи. Як бачимо, наявна значна область співіснування гексагональної та моноклінної модифікацій TlInS₂ (комбінація двох наборів дифракційних відбить). За таких умов синтезу для ZnS виявляється кубічна структура типу сфалериту. За 670 К на основі TlInS₂ границя твердого розчину становить близько 5 мол. % ZnS, а на основі ZnS розчинність у твердому стані становить менше 2,5 мол. %.

Рентгенівським методом порошку за допомогою пакета програм CSD [22] уточнено кристалічну структуру вирощеного кристала (98 мол.% TlInS₂ / 2 мол.% ZnS): моноклінна сингонія: пр. гр. *C*2/*c* з параметрами: *a*=1,0962(2), *b*=1,0957(5), *c*=1,5190(3) нм, β =100,02(2)°.

Вагомими характеристиками, які визначають комплекс оптичних властивостей матеріалів, є положення й форма краю фундаментального поглинання. Поблизу фундаментального краю коефіцієнт поглинання (α) визначається дисперсією зон і пропорційний густині станів. Разом з тим, за допомогою дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання можна оцінити ширину забороненої зони (E_g) матеріалу.

З огляду на вищесказане, за спектрами пропускання в області краю власного поглинання розраховано коефіцієнт поглинання α за формулою, яка враховує багатократне внутрішнє відбивання у плоскопаралельному зразку [23]

$$\alpha = \frac{1}{d} ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2T}\right]^2 + R^2} \right\}$$
(1)



де *d* – товщина зразка; *T=1/1*₀ – коефіцієнт пропускання; *R* – коефіцієнт відбивання за нормального падіння світла.





Рис. 2. Дифрактограми сплавів системи TlInS₂–ZnS, відпалених при Т=670 К.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the alloys of the TlInS₂–ZnS system

homogenated at T=670 K.

На краю смуги фундаментального поглинання залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотона набуває вигляду степеневої функції:

$$\alpha(hv) = B(hv - E_{\rho})^{\prime\prime}.$$
 (2)

A7

Тут В – коефіцієнт пропорційності; N – показник ступеня, який має значення 1/2, 3/2, 2 і 3, залежно від характеру електронного переходу, відповідального для поглинання. Величина N = 1/2 для прямого дозволеного переходу, N = 3/2 для забороненого прямого переходу, N = 2 для непрямого дозволеного переходу, N = 3для забороненого непрямого переходу [24].

Для оцінки оптичної ширини забороненої зони кристалічних і аморфних напівпровідників зазвичай використовують метод Тауца [25]. Згідно з цим методом вираз (2) треба перетворити до виду $(\alpha hv)^{LN} = f(hv)$, побудувати графік цієї залежності, виділити на ньому лінійну ділянку й екстраполювати її до перетину з віссю абсцис. Точка перетину відповідає величині Е₈.

Аналіз спектрів поглинання в області 100-300 К виявив, що експериментальні залежності $\alpha(hv)$ спрямляються в координатах $(\alpha hv)^2$ (рис. 3). Це свідчить про те, що в досліджуваному твердому розчині реалізуються прямі дозволені переходи. Це добре узгоджується з результатами [26], де зазначено, що кристали $TlInS_2$ прямозонні. Проте про реалізацію непрямих і прямих дозволених переходів у кристалах типу А^ШВ^ШС^{VI}₂ йшлося у працях [27, 28]. Неоднозначність у літературних

TlInS

даних може бути наслідком сильної дефектності структури, властивої шаруватим напівпровідникам, і проявом політипії.

Для оцінки ширини забороненої зони при прямих дозволених переходах (E_{gd}) прямі $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ екстраполювались до $(\alpha hv)^2 = 0$ (рис. 4). Результати проведеної оцінки подано у таблиці.

Таблиця 1

Ширина забороненої зони (E_{gd}) при прямих дозволених переходахза різних температур (T) Table 1



5,5

5,0

1,6



Рис. 3. Спектральна залежність $(ahv)^2$ кристала TIInS₂:Zn²⁺ за різних температур.

Fig. 3. Spectral de	ependence $(\alpha h v)^2$
of the TlInS ₂ :Zn ²⁺	crystal at different
tremperat	ures.



2,0

hv, eB

Рис. 4. Логарифмічна спектральна

hv = 2,7 eB

2,4

 $\alpha_0 = 1200 \text{ cm}^{-1}$

the absorption coefficient $\ln(a)=f(hv)$ of the TIInS₂:Zn²⁺ crystal at different temperatures.

Як видно з табл. 1, легування призводить до зменшення значень прямої та непрямої ширини забороненої зони порівняно з нелегованим кристалом TlInS₂, яка становить 2,28–2,55 еВ [29]. Таке зменшення E_{gd} можна пояснити, враховуючи результати рентгеноструктурного аналізу, введення 2 мол. % ZnS в TlInS₂ приводить

до двох процесів: статичного заміщення атомів In атомами Zn і збільшення концентрації вакансій талію (V_{Tl}). Можна вважати, що ці процеси – домінуючі чинники у зміні ширини енергетичної щілини. Заразом у роботі [30] зазначено, що енергетична щілина зменшується від 2,333 до 2,255 еВ зі збільшенням товщини зразка від 27 до 66 мкм.

Коефіцієнт поглинання в області енергій нижче краю смуги виражений як експоненційна функція енергії фотона, що свідчить про участь хвостів щільності станів у формуванні власних оптичних переходів. Зміна $ln(\alpha)$ з енергією фотонів поблизу краю поглинання за різних температур зображена на рис. 4.

Лінійна залежність $ln(\alpha)$ спостерігалась в усіх досліджуваних температурах у діапазоні 100–300 см⁻¹, а всі екстраполяції призводять до кривих збіжності (рис. 4). Точка збіжності кривих відповідає ширині забороненої зони (E_{g0}) при T = 0 K. Отримане значення E_{g0} , розраховане зі спектральної залежності коефіцієнта поглинання, виміряного за різних температур, становить ~2,7 еВ, що добре узгоджується з даними [31].

Висновки

Дослідження фазових рівноваг виявили, що діаграма стану системи $TlInS_2$ –ZnS є квазібінарним перерізом евтектичного типу з обмеженою взаємною розчинністю вихідних компонентів у твердому стані квазітернарної системи Tl_2S –ZnS–In₂S₃.

З урахуванням фізико-хімічних особливостей вибрані оптимальні технологічні параметри та вирощений однорідний монокристал складу 98 мол.% TlInS₂ / 2 мол. % ZnS з області твердого розчину TlInS₂. З оптичних спектрів поглинання оцінено ширину забороненої зони у разі реалізації прямих дозволених переходів у температурному інтервалі 100–300 K для TlInS₂:Zn²⁺.

ЛІТЕРАТУРА

- Panich A. M. Electronic properties and phase transition in low-dimensional semiconductors // J. Phys. Condens. Matter. – 2008. – № 20. – P. 93202-1–293202-42. – doi: 10.1088/0953-8984/20/29/293202.
- Kashida S., Kobayashi Y. X-ray study of the incommensurate phase of TlInS₂, J. Phys. Condens. Matter. – 1999. – № 11. – P.1027-1035. – doi: 10.1088/0953-8984/11/4/010.
- 3. *Pliushch O. B., Sheleg A. U.* Polytypism and phase transitions in the crystals of TlInS₂ and TlGaSe₂ // Kristallografiya. 1999. Vol. 44, № 5. P. 873–877. (in Russian) doi: 10.1134/1.171106.
- 4. Borovoy N. A., Gololobov Y. P., Isayenko G. L., Stepanishchev N. B. Specifics of the phase transformations of the polytypes of the monoclinic modification of TllnS₂ // Neorgan. Mater. 2009. Vol. 45, № 1. P. 3–8. (in Russian)
- Alekperov O. Z., Najafov A. I. Polytypes of the monoclinic TlInS₂ // Neorgan. Mater. 2009. Vol. 45, № 1. – P. 9–14. (in Russian)
- 6. *Marahashli M., Yukes N. S.* Determination of trapping center parametrs of TlInGaS₄ layered crystals by thermally stimulated current measurements // J. Alloys Comp. 2006. Vol. 417. №. 1–2. C. 23. doi: 10.1016/j.jallcom.2005.09.024.
- Sardarova N. S., Barkhalov B. S., Nurullayev Y. G. et al. Electric properties of the crystals of various compositions of the solid solutions TlInS₂–TlInEuS₂ // Nauka, Technika i Obrasovaniye. – 2016. – № 11 (29). – P. 6–9. (in Russian)

- 8. *Sheleg A. U., Chumak V. A., Gurtovoy V. G. et al.* Crystallographic and magnetic characteristics of the solid solutions of the Tl(InS₂)_{1-x}(FeS₂)_x system // Izvestiya Akad. Nauk Belarusi, Series Phys.-Math. Sci. 2013. Vol. 4. P. 38–43. (in Russian)
- Henkel W., Hochheimer H. D., Carlone C. et al. High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides TlGaS₂, TlGaSe₂, TlInS₂ and TlInSe₂ // Phys. Rev. B 1982. Vol. 26, № 6. P. 3211–3221. doi: 10.1103/PhysRevB.26.3211.
- 10. *Hahn H., Wellman B.* Über ternare chalkogenide des Talliums mit gallium und indium // Naturwis. 1967. Vol. 54, № 2 P. 42.
- 11. Range K.-J., Engert G., Muller W. A., Weiss A. Hochdrucksynthese und Kristallstrukturen von TlInS₂-II und TlInS₂-III // Z. Naturforsch. B. 1974. Vol. 29. P. 181–185.
- Aliyev S. N., Najafov A. I., Alekperov O. Z. Obtaining and investigation of the hexagonal modification of TIInS₂ // Izv. Akad. Nauk USSR. Neorgan. Mater. – 1991. – Vol. 27. – P. 621– 622. (in Russian)
- 13. *Isaacs T. I.* Determination of the crystal symmetry of the polymorphs of thallium indium disulphide TIInS₂ // Z. Krist. 1975. Vol. 141, № 1–2. P. 104–108.
- Alekperov O. Z., Nadzhafov A. I. Polytypes of Monoclinic TIInS₂ // Inorg. Mater. 2009. Vol. 45. – № 1. – P. 7–12. – doi: 10.1134/S0020168509010026.
- Babanly M. B., Kuliyev A. A. Investigation of the Tl₂S–In₂S₃ system // Zhurn. Neorg. Khim. 1977. – Vol. 22, № 22. – P. 471–475. (in Russian)
- 16. Abrikosov N. K., Bankina V. F., Poretzkaya L. V. et al. Semiconductor Chalcogenides and Their Alloys, Nauka, Moscow, 1975. (in Russian)
- 17. Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Obtaining and Investigation of Inorganic Semiconductor, Vezha, Lutsk, 2005. (in Ukrainian)
- X-ray diffractometer DRON 4-13. User Manual. Burevestnik, Saint Petersburg, 1998. (in Russian)
- 19. Leica VMHT AUTO. Operating instructions. Leica Microsystems GmbH, Vienna, 2001.
- 20. Vilke K.-T. Crystal Growth. Nedra, Leningrad, 1977. (in Russian)
- 21. *Tairov Y. M., Tsvetkov V. F.* Technology of Semiconductor and Dielectric Materials. Vysshaya Shkola, Moscow, 1990. (in Russian)
- Akselrud L., Zavalij P. Yu., Grin' Yu. N. et al. CSD-Universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Mater. Sci. Forum. – 1993. – Vol. 133. – P. 335-338.
- 23. Ukhanov Y. C. Optical Properties of Semiconductors, Nauka, Moscow, 1977. (in Russian)
- 24. Pankove J. I. Optical Processes in Semiconductors. Prentice-Hall, New Jersey, 1971.
- 25. *Tauc J.* Optical Properties of Solids (ed. *F. Abeles*). North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1972. 277 p.
- El-Nahass M. M., Sallam M. M., Abd Al-Wahaba A. H. S. Optical and Photoelectric Properties of TlInS₂ Layered Single Crystals // Curr. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 9, № 2. – P. 311–316 – doi: 10.1016/j.cap.2008.02.011.
- Kerimova E., Mustafaeva S., Guseinova D. et al. The Influence of Hydrostatic Pressure on the Electrical Conductivity and Optical Properties of Chain-Layered TlInSe₂ and TlInSe₂–TlInS₂ Solid Solutions // Phys. Stat. Sol. (a). – 2000. – Vol. 179. – P. 199–203. – doi: 10.1002/1521-396X(200005)179:1<199::AID-PSSA199>3.0.CO;2-W.
- Gasanly N. M. Coexistence of Indirect and Direct Optical Transitions, Refractive Indices, and Oscillator Parameters in TIGaS₂, TIGaSe₂, and TIInS₂ Layered Single Crystals // J. Korean Phys. Soc. – 2010. – Vol. 57, № 1. – P. 164–168. – doi: 10.3938/jkps.57.164.
- Allakhverdiev K. R., Mammadov T. G., Suleymanov R. A., Gasanov N. Z. Deformation effects in electronic spectra of the layered semiconductors TIGaS₂, TIGaSe₂ and TIInS₂ // J. Phys.: Cond. Mat. –2003. – Vol. 15. – P. 1291–1298. – doi: 10.1088/0953-8984/15/8/313.

- Qasrawi A. F., Gasanly N. M. Optical properties of TIInS2 layered single crystals near the absorption edge // J. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 41. – P. 3569–3572. – doi: 10.1007/s10853-005-5618-0.
- Abay B., Guder H. S, Efeoglu H., Yogurtcu Y. K. Influence of temperature and phase transitions on the Urbach's tails of absorption spectra for TIInS₂ single crystals // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84(7). – P. 3872–3879. – doi: 10.1063/1.368566.

SUMMARY

Lyudmyla PISKACH¹, Ganna MACHNOVETS², Galyna MYRONCHUK²

THE TIInS2-ZnS SYSTEM AND THE PROPERTIES OF THE TIInS2:Zn²⁺ CRYSTAL

¹Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Eastern European National University, Voli Ave. 13, 43025 Lutsk, Ukraine

²Department of Solid State Physics and Information-Measuring Technologies, Lesya Ukrainka Eastern European National University, Voli Ave. 13, 43025 Lutsk, Ukraine e-mail: lvuda0760@ukr.net

Interactions of components in the TlInS₂–ZnS systems were investigated by physico-chemical analysis methods. The system is of the eutectic type with limited mutual solid solubility of the starting components: $L \Leftrightarrow \alpha' + \beta$ (α' and β are solid solution ranges of HT modification of TlInS₂ and LT modification of ZnS, respectively). The eutectic point coordinates are 90 mol.% TlInS₂ /10 mol.% ZnS and 997 K. The system features peritectoid processes of the phase transitions of TlInS₂ and ZnS according to the reactions $\alpha' + \beta \Leftrightarrow \alpha$ at 886 K; $\beta' \Leftrightarrow L + \beta$ at 1301 K. The solid solution range of TlInS₂ extends to 5 mol.% ZnS at 670 K, while the solid solubility based on ZnS is less than 2.5 mol.% TlInS₂.

A TIInS₂ single crystal doped with Zn was grown by the horizontal version og Bridgman-Stockbarger method with the starting composition 98 mol.% TIInS₂ and 2 mol.% ZnS. The structure of the grown crystal was determined by X-ray powder method: monoclinic symmetry, space group C2/c. Spectral distribution of the absorption coefficient in the 100–300 K range was investigated, and bandgap energy for direct permitted transitions was estimated.

The absorption coefficient in the energy region below the band edge is an exponential function of the photon energy which indicated the participation of the tails of the density of states in the formation of intrinsic optical transitions.

Doping leads to some decrease of both direct and indirect bandgap energy compared to the original TlInS₂ crystal (2.21–2.30 eV vs 2.28–2.55 eV). Such decrease of E_g may be explained by the mutually complementary processes upon the introduction of 2 mol.% ZnS to TlInS₂, namely statistical substitution of In atoms by Zn atoms, and the increase of the concentration of thallium vacancies (V_{Tl}). We consider these processes as the dominating factors in the bandgap energy variations.

Keywords: phase diagram, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, solid solutions, single crystal, doping, bandgap energy.

Стаття надійшла 24.07.2018. Після доопрацювання 21.08.2018. Прийнята до друку 28.09.2018. УДК 546.832.74

Ольга ЖАК

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА АРСЕНІДУ HfNiAs

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна e-mail: olha.zhak@lnu.edu.ua

Рентгеноструктурним методом полікристала вперше уточнено параметри атомів у кристалічній структурі тернарного арсеніду HfNiAs: просторова група Рпта, структурний тип TiNiSi, a = 0,64000(6) нм, b = 0,38050(3) нм, c = 0,73378(6) нм, $R_I = 0,0428$, $R_P = 0,0413$, $R_{wP} = 0,0554$.

Ключові слова: кристалічна структура, перехідний метал, гафній, нікель, арсенід.

Вступ

Діаграму фазових рівноваг потрійної системи Hf–Ni–As сьогодні не побудовано, натомість відомо про існування у цій системі чотирьох тернарних арсенідів: Hf₂Ni₃As₃ (структура типу Zr₂Ni₃P₃) [1], HfNi_{0,75}As₂ (структура типу HfCuSi₂) [2], HfNi₄As₂ (структура типу ZrFe₄Si₂) [3] та сполуки еквімолярного складу HfNiAs [4], якій приписано ромбічну структуру типу Co₂Si. Варто зазначити, що автори [4] рентгеноструктурним методом монокристала повністю вивчили кристалічну структуру тернарного арсеніду Гафнію та Кобальту HfCoAs, натомість для сполуки з Нікелем лише визначили сингонію та навели параметри елементарної комірки: просторова група *Pnma*, a = 0,6421(2) нм, b = 0,3760(2) нм, c = 0,7331(3) нм.

Оскільки координат атомів і коефіцієнтів заповнення правильних систем точок у структурі арсеніду HfNiAs раніше не уточнювали, то мета нашої праці – синтезувати цю сполуку та детально вивчити її кристалічну структуру за допомогою рентгенівських методів аналізу.

Матеріали та методика дослідження

Як вихідні матеріали використовували порошки гафнію, нікелю та сірого арсену (усі речовини з чистотою понад 0,9995 масової частки основного компонента). Для синтезу зразків порошки компонентів, узяті у стехіометричному співвідношенні, ретельно перемішували, пресували у сталевій пресформі під тиском 5 МПа. Наважку розраховували на 1 г. Для компенсації втрат арсену під час синтезу до шихти додавали його надлишок (приблизно 2 ат. %). Спресовані брикети запаювали у вакуумовані кварцові ампули та спікали у муфельній печі з автоматичним регулюванням температури за поступового (~200 град/добу) підвищення температури від кімнатної до 1070 К і витримували за цієї температури протягом 100– 150 год. Потім зразки повільно охолоджували разом із піччю, ампули розбивали, спечені брикети переплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному поді, який охолоджувався водою. Сплавлені зразки знову запаювали у вакуумовані ампули та гомогенізували за 1070 К протягом 1000–1200 год. Гомогенізовані зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Синтезовані зразки досліджували за допомогою порошкового дифрактометра ДРОН-3М (Си K_{α} -випромінювання, кроковий метод реєстрації дифракційної картини, $\theta/2\theta$ -сканування, інтервал кутів $15^{\circ} \le 2\theta \le 100^{\circ}$ із кроком 0,05 градуса 2 θ , час сканування в точці 15 с). Рентгенівський профільний, фазовий і структурний аналіз виконано за допомогою пакета програм WinCSD [5].

Результати дослідження та їхнє обговорення

За результатами рентгенофазового аналізу у зразку вихідного складу $Hf_{33,3}Ni_{33,3}As_{33,4}$, що виготовлено за методикою, описаною вище, як головну фазу виявлено раніше відомий тернарний арсенід еквімолярного складу HfNiAs, якому у праці [4] приписано ромбічну структуру типу Co₂Si. Оскільки отримана нами дифрактограма практично не містила відбить інших фаз (виявлено лише слідові кількості бінарного інтерметаліду Hf₂Ni), то ми провели повне уточнення параметрів атомів у структурі фази HfNiAs повнопрофільним методом Рітвельда [6] за дифрактограмою порошку.

Усі обчислення виконано за допомогою комплексу програм для структурного аналізу WinCSD [5]. Умови дослідження кристалічної структури сполуки HfNiAs, уточнені параметри елементарної комірки, інші кристалографічні характеристики та кінцеві величини факторів розбіжності наведено у табл. 1. Як вихідну модель використали розподіл атомів компонентів, як наведено у праці [4] для фази HfCoAs. Уточнені значення координат і параметрів теплового зміщення атомів в ізотропному наближенні у структурі арсеніду HfNiAs наведено в табл. 2, а експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми сполуки HfNiAs – на рис. 1. Простежується добре узгодження між теоретично розрахованою дифрактограмою сполуки HfNiAs та експериментально отриманою для зразка вихідного складу Hf_{33.3}Ni_{33.3}As_{33.4}.

Отримані нами результати засвідчують належність кристалічної структури арсеніду HfNiAs до структурного типу TiNiSi [7, 8] з цілком упорядкованим розташуванням атомів Гафнію, Нікелю й Арсену в кристалографічних позиціях 4с просторової групи *Pnma*.

Міжатомні відстані у структурі арсеніду HfNiAs (табл. 3) добре узгоджуються з відповідними сумами атомних радіусів чистих компонентів ($r_{\rm Hf} = 0,1564$ нм, $r_{\rm Ni} = 0,1246$ нм, $r_{\rm As} = 0,121$ нм [9]). Найкоротші відстані, які простежуються між атомами обох металів та Арсену, практично збігаються з сумами радіусів компонентів, а їхнє скорочення не перевищує 2,5 % від суми радіусів, що засвідчує переважання металевого типу зв'язку у цій сполуці.

Проекцію кристалічної структури сполуки HfNiAs на площину XZ і координаційні поліедри атомів зображено на рис. 2, а. Найбільші за розміром атоми Гафнію містяться у центрах деформованих пентагональних призм, утворених усіма типами атомів, з п'ятьма додатковими атомами навпроти бічних граней призм, відповідно, їхні координаційні числа (КЧ) дорівнюють 15. Атоми Нікелю і Арсену мають менші КЧ, які дорівнюють, відповідно, 12 та 10. Поліедри атомів Ni – це ромбічні призми з додатковими атомами навпроти усіх бічних граней, утворені усіма типами атомів, водночас атоми As розміщені в центрах тригональних призм, утворених тільки атомами металів, з трьома додатковими атомами навпроти бічних граней. Саме такий тип координації притаманний атомам Арсену та його електронного аналога Фосфору у більшості бінарних і тернарних сполук з атомами перехідних і рідкісноземельних металів [10].

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики й умови уточнення структури арсеніду HfNiAs

Table 1

Zupermennen demins und ergeminogrupme umm			
Структурний тип	TiNiSi		
Просторова група, кількість формульних одиниць	$Pnma \mathbf{Z} = 4$		
Параметри комірки: а, нм	0,64000(6)		
<i>b</i> , нм	0,38050(3)		
С, НМ	0,73378(6)		
Об'єм елементарної комірки, V, нм ³	0,17869(5)		
Обчислена густина, г/см ³	11,601(3)		
Абсорбційний коефіцієнт, см ⁻¹	1386,82		
Дифрактометр	ДРОН-3М		
Випромінювання і довжина хвилі, нм	Cu <i>K</i> α, 0,154185		
Спосіб уточнення	Повнопрофільний		
Кількість атомів в комірці / атомних позицій	12/3		
Кількість відбить / параметрів для уточнення	91 / 10		
$2\theta_{\text{max}} i (\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	93,00 0,470		
Кінцеві <i>R</i> -фактори: <i>R</i> _I	0,0428		
$R_{ m P}$	0,0413		
R n	0.0554		





Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми сполуки HfNiAs.



Таблиця 2

Координати та параметри теплового зміщення атомів у структурі арсеніду HfNiAs

Table 2

At	Atomic positional and isotropic displacement parameters for the HfNiAs structure						
Атоми	Позиція	x/a	y/b	z/c	$B_{i30} \times 10^2$, HM ²		
4Hf	4c	0,0273(5)	1/4	0,6875(4)	0,82(8)		
4Ni	4c	0,1433(11)	1/4	0,0688(9)	0,9(2)		
4As	4c	0,2685(13)	1/4	0,3844(12)	1,2(2)		

Таблиця З

Міжатомні відстані (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі арсеніду HfNiAs Table 3

Interatomic distances (δ) and coordination numbers (CNs) of	atoms in	the structure	of HfNiAs
--	----------	---------------	-----------

Атоми	δ, нм	КЧ	Атоми	δ, нм	КЧ
Hf – 1As	0,2707(7)	15	Ni – 2As	0,2402(7)	12
- 2As	0,2723(5)		- 1As	0,2423(11)	
- 2As	0,2735(5)		- 1As	0,2450(11)	
- 2Ni	0,2830(7)		- 2Ni	0,2829(9)	
- 1Ni	0,2895(9)		– 2Hf	0,2830(7)	
- 2Ni	0,2970(7)		– 1Hf	0,2895(9)	
- 1Ni	0,3095(5)		– 2Hf	0,2970(7)	
– 2Hf	0,3329(4)		– 1Hf	0,3095(9)	
– 2Hf	0,3363(4)		As –2Ni	0,2402(7)	9
			- 1Ni	0,2423(11)	
			— 1Ni	0,2450(11)	
			– 1Hf	0,2707(7)	
			– 2Hf	0,2723(5)	
			– 2Hf	0,2735(5)	

Зауважимо, що в базі даних неорганічних матеріалів [11] арсеніду HfNiAs приписано структурний тип HoNiGa, який є одним із варіантів типу TiNiSi і відрізняється від нього протилежним до отриманого у нашому дослідженні розташуванням атомів Нікелю і Арсену у позиціях 4c просторової групи Pnma: 4Hf в 4c x ¹/₄ z (x = 0,023, z = 0,695); 4As в 4c (x = 0,190, z = 0,073); 4Ni в 4c (x = 0,298, z = 0,411). У цьому разі також змінюється тип координації атомів меншого розміру, тобто в центрах тригональних призм мали би міститися атоми Нікелю, а не Арсену, що суперечить літературним даним про його головно тригональнопризматичну координацію.

27



Рис. 2. Проекція структури HfNiAs на площину *XZ* і координаційні поліедри атомів (*a*) та спосіб укладання тригональних призм у структурі (*δ*).

Fig 2. Projection of the HfNiAs structure onto XZ-plane and coordination polyhedra of the atoms (*a*), and mode of trigonal prisms packing in the structure (*b*).

Під час уточнення кристалічної структури сполуки HfNiAs з використанням такої моделі розташування атомів Ni i As для коефіцієнтів заповнення кристалографічних позицій (G) цими атомами отримано такі значення: G(Ni) = 1,21(2), G(As) = 0,83(2), що дало підстави змінити розташування атомів Нікелю й Арсену так, як наведено вище у табл. 2. Такий спосіб розташування атомів у структурі HfNiAs цілком збігається з отриманим раніше розподілом атомів у структурі тернарного арсеніду Кобальту та Гафнію HfCoAs, яку вивчено методом монокристала у [4].

Зазначимо, що в усіх споріднених потрійних системах Ti–Ni–As, Zr–Ni–As та Hf–Ni–As відомі арсеніди еквімолярного складу з ромбічною структурою типу TiNiSi, причому повне дослідження кристалічної структури сполуки HfNiAs у нашому дослідженні виконано вперше.

Структура типу TiNiSi є надструктурою до бінарного типу Co₂Si (правильніше до типу анти-PbCl₂) [12], яка утворюється внаслідок упорядкованого розташування усіх типів атомів у трьох різних позиціях 4c просторової групи *Pnma*. Варто зазначити, що структурні типи TiNiSi та анти-PbCl₂ належать до класу структур з тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру (клас 10) за класифікацією П. І. Крип'якевича [12], натомість структурний тип Co₂Si характеризується дещо іншими параметрами комірки, співвідношенням параметрів і співвідношенням атомних радіусів компонентів, і, у підсумку, іншою координацією атомів, відповідно, він належить до класу з тригонально-біпірамідальною координацією атомів найменшого розміру (клас 12).

У структурі арсеніду HfNiAs, як і у структурах інших представників типу TiNiSi, тригональні призми, центровані атомами *p*-елемента, зокрема, As, сполучаються між собою ребрами у нескінченні гофровані стіни, зміщені одна щодо одної на половину висоти періоду b, які у плоскій проекції мають вигляд стрічок із трикутників (рис. 2, δ).

Варто також зазначити, що у структурному типі TiNiSi кристалізується велика кількість тернарних фосфідів двох перехідних металів MMP, причому багатьом фосфідам цього структурного типу притаманні значні області гомогенності [11, 13]. Натомість у споріднених системах Ln–Ni–As, де Ln – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи, сполуки еквімолярного складу зазвичай кристалізуються у гексагональній структурі типу YbPtP [11, 13], причому арсенід LuNiAs виявлено зовсім недавно [14], фаза з такою структурою сьогодні невідома лише у системі Yb–Ni–As.

Висновок

Рентгеноструктурним методом полікристала уточнено параметри атомів у структурі тернарного арсеніду еквімолярного складу HfNiAs: просторова група *Pnma*, структурний тип TiNiSi, параметри комірки a = 0,64000(6) нм, b = 0,38050(3) нм, c = 0,73378(6) нм, $R_{\rm I} = 0,0428$, $R_{\rm P} = 0,0413$, $R_{\rm wP} = 0,0554$. Уточнені величини параметрів елементарної комірки дослідженої сполуки добре узгоджуються з літературними даними, структура арсеніду HfNiAs характеризується упорядкованим розташування усіх типів атомів у кристалографічних позиціях.

ЛІТЕРАТУРА

- El Ghadraoui E. H., Guerin R., Pivan J. Y., Padiou J., Sergent M. Preparation, structure, and properties of new ternary arsenides and phosphides: Ni₃Zr₂P₃, Ni₃Zr₂As₃, Ni₃Hf₂P₃, and Ni₃Hf₂As₃ // J. Less-Common Met. – 1985. – Vol. 105. – P. 187–196. (https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90406-0).
- 2. Pivan J. Y., Guerin R., El Ghadraoui E. H. New ternary pnictides $MNi_{0.75}X_2$ ($M \equiv Zr$, Hf) with a defective CaBe₂Ge₂-type structure-structure and properties // J. Less-Common Met. 1988. Vol. 136. P. 303–312 (https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90434-1).
- Pivan J. Y., Guerin R., El Ghadraoui E. H., Rafiq M. Tetrahedral Ni₄ clusters in a marcasite-type host structure: The preparation and crystal structure of MNi₄X₂ compounds (X = P, As; M = Zr, Hf, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) // J. Less-Common Met. 1989. Vol. 153. P. 285–292 (https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90123-9).
- Kleinke H., Franzen H.F. Crystal Structures, Bonding and Electronic Structures of MM'As, a Series of New Ternary Arsenides (M = Zr, Hf; M'= Fe, Co, Ni) // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1998. – Vol. 624. – P. 51–56.
- (https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199801)624:1<51::AID-ZAAC51>3.0.CO;2-Q).
 5. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: Software Package for Crystallographic Calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803–805. (https://doi.org/10.1107/S1600576714001058).
- Masciocchi N. The contribution of powder diffraction methods to structural crystallography: Rietveld and ab-initio techniques // The Rigaku J. – 1997. – Vol. 14. – N. 2. – P. 9–16. (http://www.rigaku.com/downloads/journal/Vol14.2.1997/rietveld.pdf)
- Parthé E., Gelato L., Chabot B. et al. TYPIX. Standardized data and crystal chemical characterization of inorganic structure types. – Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. – Vol. 1– 4. – 1596 p.
- Pöttgen R., Hoffmann R.-D. AlB₂ related intermetallic compounds a comprehensive view based on group-subgroup relations // Z. Kristallogr. – 2001. – Vol. 216 – P. 127–145. (https://doi.org/10.1524/zkri.216.3.127.20327).

- 9. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin: Walter de Gruyter, 1995. P. 1838–1841.
- 10. *Kuz'ma Yu.B., Chykhrij S.I.* Phosphides // in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 1996. Vol. 23. P. 285–434.
- Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM). Version 1.0, Release 2007/8. – AMS International[®], Material Park, Ohio, USA.
- 12. *Kripiakevich P. I.* Structure Types of the Intermetallic Compounds. Moscow: Nauka, 1977. 288 p. (in Russian).
- 13. *Villars P.* Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases. ASM International, Materials Park (OH 44073), 1997. Vol. 1–2. 2886 p.
- 14. Zhak O., Pshoniak M. Crystal structure of the new arsenide LuNiAs // Visnyk Lviv. Univ. Series Chem. 2017. Is. 58. Pt. 1. P. 102–107.

SUMMARY

Olga ZHAK

CRYSTAL STRUCTURE OF THE ARSENIDE HfNiAs

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: olha.zhak@lnu.edu.ua

Crystal structure of the earlier known ternary arsenide with equimolar composition HfNiAs was refined by X-ray powder diffraction method and atomic positional parameters were determined: space group *Pnma*, TiNiSi-type structure, lattice parameters a = 0.64000(6) nm, b = 0.38050(3) nm, c = 0.73378(6) nm, residual values are $R_I = 0.0428$, $R_P = 0.0413$, $R_{wP} = 0.0554$.

Starting materials for the samples preparation were powders of hafnium, nickel, and grey arsenic, all with the stated purity not less than 99.95 mass %. Mixtures of the constituents in the stoichiometric ratio were pressed into pellets. The pellets were placed within evacuated fused silica tubes which were slowly heated to 1070 K (200 K per day), kept at this temperature over 100 h, and then cooled to room temperature by shutting off the furnace. The sintered samples were melted in arc furnace, then sealed again in evacuated silica tubes, annealed at 1070 K during 1000–1200 h, and quenched in cold water without breaking the tubes. All samples have been studied by X-ray phase and structural analysis using DRON-3M diffractometer (Cu $K\alpha$ -radiation). For all calculations the WinCSD software has been used.

Crystal structure of the ternary arsenide HfNiAs was found to be isotypic with the TiNiSi type, fully ordered ternary derivative of the orthorhombic Co_2Si (or anti-PbCl₂) binary structure. In the structure of the HfNiAs compound all atoms are ordered in the three Wyckoff sites 4c (x ¹/₄ z) of the space group *Pnma*. Arsenic atoms have trigonal-prismatic coordination in the HfNiAs structure. It should be mentioned, that trigonal prisms formed by only atoms of metals are the most common type of coordination of arsenic and phosphorus atoms in the crystal structures of the intermetallic compounds.

Interatomic distances in the structure of the arsenide HfNiAs are nearly the same as the respective sum of the atomic radii of the pure components. Distances reducing being observed between atoms of metals and arsenic $d_{\text{Ni-AS}} = 0.2402(7)$ nm, and $d_{\text{Hf-AS}} = 0.2707(7)$ nm are less than 2.5 % of the respective sum of the atomic radii values, so can indicate predominantly metallic type of bonding between metals and arsenic atoms. Peculiarities of the HfNiAs structure and TiNiSi type structure as derivative of the Co₂Si-type have been discussed.

Keywords: crystal structure, transition metal, hafnium, nickel, arsenide.

Стаття надійшла: 21.07.2018 Після доопрацювання: 22.08.2018 Прийнята до друку: 28.09.2018

30

УДК 542.9:544.01

James T. A. JONES¹, Paul V. WIPER¹ and Yaroslav Z. KHIMYAK^{1,2}

INCORPORATION OF ALUMINIUM INTO -CH₂CH₂-/-CH=CH-PMOS

¹University of Liverpool Liverpool, L69 7ZD, United Kingdom

²University of East Anglia Norwich Research Park, Norwich NR4 7TJ e-mail: Y.Khimyak@uea.ac.uk

A series of multi-component aluminium containing $-CH_2CH_2-/-CH=CH$ – periodic mesoporous organosilica (PMO) has been prepared via cationic templating. The influence of pre-hydrolysis on the distribution of the organic and inorganic moieties has been investigated using a variety of complementary solid-state NMR techniques.

Keywords: aluminium, mesoporous organosilica.

Introduction

Materials combining a uniform mix of organic functionalities imbedded covalently in the pore walls of an inorganic matrix are referred to as periodic mesoporous organosilicas (PMOs). Their discovery in 1999 exploited methods used previously for MCM/SBA synthesis [1, 2]. However the precursor, being a bridged organosilsequioxane ((R'O)₃–Si–R–Si(OR')₃)) where R = Me/Et/Ar etc. ensured direct inclusion of covalent Si–C bonds via hydrolysis and condensation using a suitable acid/base catalyst [3, 4]. In comparison with their inorganic counterparts, PMOs possess several advantages: replacing hydrophilic Si–OH with Si–R groups increases the hydrophobicity, mechanical strength and hydrothermal stability [5, 6]. Si–O–Si and pendant Si–OR groups are easily hydrolysed, whereas Si–C (sp3) bonds are much more resistant, resulting in greater stability. High loadings of organic content are possible with insignificant pore blocking, which can be further utilised to anchor or graft various functional groups [7, 8].

Heteroatoms have been incorporated into purely inorganic mesostructured materials for tailoring of their catalytic properties. However, only few examples have been reported for PMOs. Typically, heteroatom functionalisation can be achieved *via* isomorphous substitution of silicon atoms for an appropriate metal atom [9]. To date, heteroatoms such as, Aluminium, Titanium, Vanadium and Chromium have been introduced into mono-functional PMOs. Aluminium/ethane synthesised PMOs were independently reported by Hughes and Guo *et al.* [10, 11] by a direct synthetic method with the use of cationic surfactants under basic conditions (S⁺I) [12]. The incorporation of aluminium into organosilica frameworks yielded bridging hydroxyls (\equiv Si–OH–Al \equiv)

which was confirmed using pyridine adsorption and subsequent FTIR measurements. These materials are promising as acid catalysts with the opportunity for greater control of hydrophilic/hydrophobic properties. They may also subsequently replace Al-MCM-41 to be employed as an acid catalyst for the alkylation of hydrocarbons. Cho [13] and Inagaki [14] et al. reported the use of titanium/ethane PMOs for photocatalytic reactions. Shylesh et al. [15] demonstrated the successful synthesis of chromium containing PMOs via direct co-condensation of BTSE and TEOS with chromium nitrate. The catalytic activity of converting cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol, (both are intermediates in producing adipic acid (Nylon-6,6) and caprolactam (Nyclon-6)) over Cr–PMOs in the presence of H_2O_2 was tested. Successful conversions of up to 33 and 62 % for cyclohexanone and cyclohexanol respectively were reported, indicating an effective oxidation catalyst. Shylesh et al. [16] also reported the first vanadium containing PMOs as a potential catalyst in epoxidation reactions of styrene. V-PMOs exhibited higher catalytic activity to their V-MCM counterparts. However, none of the mentioned publications provided any information on the location of heteroatoms in the framework. The distribution of the active sites has a pronounced effect on overall catalytic activity of porous solids.

Solid-state NMR is a non-destructive spectroscopic tool that is used to characterise amorphous materials on the molecular level [17–19]. Typically, 1D NMR techniques such as ¹H MAS, ¹H-²⁹Si, ¹³C cross-polarisation under magic-angle spinning (CP-MAS) are used to confirm the incorporation of organic groups and retention of Si–C bonds [20]. CP kinetics and two-dimensional (2D) NMR experiments provide information on molecular dynamics, mobilities and spatial proximities of different components of the framewrok [21]. We reported the synthesis of well-ordered –CH₂–CH₂–/–CH=CH– PMOs with controlled heterogeneous domains using a novel pre-hydrolysis step [22]. Herein we present the synthesis of aluminium containing –CH₂CH₂/–CH=CH–PMOs using cationic templating under basic conditions. ¹H-²⁹Si, ¹H-²⁷Al heteronuclear correlation (HECTOR) and ¹H-²⁹Si CP kinetics experiments were used to probe the influence of a joint or separate pre-hydrolysis step during synthesis on the distribution of organic functionalities and aluminium in the porous framework. The ability to design such complex solids could have particular use in chromatographic, catalytic and controlled release applications.

Experimental details

Synthesis. All starting materials were used as received without further purification: organosilane precursors, 1,2-bis(triethoxysilyl)ethylene (BTSEY 80% trans isomer, 95%, Gelest), 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane (BTSE, 99%, Aldrich), Octadecyltrimethyl-ammonium Bromide (ODTABr, 98%, Aldrich), Aluminium isopropoxide (Ali(OC₃H₇)₃, 98%, Aldrich), sodium chloride (NaCl), sodium hydroxide (NaOH, 98%) all from Aldrich.

In a typical synthesis Octadecyltrimethyl ammonium Bromide (0.633 g) was dissolved in DDI water (11.36 ml) and 1M NaOH (6.71 ml) at 40 °C. When the solution became homogenous a mixture of BTSE (0.526 ml), BTSEY (0.524 ml), Aluminium isopropoxide (0.058 g) and ethanol (1.2 ml) were added and stirred at 40°C for 24 hours. The resulting white suspension was placed in the oven at 95°C for 4 days. The solid products were recovered by vacuum filtration after cooling to ambient temperature. The final product was washed sequentially with deionised water and ethanol, and dried at ca. 70 °C. The final molar composition of synthesis mixture was 0.5 BTSE: 0.5 BTSEY:

0.56 ODTABr: 347.6 H₂O: 2 NaOH: 0.1 Al_{ISO}. The template was removed by solvent extraction. Typically, *ca.* 0.5 g of as-synthesised solid was added to 50 ml of 18.8×10^{-3} M HCl/EtOH and stirred for 4 hours at 50°C [11]. The resulting white product was cooled to room temperature, vacuum filtered and dried at 100°C. The process was repeated three times to ensure efficient template removal. Bi-functional –CH₂CH₂–/–CH=CH–PMOs were synthesised using the same procedure with the omission of the Al source and the template extraction procedure used a 1M HCl/EtOH solution as described above.

The organosilane and aluminium precursor pre-hydrolysis was also used to test the distribution of aluminium within the mesoporous framework. The Si/NaOH ratio was 14.1 along with the Si/EtOH = 0.18 (Table 1). Joint pre-hydrolysis involved combining all 3 precursors (BTSE, BTSEY and Al($^{1}OC_{7}H_{5}$)₃) in a solution of EtOH/NaOH and stirring at room temperature for 30 or 60 minutes prior to the addition to the solution of the template. The separate pre-hydrolysis conditions involved combining the aluminium precursor with either BTSE or BTSEY in one vial and the pristine silicon precursor in another. After 30 or 60 minutes both reaction mixtures are stirred into the template solution. The final molar gel composition was kept constant irrespectively of pre-hydrolysis conditions. Two reference PMOs prepared without pre-hydrolysis are labelled as follows; Al–CH₂CH₂–/–CH=CH–PMO corresponding to a tri-functional PMO with Si/Al = 5 and CH₂CH₂–/–CH=CH–PMO corresponding to a bifunctional PMO synthesized in the absence of aluminium.

Table 1

Summary of pre-hydrolysis conditions and their corresponding sample names						
Sample ^a	Si/Al ratio	Pre-hydrolysis time / (min)				
J-PMO-5-30	5	30				
J-PMO-5-60	5	60				
S-PMO-5-30-EAl	5	30				
S-PMO-5-60-EAl	5	60				
S-PMO-5-30-YAl	5	30				
S-PMO-5-60-YAI 5 60						
^a E and Y denote -CH2CH2- and -CHCH- precursor pre-hydrolysed with Al.						

Characterisation

Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were measured using a Panalytical X-pert pro diffractometer with Co- $K_{\alpha 1}$ radiation with a wavelength $\lambda = 1.789$ Å. Patterns were recorded in Bragg-Brentano geometry and measured in the $1.2 - 8^{\circ} 2\theta$ range, using a flat sample holder.

Nitrogen adsorption-desorption isotherms were measured on a Micromeritics ASAP2420 system at -196 °C. The samples were dried and evacuated for 5 hours at 120 °C before analysis. The specific surface area was calculated using BET method using linear plot over a range of $p/p_o = 0.06-0.20$. The pore size distribution was calculated using the adsorption branch of the isotherm using Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method. Pore volume was calculated from the amount of adsorbed nitrogen at $p/p_o = 0.99$. Micropore volume and surface areas were obtained from the t-plot method using Harkins-Jura reference isotherm (t = $(13.99/(0.034 - \log p/p_s))^{1/2}$).

Solid-state NMR experiments were conducted at 9.4 T using a Bruker DSX400 spectrometer operating at 79.49, 100.61, 104.26 and 400.13 MHz for ²⁹Si, ¹³C, ²⁷Al and ¹H respectively. ²⁹Si, ¹³C and ¹H chemical shifts are quoted in ppm from external TMS.

 ^{27}Al chemical shifts are quoted in ppm from 1M $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Samples were spun in zirconia rotors driven by N₂ gas using either a 4 mm $^1\text{H}/X/\text{Y}$ or 2.5 mm $^1\text{H}/^{19}\text{F/X}$ commercial probeheads.

¹H-¹³C CP/MAS NMR spectra were acquired at an MAS rate of 8.0 kHz. A ¹H $\pi/2$ pulse length was 3.0 µs and the recycle delay was 8.0 s. The CP contact time was 1.0 ms with the Hartman–Hahn matching condition set using Hexamethylbenzene (HMB). ¹H-¹³C CP/MAS kinetics spectra were acquired using contact times in the range of 0.01 to 16.0 ms.

 ${}^{1}\text{H}{}^{-29}\text{Si}$ CP/MAS NMR spectra were acquired at an MAS rate of 4.0 kHz. A ${}^{1}\text{H} \pi/2$ pulse length of 3.1 µs and the recycle delay of 10 s was used during acquisition. The CP contact time was 6.0 ms with the Hartmann–Hahn matching condition set using kaolinite. The ${}^{1}\text{H}{}^{-29}\text{Si}$ CP kinetics measurements used contact times ranging from 0.05 to 16.0 ms.

²⁷Al MAS NMR spectra were acquired using a ²⁷Al $\pi/10$ pulse length of 0.4 µs at a MAS rate of 10.0 kHz and a recycle delay of 1.0 s. All ²⁷Al MAS NMR spectra were acquired using the same 2048 scans to obtain quantitative information for different samples.

 1 H- 27 Al CP/MAS NMR spectra were acquired at an MAS rate of 10 kHz. The 1 H $\pi/2$ pulse length was 2.8 µs and the recycle delay was 5.0 s. The CP contact time was 2.0 ms with the Hartman-Hahn matching condition set using gibbsite.

2D ¹H-²⁹Si Heteronuclear correlation (HETCOR) MAS NMR spectra were acquired at an MAS rate of 10 kHz. The 2D HETCOR experiments used Frequency-Switched Lee-Goldburg (FSLG) homonuclear decoupling with ¹H *rf* field of ca. 80.6 kHz in t_1 and ramp-amplitude ¹H-²⁹Si cross-polarization with a contact time of 2.0 ms. TPPM decoupling was used during acquisition at a decoupling strength of *ca*. 80.6 kHz. The sample volume was restricted to the middle of the rotor to improve the *rf* homogeneity. States-TPPI was employed for phase sensitive detection [23, 24]. The recycle delay was set at 2.0 s. 256 increments were recorded in t_1 to cover the full ¹H spectral width of 23048 Hz corresponding to a dwell time of 43.4 µs. 600 scans acquired in t_2 per increment.

 $2D \ ^{1}H^{-27}A1$ HETCOR MAS NMR spectra were acquired at an MAS rate of 10 kHz. The FSLG homonuclear decoupling with a $^{1}H \ rf$ field of approximately 80.6 kHz in t_{1} and ramp amplitude $^{1}H^{-27}A1$ CP with a contact time of 2.0 ms were used. TPPM decoupling was applied during acquisition at a decoupling strength of *ca.* 80.6 kHz. The sample volume was restricted to the middle of the rotor to improve the rf homogeneity. States-TPPI was employed for phase sensitive detection. The recycle delay was set at 1.5 s. 256 increments were recorded in t_{1} to cover the full ^{1}H spectral width of 23048 Hz corresponding to a dwell time of 43.4 µs. 800 scans acquired in t_{2} per increment.

Results and Discussion

Mesoscopic ordering of Al-PMOs

PXRD patterns of the template extracted reference PMOs (Fig. 1) confirm the presence of a 2D hexagonal mesostructure with d_{100} spacings of 49.0 Å for $-CH_2CH_2-/$ -CH=CH–PMO and 42.7 Å for Al/–CH₂CH₂–/–CH=CH–PMO. The reduction of the unit cell upon incorporation of aluminium is coupled with improved mesoscopic ordering, indicated by more intense (110) and (200) reflections compared to the Al-free PMO. A possible rationale for this observation lies in the generation of negatively

charged framework by isomorphous substitution of Si⁴⁺ for Al³⁺, balanced by either an acidic proton or counter cation. As these PMOs are synthesised via the S⁺T pathway (S⁺ represents the cationic surfactant head group and Γ the negatively charged silicate species), the self-assembly relies on the electrostatic interaction between S⁺ and Γ . The generation of negative framework sites for aluminium-containing PMOs would, therefore, induce a greater template/framework electrostatic interaction. A steady increase in mesoscopic ordering in a series Si/Al = 20, 10 and 5 corroborates this hypothesis and is in agreement with reported Al–/–CH₂CH₂–PMOs. The powder XRD patterns of the template-extracted pre-hydrolysed PMOs (Fig. 2) all display d₁₀₀ spacings of *ca.* 44 Å, similar to the standard Al–CH₂CH₂–/–CH=CH–PMO. The degree of mesoscopic ordering is reduced in all the pre-hydrolysed samples (with the exception of J-PMO-5-30 and S-PMO-5-30 (–CH=CH– + Al) which show patterns similar to the standard Al/–CH₂CH₂–/–CH=CH₂CH₂–/–CH=CH–PMO).



Fig. 1. PXRD patterns of the reference PMOs after template extraction.

The pre-hydrolysis of Al(O^IC₃H₇)₃ and alkyl silicon alkoxides in H₂O/OH- media would lead to negatively charged clusters. Such clusters would also be bulky and might cause electrostatic repulsion between one another. This will reduce the efficiency of co-assembly with the template micelles and, hence, could lead to a reduction in mesoscopic ordering, confirmed by PXRD. However, the high degree of mesoscopic ordering seen for J-PMO-5-30 and S-PMO-5-30-Y/Al suggests that pre-hydrolysis and the formation of SBUs before addition to the template are not the only factor to consider. Other parameters such as, the efficiency of aluminium incorporation and $-CH_2CH_2-/-CH=CH$ -ratio do not show any coherent correlation (albeit based on limited number of tried Al/-CH₂-CH₂-/CH=CH- ratios and experimental protocols) between mesoscopic ordering and Al content or increasing CH₂CH₂-/-CH=CH- ratios. Under alkaline conditions, the hydrolysis of metal alkoxides produces strong nucleophiles via the deprotonation of hydroxyl groups. Rapid co-condensation occurs forming T-O-T-O-T (T = Si/Al) SBUs.

The formation of ordered composites relies on the ability for these SBUs to assemble around template aggregates. Smaller, more reactive SBUs are likely to undergo a more efficient assembly with template compared to larger units. In pre-hydrolysised systems, a low base content (Si/NaOH = 14.1) favours the formation of highly ordered PMOs compared to solids obtained using a high base content (Si/NaOH = 2.6) which gave disordered products. However, this appears to be a specific feature for the Al–/ $-CH_2CH_2-/-CH=CH-PMOs$ as $-CH_2CH_2-/-CH=CH-^{22}$ and $CH_2CH_2-/-C_6H_4-PMOs^{25}$ still formed ordered arrays under these conditions.



Fig. 2. PXRD patterns of the pre-hydrolysed Al containing –CH₂CH₂–/–CH=CH–PMOs after template extraction.

N2 adsorption-desorption isotherms were used to monitor the effects of incorporation of aluminium and pre-hydrolysis on the textural properties of the resulting PMOs. Both the reference PMOs display type IV isotherms confirming their mesoporous structure (Fig. 2, left). A broad capillary condensation step is observed in the region of $p/p_a = 0.4$ to 0.6 for both samples. Upon desorption a change in hysteresis from a Type H1 to H3 coupled with a second maximum in the PSD plot at ca. 128 Å, suggest the presence of inter-particle porosity, is observed upon Al incorporation. The N2 adsorption-desorption isotherms of the pre-hydrolysed PMOs (Fig. 3 middle and right) also show type IV isotherms but the capillary condensation step is less well defined indicating a less uniform porous structure. The isotherm of S-PMO-5-60-Y/Al resembles a type II isotherm confirmed by the absence of a capillary condensation step in the region of $p/p_0 = 0.2-0.6$. The decrease in mesoscopic ordering with increasing pre-hydrolysis time (Fig. 2) suggests that formation of Al-PMOs is hampered once pre-hydrolysis time exceeds 60 minutes. These reductions are at their greatest after 60 minutes of prehydrolysis under separate conditions (for example, for S-PMO-5-60-Y/Al SBET = 181 m²g⁻¹). The increased amounts of residual template in the extracted Al-PMOs (confirmed by ¹H-¹³C CP/MAS NMR, Fig. S3) compared with the Al-free PMO would cause such reductions in porosity. The reduced pore diameters may also be accounted for by the incorporation of more template into the as-synthesised Al-PMOs (confirmed by ¹H-¹³C CP/MAS kinetics).


Fig. 3. N₂ sorption/ desorption isotherms (Top) and Pore size distribution plots (Bottom) recorded at 77 K for all PMOs.

Local structure of Al/-CH=CH-/CH2-CH2-PMO

Composition of reference PMOs

A typical 1 H- 13 C CP/MAS NMR spectrum for as-synthesised PMO (Fig. 4, top) shows several resonances between 23.5 to 67.3 ppm attributed to the template (a full assignment is given in the figure). The aliphatic chain's end methyl group is rarely observed in CP spectra recorded using short contact times due to its high mobility. The broad peaks at ca. 5 and 146 ppm correspond to $-CH_2-CH_2-$ and -CH=CH-functionalities respectively and confirm their incorporation into both mesostructures. The spectrum of the Al-CH₂CH₂-/-CH=CH–PMO shows evidence of small amount of template species even after three extractions, although the corresponding relative intensities are reduced. Despite this the material is still mesoporous and further extraction procedures would lead to complete dealumination and collapse of the framework.

The application of ¹H-¹³C CP/MAS kinetics (Fig. 5) to the as-synthesised standard PMOs confirmed a higher content of the template for the aluminium containing analogue. Integration of the spectra recorded at 2 ms revealed the template content to be 3 times higher for the Al-/-CH₂CH₂-/-CH=CH–PMO compared to the -CH₂CH₂-/-CH=CH–PMO. Integration of the ¹H-¹³C CP/MAS spectra of the Al-/-CH₂CH₂-/-CH=CH–PMO after three acid extractions showed a template content of 8.6 % with respect to the as-synthesised product. No evidence of template was seen in the Al-free PMO.

¹H-²⁹Si CP/MAS NMR spectrum of the $-CH_2CH_2-/-CH=CH-PMO$ (Fig. 5, bottom) shows three intense resonances at ca. -56, -64 and -81 ppm corresponding to $-CH_2-CH_2-Si$ $T^{2/3}$ sites $(-CH_2-CH_2-Si(OSi)_2(OH)$ and $-CH_2-CH_2-Si(OSi)_3)$ respectively, whilst the peak at -81 ppm corresponds to a fully condensed silicon $CH=CH-T^3$ site $(-CH=CH-Si(OSi)_3)$. A partially condensed silicon $-CH=CH-T^2$ environment is also present as a shoulder at *ca.* -71 ppm off the silicon $-CH_2-CH_2-T^3$ site resonance. The low-intensity peak at *ca.* -49 ppm corresponds to a poorly condensed silicon $-CH_2-CH_2-T^1$ site ($CH_2-CH_2-Si(OSi)(OH)_2$). The absence of any resonances in the region of -90 to -120 ppm corresponding to silicon Q^n sites indicates no Si–C bond cleavage has occurred during synthesis or template extraction.



Fig. 4. ¹H-¹³C CP/MAS NMR spectra of the as synthesised (Top) and template extracted reference PMOs.



Fig. 5. ¹H-²⁹Si CP/MAS NMR spectra of the template extracted reference PMOs.

The introduction of Al into the framework resulted in a shift of both $-CH_2CH_2-$ and $-CH=CH-Si T^3$ environments to higher ppm (Fig. 5, top). This confirms the shielding effect of the aluminium on the chemical shift of ²⁹Si nuclei similar to that observed in zeolites. The increase in peak area for the lines at both -64 and 71 ppm is a result of spectral overlap of T² silicon Al free and T³ R–Si(OSi)₂(OAl) Al containing sites.

¹H-²⁹Si CP/MAS kinetics of the reference PMOs (Fig. 4 and table 2) indicate changes in T_{1p}^{H} times as a consequence of incorporation of aluminium. The decrease in the T_{1p}^{H} times for all silicon $T^{2/3}$ sites confirms aluminium is embedded in the pore walls and present on the pore wall interface. The influence of residual template in Al–PMOs on T_{1p}^{H} times can be ignored as relaxation times for the T³ sites (located away from the template in bulk pore wall) are also reduced. This change is a result of a ¹H/²⁷Al/²⁹Si dipolar coupled system where relaxation in the rotating frame is facilitated by the quadrupolar (I = 5/2) aluminium nucleus. For both organic bridges, the silicon T² sites always show faster CP build up than their respective T³ environments due to the presence of Si–OH groups in T² and not in T³ sites. The incorporation of aluminium has no effect on the TIS times because aluminium does not affect the ¹H-²⁹Si heteronuclear dipolar coupling.

Composition of the pre-hydrolysed Al-PMOs

 1 H- 13 C CP/MAS NMR spectra of the pre-hydrolysed Al–PMOs show the presence of both –CH₂CH₂– and –CH=CH– bridges at *ca*. 5 and 146 ppm respectively. The repeated extraction removed a large amount of the organic template although residual amounts remain as seen by the resonance at ca. 30 ppm as seen for the reference Al–PMO. The use of alternative extraction protocols, *i.e.* 50/50 v/v Acetic acid/ ethanol mixtures did remove the entire organic template in Al–CH₂CH₂–PMO without Al leaching. However, when this procedure was applied for the Al/–CH₂CH₂–/–CH=CH–PMOs the template remained in the pores, suggesting the CH=CH– bridge induces an increase in template framework interactions from an Al–CH₂CH₂–PMO. 1H-13C CP/MAS NMR spectra of the separately pre-hydrolysed Al-PMOs after three extractions show a reduction in template content compared to the J-PMOs.

¹H-²⁹Si CP/MAS NMR spectra of the pre-hydrolysed Al–PMOs display an increase in relative intensity of both CH_2CH_2 - and $-CH=CH-T^2$ sites at *ca.* 57.2 and 71.8 ppm compared to the corresponding T³ sites. This observation is a further confirmation that Al containing silicon T³ sites resonate at the same frequency as the Al free silicon T² environments.

¹H-²⁹Si CP/MAS kinetics of the jointly pre-hydrolysed PMOs is similar to that of the reference Al–PMO. Although, the relative intensity of the –CH=CH–Si T^{2/3} sites is increased compared to the –CH₂CH₂– environments with increasing pre-hydrolysis time. ¹H–²⁹Si CP/MAS kinetics of the separately pre hydrolysed PMOs highlight changes in the T_{1p}^H times depending on the silicon precursor/Al(OⁱC³H⁷)³ combination during pre-hydrolysis. The E/Al-PMOs exhibit a very homogeneous structure as T_{1p}^H times for all T sites are similar irrespective of pre-hydrolysis time. The intensity of the peaks of –CH=CH– T sites is increasingly similar to those of –CH₂CH₂– T sites with increasing pre-hydrolysis time. This is consistent with the analysis of the ²⁹Si CP/MAS NMR data which suggested a higher –CH=CH– content in comparison to the S-PMO-5-30/60 Y/Al. The Y/Al-PMOs displayed faster T_{1p}^H times than the E/Al-PMOs. This indicates an increased Al content, confirmed by ²⁷Al MAS NMR (Fig 7), affects the T_{1p}^H times of the framework. T_{1p}^H times are also decreased as pre-hydrolysis time increases for both S-

PMO-5-30/60 E/Al and S-PMO-5-30/60 Y/Al which is consistent with increasing Al content (Fig. 7). The faster $T1\rho^{H}$ times with increasing Al content are a further proof to the presence of a three spin coupled system of ${}^{1}H/{}^{27}Al/{}^{29}Si$ whereby ${}^{27}Al$ facilitates relaxation. The T_{IS} times of the various T sites followed the same trends as seen for the standard PMOs.



Fig. 6. ¹H-²⁹Si CP/MAS spectra of the joint and separately pre-hydrolysed Al containing PMOs after template extraction.

²⁷Al MAS NMR (Fig. 7) provided quantitative information on the aluminium content in the PMOs. The quantitative measurement of relative content of Al was ensured by conducting the ²⁷Al MAS NMR experiments using exactly the same sample volume and experimental conditions (number of scans, recycle delay etc.). The ²⁷Al MAS NMR spectra show resonances at 55 and 0 ppm corresponding to aluminium in tetrahedral and octahedral environments. The aluminium content of the PMOs is increased with prehydrolysis time for both J- and S-PMOs (determined from a Gaussian deconvolution of the Al [4] resonance). ²⁷Al CP/MAS NMR spectra are similar to ²⁷Al MAS NMR spectra, however, the Al [6] environments have increased intensity *c.f.* Al [4] sites.



Fig. 7. ²⁷Al MAS NMR spectra of aluminium containing PMOs after template extraction.

Distribution of functional groups ¹H-²⁹Si HETCOR experiments.

2D ${}^{1}\text{H}{}^{-29}\text{Si}$ HETCOR experiments were used to probe the spatial proximity of the organic functionalities in the framework. The same $T^{2/3}$ sites as those in the 1D ${}^{1}\text{H}{}^{-29}\text{Si}$ CP/MAS (Figs. 5 and 6) in the direct dimension are correlated to the FSLG decoupled ${}^{1}\text{H}$ MAS spectrum in the indirect dimension.

The ¹H-²⁹Si HETCOR spectra of the reference $-CH_2CH_2-/-CH=CH-PMO$ and Al-/ -CH₂CH₂-/-CH=CH-PMO are shown in figure 8. The ¹H dimension exhibits four/five resonances. The resonances at 0.8 and 4.2 ppm are assigned to surface hydroxyls (silanol groups) and H-bonded water located within the pore walls, close to the silicon T^{2,3} sites. The peak at 1.8 ppm is attributed to the -CH₂-CH₂- protons with auto-peaks observed in the ²⁹Si direct dimension at -56.6 and -63.9 ppm correlating to \equiv Si-CH₂-CH₂-Si \equiv T^{2,3} environments. The peak at 6.8 ppm is assigned to the -CH=CH- protons with auto-peaks observed in the ²⁹Si dimension at -72.0 and -82.2 ppm indicative of \equiv Si-CH-CH-Si \equiv $T^{2,3}$ sites. In addition, cross-peaks correlating the $-CH_2-CH_2$ - bridge ¹H resonance to the -CH=CH- silicon $T^{2,3}$ sites and vice versa are observed. The ¹H-²⁹Si HETCOR spectrum of the reference Al-PMO (Fig. 8b) shows an increase in the -CH=CH- autopeak intensity relative to the $-CH_2CH_2$ - sites compared to the $-CH_2CH_2$ -/-CH=CH- PMO.



Fig. 8. ¹H-²⁹Si HETCOR NMR spectra of a) –CH₂CH₂-/–CH=CH–PMO and b) Al–CH₂CH₂ /–CH=CH–PMO after template extraction.

The degree of heterogeneity can be estimated using intensities of $-CH_2-CH_2$ - and $-CH=CH^{-1}H^{-29}Si$ correlations from the 2-dimensional data set. High auto peak/cross peak ratios indicate a heterogeneous domain type distribution whereas lower values suggest a more homogenous framework. The analogous acid catalysed $CH_2CH_2-/-CH=CH-PMOs$ showed a distinct difference in $^{1}H^{-29}Si$ correlation intensities as a function of pre-hydrolysis protocols whereby, J–PMOs displayed homogeneous structures and S–PMOs displayed heterogeneous structures. In the S⁺T systems the distribution of organic functionalities is less homogeneous than in the acid catalysed J–PMOs, however, more homogeneous than in the acid catalysed S–PMOs [22]. Therefore the S⁺T –CH₂CH₂–/–CH=CH–PMOs have an intermediate structure were domains exist but are smaller and/or less segregated. The homogeneity of Al/–CH₂CH₂–/–CH=CH–PMO is increased compared to the Al free analogue with an increase in cross-peak intensities of both organic functionalities. This confirms aluminium to affect the co-assembly and formation of the mesostructure during synthesis as was observed using powder XRD.

¹H-²⁷Al HETCOR experiments

¹H-²⁷Al HETCOR experiments were used to study the distribution of aluminium in the mesoporous framework. The application of ¹H-²⁷Al HETCOR experiments has been limited to the study of zeolites, Al doped mesoporous silicas and clays. This is in part due to the poor resolution in both ¹H and ²⁷Al dimensions resulting from homonuclear dipolar coupling and quadrupolar interactions. The ¹H-²⁷Al HETCOR NMR spectra of Al/-CH₂CH₂-/-CH=CH–PMO and S-PMO-5-30-E/Al (Fig. 9a and b respectively) correlates the 1D ²⁷Al CP/MAS spectrum in f_2 to the FSLG decoupled ¹H MAS NMR spectrum in the f_1 dimension. The ¹H dimension exhibits three resonances. The resonance at 4.2 ppm is assigned to acidic protons and adsorbed water with correlation peaks to the ²⁷Al resonances at *ca*. 53 and 0 ppm attributed to framework aluminium (Al(O)₄) and octahedrally bound Al[(H₂O)₆]³⁺ species respectively. ¹H resonances at 1.8 and 6.8 ppm are due to $-CH_2-CH_2-$ and -CH=CH- protons with correlations observed in the ²⁷Al direct dimension at 52.9 ppm confirming assignment as framework aluminium. No cross-peaks correlating the organic bridges and Al[(H₂O)₆]³⁺ are observed. Therefore, the latter species are located at the surface of the pores. Both the reference Al-PMO and S-PMO-5-30-E/Al show near identical cross-peaks with a small increase in -CH=CH-/Al [4] correlation intensity for the latter. This confirms aluminium is not located preferentially to a specific organic bridge when using separate pre-hydrolysis protocols. Therefore the aluminium must re-disperse in the synthesis solution during the low and/or high temperature steps after pre-hydrolysis to be evenly distributed in the framework.



Fig. 9. ¹H-²⁷Al HETCOR spectra of a) Al-CH₂CH₂-/-CH=CH-PMO and b) S-PMO-5-30-E/Al after template extraction.

Conclusions

Periodic mesoporous organosilicas containing $-CH_2-CH_2-/-CH=CH-$ and $-Al-/-CH_2-CH_2-/-CH=CH-$ functionalities have been synthesised. Joint and separate pre-hydrolysis protocols were employed in an attempt to control the distribution of the organic and aluminium functionalities into homogeneous and heterogeneous domains.

The introduction of aluminium into the $-CH_2CH_2-/-CH=CH-PMO$ resulted in an increase in mesoscopic ordering the origin of which is the negatively charged Al [4] centres within the framework. The presence of negatively charged aluminium sites resulted in an increase in template content in the as-synthesised Al-PMOs compared to the Al free analogues. The use of Aluminium as a probe enabled further investigation into the influence of Joint and separate Pre-hydrolysis protocols on Al-/-CH₂CH₂-/-CH=CH-PMOs. Aluminium was re-dispersing in the reaction media after the pre-hydrolysis was complete. Re-dispersion may not be isolated to aluminium and it is also possible that the $-CH_2CH_2-$ and -CH=CH- containing SBUs also partially re-disperse during the synthesis. This hypothesis is consistent with the conclusions of Lowe *et al.* on zeolite formation (Scheme 1). This result highlights both the difficulty in predicting the distribution of multi component porous materials with localised functionality domains in the same porous structure.



Scheme 1. Proposed re-dispersion of SBUs upon addition to the template solution as indicated by solid-state NMR.

LITERATURE

- Asefa T., MacLachlan M. J., Coombs N. and Ozin G. A. Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls // Nature. – 1999. – Vol. 402. – P. 867–871. doi:10.1038/47229
- Yoshina-Ishii C., Asefa T., Coombs N., MacLachlan M. J. and Ozin G. A. Periodic mesoporous organosilicas, PMOs: fusion of organic and inorganic chemistry 'inside' the channel walls of hexagonal mesoporous silica // Chemical Communications. – 1999. – P. 2539–2540. doi:10.1039/a908252b
- Asefa T., Coombs N., Dag O., Yoshina-Ishii C., MacLachlan M.J., Ozin G.A. Periodic mesoporous organosilicas (PMOs) with functional organic groups inside the channel walls. Abstracts of Papers of the American Chemical Society. – 2000. – Vol. 219. – P. U883–U883.
- Asefa T., Yoshina-Ishii C., MacLachlan M. J.and Ozin G. A. New nanocomposites: putting organic function "inside" the channel walls of periodic mesoporous silica // Journal of Materials Chemistry. – 2000. – Vol. 10. – P. 1751–1755. doi:10.1039/b0009500.
- Hatton B., Landskron K., Whitnall W., Perovic D., Ozin G. A. Past, present, and future of periodic mesoporous organosilicas-the PMOs // Accounts of Chemical Research. – 2005. – Vol. 38. – P. 305–312. doi:10.1021/ar040164a.
- Hunks W. J. and Ozin G. A. Challenges and advances in the chemistry of periodic mesoporous organosilicas (PMOs) // Journal of Materials Chemistry. – 2005. – Vol. 15. – P. 3716–3724. doi:10.1039/b504511h.
- Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Froba M. Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs): Past, Present, and Future // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2006. – Vol. 6. – P. 265–288. doi:10.1166/jnn.2006.902.

- Yang Q.-H., Liu J., Zhong H., Wang P.-Y. Progress in the periodic mesoporous organosilicas // Journal of Inorganic Materials. – 2009. – Vol. 24. – P. 641–649.
- 9. Chu C. T. W., Chang C. D. Journal of Physical Chemistry. 1985. Vol. 89. P. 1569–1571.
- 10. Guo W. P., Zhao X. S. Microporous and Mesoporous Materials. 2005. Vol. 85. P. 32-38.
- 11. Hughes B. J., Guilbaud J. B., Allix M., Khimyak Y. Z. Journal of Materials Chemistry. 2005. – Vol. 15. – P. 4728–4733.
- Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Froeba M. Silica-Based Mesoporous Organic– Inorganic Hybrid Materials // Angewandte Chemie-International Edition – 2006. – Vol. 45. – P. 3216–3251. doi:10.1002/anie.200503075.
- 13. Cho W., Park J. W., Ha C. S. Materials Letters. 2004. Vol. 58. P. 3551-3554.
- Kapoor M. P., Bhaumik A., Inagaki S., Kuraoka K., Yazawa T. Titanium containing inorganic-organic hybrid mesoporous materials with exceptional activity in epoxidation of alkenes using hydrogen peroxide // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – Vol. 12. – P. 3078–3083. doi:10.1039/b204524a.
- Shylesh S., Srilakshmi C., Singh A. P., Anderson B. G. One step synthesis of chromiumcontaining periodic mesoporous organosilicas and their catalytic activity in the oxidation of cyclohexane // Microporous and Mesoporous Materials. – 2007. – Vol. 99. – P. 334–344. doi:10.1016/j.micromeso.2006.09.029.
- Shylesh S., Singh A. P. Vanadium-containing ethane-silica hybrid periodic mesoporous organosilicas: Synthesis, structural characterization and catalytic applications // Microporous and Mesoporous Materials. – 2006. – Vol. 94. – P. 127–138. doi:10.1016/j.micromeso.2006.03.027.
- Tobyn M., Brown J., Dennis A. B., Fakes M., Gao Q., Gamble J., Khimyak Y. Z., McGeorge G., Patel C., Sinclair W., Timmins P., Yin S. Amorphous drug-PVP dispersions: Application of theoretical, thermal and spectroscopic analytical techniques to the study of a molecule with intermolecular bonds in both the crystalline and pure amorphous state // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2009. – Vol. 98. – P. 3456–3468. doi:10/1002/jps.21738.
- Jiang J.-X., Su F., Trewin A., Wood C. D., Campbell N. L., Niu H., Dickinson C., Ganin A. Y., Rosseinsky M. J., Khimyak Y. Z., Cooper A. I. Conjugated Microporous Poly(aryleneethynylene) Networks // Angewandte Chemie-International Edition. – 2007. – Vol. 46. – P. 8574–8578. doi:10.1002/anie.200701595.
- Khimyak Y. Z., Klinowski J. Solid-state NMR studies of the organic template in mesostructured Aluminophosphates // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2001. – Vol. 3. P. 616–626. doi:10.1039/b007473j.
- Vercaemst C., Ide M., Wiper P. V., Jones J. T. A., Khimyak Y. Z., Verpoort F., Van Der Voort P. Ethenylene-Bridged Periodic Mesoporous Organosilicas: From E to Z // Chemistry of Materials. – 2009. – Vol. 21. – P. 5792–5800. doi:10.1021/cm902164t.
- Vercaemst C., Jones J. T. A., Khimyak Y. Z., Martins J. C., Verpoort F., Van der Voort P. Spectroscopic evidence of thermally induced metamorphosis in ethenylene-bridged periodic mesoporous organosilicas // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2008. – Vol. 10. P. 5349–5352. doi:10.1039/b808630n
- Jones J. T. A., Wood C. D., Dickinson C. Khimyak Y. Z. Periodic Mesoporous Organosilicas with Domain Functionality: Synthesis and Advanced Characterization // Chemistry of Materials. – 2008. – Vol. 20. – P. 3385–3397. doi:10.1021/cm7036124.
- States D. J. H., Ruben R. A., D. J. J. Magn. Reson., A Two-Dimensional Nuclear Overhauser Experiment with Pure Absorption Phase in Four Quadrants // Journal of Magnetic Resonance Ser. A. – 1982. – Vol. 48. – P. 286–292. doi:10.1016/0022-2364(82)90279-7.
- 24. Keeler J. N., D. J. J. Magn. Reson. Ser. A. 1985. Vol. 63.
- Jones J. T. A. PhD Thesis Synthesis and Characterization of Porous Organic/Inorganic Hybrid Materials,", University of Liverpool, Liverpool, 2009. – p. 273.

РЕЗЮМЕ

Д. Т. А. ДЖОНС¹, П. В. ВАЙПЕР¹, Я. З. ХІМ'ЯК^{1,2}

ВКЛЮЧЕННЯ АЛЮМІНІЮ В -СН2-СН2-/-СН=СН-ПМО

¹Хімічний факультет Ліверпульського університету, Ліверпуль, Великобританія

²Школа фармації, Vніверситет Східної Англії, Норвіч, Великобританія e-mail: Y.Khimyak@uea.ac.uk

Періодичні мезопористі органосилікати (ПМО), які містять –СН₂–/СН₂–/-СН=СН– та –АІ-/-СН₂– СН₂–/-СН=СН– функціональні групи, було синтезовано, використовуючи спосіб поєднаного або роздільного перед-гідролізу для контролю розподілу органічних функціональних груп та алюмінію в гомогенних або гетерогенних доменах.

Додавання алюмінію в –CH₂–CH₂–/-CH=CH–ПМО привело до збільшення впорядкування на рівні мезопор. Це пов'язано з присутністю негативно заряджених Al(4) центрів в структурі. Ці центри зумовлюють збільшення вмісту органічних структурованих частинок у синтезованих –Al-/-CH₂--CH₂-/-CH=CH–ПМО у порівнянні з –CH₂--CH₂--/-CH=CH–ПМО.

Використання алюмінію як індикатора впорядкування, дозволило дослідити механізм способів поєднаного або роздільного перед-гідролізу на прикладі –Al–/-CH₂–/-CH₂–/-CH=CH–ПМО. Використання ²⁷Al, ²⁹Si, ¹³C, ¹H ЯМР в твердому стані дозволило дослідити деталі структури на молекулярному рівні та підтвердити запропонований механізм розподілу різних функціональних груп в стінках пор для матеріалів, одержаних різними синтетичними протоколами.

Алюміній має можливість бути розчиненим в реакційному середовищі після закінчення передгідролізу. Такий перерозподіл є властивий не лише алюмінію, але й вторинним структурним частинкам, які містять –СН₂–СН₂– та –СН=СН– функціональні групи. Ці результати погоджуються з відомими механізмами формування мікропористих цеолітів, а також вказують на труднощі, пов'язані з передбаченням розподілу різних функціональних груп у багатокомпонентних пористих матеріалах.

Ключові слова: алюміній, мезопористі органосилікати.

Стаття надійшла 29.08.2018. Після доопрацювання : 22.09.2018. Прийнята до друку 28.09.2018. УДК 615.07

Микола БЛАЖЕЄВСЬКИЙ¹, Лілія ДУБЕНСЬКА², Валерій МОРОЗ¹

ЩОДО КОРЕКТНОСТІ ПОДАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИПРОБУВАНЬ У ХІМІКО-ФАРМАЦЕВТИЧНОМУ АНАЛІЗІ

¹Національний фармацевтичний університет, вул. Блюхера, 4, 61168 Харків e-mail: blazejowski@ukr.net

²Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів e-mail: dubenskyy@gmail.com

Послідовно викладено основні методологічні принципи та ідеї математичної статистики на прикладі застосування їх для коректного подання результатів випробувань у фармацевтичному аналізі.

Подано основні поняття теорії похибок і приклади їхніх обчислень. Наведено узагальнені правила дій з наближеними числами. Теоретичний матеріал проілюстрований низкою прикладів і розрахункових задач.

Викладені матеріали будуть корисними для опанування методики оцінювання похибок вимірювань фізичних величин під час проведеннбя випробувань у лабораторії з хімікофармацевтичного аналізу.

Ключові слова: результати випробувань, наближені числа, абсолютна похибка, відносна похибка, значущі цифри, достовірні цифри, округлювання результатів.

Вступ

Визначення кількісного вмісту або фізико-хімічних характеристик властивостей лікарських засобів хімічними та фізико-хімічними методами передбачає виконання вимірювань і математичних обчислень, а відтак отримання числових величин. *Результати вимірювань* X – це наближені оцінки величин, які одержали шляхом вимірювань. Результати вимірювань залежать від природи фізичних величин, які досліджують, від методу вимірювань, технічних засобів, а також від сприйняття людини, яка виконує виміри. Результати вимірювань – експериментальний вияв справжнього (істинного) значення фізичної величини A. Справжнє (істинне) значення фізичної величини ідеально відображає властивості певного об'єкта або процесу кількісно та якісно. Справжні значення не залежать від засобів пізнання світу людиною, є абсолютною дійсністю і залишаються невідомими для дослідника. Тому використовують так зване дійсне значення величини – a.

Дійсним значенням фізичної величини називають знайдене експериментально та настільки наближене до справжнього значення, що для поставленої мети його можна використати замість справжнього значення.

Під час кількісних випробувань у хіміко-фармацевтичному аналізі для оцінювання фізичних величин використовують вимірювальні прилади різних класів точності, які сприймають вимірювану величину, а відтак перетворюють її до зручного для експериментатора вигляду або для подальшого опрацювання. Однак якість вимірювання фізичної величини не завжди достатньо належна. Як відомо, усі результати випробувань містять певні похибки, які впливають на кінцевий результат. Результати вимірювань завжди отримують з деякою похибкою. Одержаний остаточний результат вимірювань має містити кількісну оцінку його якості. Без такої оцінки результати вимірювань не можна порівнювати.

Виконуючи випробування, дослідники аналізують отримані результати: оцінюють їхню надійність (достовірність), використовуючи методи математичної статистики та теорії імовірностей. Відоме загальне твердження: різниця двох виміряних значень може бути визначена лише тоді, коли вона значуще відрізняється від випадкової похибки її вимірювання. Практично як критерій значущості найчастіше обирають потрійне значення стандартного відхилення σ – характеристики випадкової похибки. Тоді за надійної імовірності Р=0,997 критерієм значущої різниці двох вимірювань буде вираз

$$y_1 - y_0 > 3\sigma_y$$
.

Цей метрологічний принцип, який полягає у тому, що *різниця двох вимірювань* оцінюється у частках випадкової похибки, виявляється виключно ефективним для характеристики не лише результатів самих вимірювань, особливо тоді, коли він пов'язаний з певними речовими параметрами, а й для забезпечення коректності (форми) їхнього подання.

Мета нашої праці – узагальнити відомі описані в літературі рекомендації стосовно коректного подання результатів вимірювань під час хіміко-фармацевтичних випробувань.

На практиці під час наближених розрахунків здебільшого мають справу з завданнями трьох типів: прямими – обчислення похибок кінцевих результатів залежно від похибок вихідних наближених чисел; оберненими – обчислення похибок вихідних величин, з'ясування меж їхніх коливань, що гарантують задану похибку кінцевого результату; з'ясування найбільш вигідних умов вимірювання та розрахунку вихідних величин, які гарантують найменшу похибку результату – оптимізація [4–11].

Загалом похибка вимірювальних приладів визначається їхнім класом точності і головно чисельно дорівнює ціні найменшої поділки шкали, з якою можна проводити вимірювання, не сумніваючись у правильності отриманих результатів (зазвичай до 0,5 поділки). Це також стосується мірного посуду, наприклад, бюреток. Якщо клас точності вимірювального приладу 0,5, то його покази правильні лише з похибкою 0,5 % від всієї шкали приладу. Наприклад, шкала вольтметра з класом точності 0,5 дає змогу виконувати вимірювання від 0 до 150 В, тоді похибка вимірювання напруги дорівнює

$$\frac{0.5 \cdot 150}{100} = 0,75 \text{ B}.$$

У розрахункові формули можуть входити різні фізико-хімічні величини, табличні дані, спрощення (округлювання) точних чисел [1–3]. Значення усіх цих величин *наближені*, тому дії з ними треба виконувати наближено, з мінімальними затратами праці та часу, досягаючи наперед заданої точності та користуючись низкою загальних правил.

Абсолютна та відносна похибки

Різницю між результатом вимірювання X і дійсним значенням a вимірюваної величини називають *абсолютною похибкою* вимірювання Δ . Це таке за можливості мале додатне число, для якого виконується нерівність

$$\left|\Delta\right| = \left|X - a\right| \le \alpha. \tag{1}$$

Тоді кажуть, що X наближене до a з точністю α . Керуючись (1), можемо обчислити межі, яким точно належить результат вимірювання X

$$a - \alpha \le \mathbf{X} \le a + \alpha, \tag{2}$$

або інакше:

$$\mathbf{X} = a \pm \alpha \,. \tag{3}$$

Приклад 1. Під час стандартизації розчину хлоридної кислоти за натрій карбонатом на аналітичній вазі зважують наважку безводного натрій карбонату (х.ч.). Похибка зважування на аналітичній вазі становить 0,0002 г. Результат зважування *a*=0,1480 г. У яких межах достовірне значення наважки?

Враховуючи, що абсолютна похибка α =0,0002 г, за формулою (3) маємо X = 0,1480 ± 0,0002 г. Або за формулою (2)

$$-0,0002 + 0,148 \le X \le 0,148 + 0,0002$$
або
 $0,1478 \le X \le 0,1482$ г.

Однак абсолютна похибка ще недостатньо повно характеризує якість вимірювань (або обчислень). Коли з тією самою точністю 0,0002 г зважили $a_1=0,100$ г та $a_2=2,000$ г лікарського препарату, то якість зважування у другому випадку буде вищою. Показником якості вимірювання (або обчислення) є відносна похибка б. Відносною похибкою називають відношення абсолютної похибки до справжнього або дійсного значення вимірюваної величини, тобто таке мале додатне число, для якого

$$\frac{|X-a|}{a} \le \delta. \tag{4}$$

Якщо відоме значення α, то відносну похибку можна обчислити так:

$$\delta = \alpha / |X|. \tag{5}$$

Відносну похибку здебільшого подають у відсотках (%, частини на 100), рідше – у проміле (‰, частини на 1000).

Що менше значення б, то ліпша якість вимірювання (або обчислення). Отже, відносні похибки зважування маси лікарського препарату, про який йшлося, відповідно, становлять:

$$δ_1 = α_1 / |a_1| = 0,0002 / 0,100 = 0,002,$$
тобто 0,2 % або 2 ‰;
 $δ_2 = α_2 / |a_2| = 0,0002 / 2,000 = 0,0001,$ тобто 0,01% або 0,1‰

Висновок: друге зважування точніше за перше у 20 разів. Приклад 2. З якою відносною похибкою виконано зважування у прикладі 1? За формулою (5) отримуємо

 $\delta = \alpha / |a| = 0,0002/0,1480 \approx 0,00135 \approx 0,0014$ тобто 0,14 % або 1,4 %.

Формулу (5) часто використовують для обчислення абсолютної похибки α , коли відомі відносна похибка δ та наближене значення числа *а*

$$\alpha = \delta \cdot |a|. \tag{6}$$

Приклад 3. 3 якою точністю треба зважувати порошки ліків, якщо для них задані такі допустимі відхилення?

Номер з/п	Маса порошку, г	Допустиме відхилення, %
1	до 0,1	± 15
2	0, 1 - 0, 3	± 10
3	0,3-0,5	± 5
4	0,5 - 1,0	± 4
5	більше 1,0	± 3

Враховуючи допустимі відхилення % (відносні похибки зважування), за формулою (6) отримаємо абсолютні похибки зважування (допустимі відхилення, г):

 $\alpha_1 = 0, 1 \cdot 0, 15 = 0,015;$

 $\begin{aligned} \alpha_2 &= 0,1 \, \cdot \, (0,1-0,3) = 0,01-0,03; \\ \alpha_3 &= 0,5 \, \cdot \, (0,3-0,5) = 0,015-0,025; \end{aligned}$

 $\alpha_3 = 0,04 \cdot (0,5 - 1,0) = 0,015 - 0,025$ $\alpha_4 = 0,04 \cdot (0,5 - 1,0) = 0,02 - 0,04;$

 $\alpha_5 = 1,0 \cdot 0,03 = 0,03.$

Значущі цифри

Згідно з угодою про значущі цифри, кількість цифр, які використали для запису результату вимірювання, є показником його точності. У записі результату прийнято подавати тільки значущі цифри. Значущими є всі цифри, які відомі точно (достеменно, надійно), і перша сумнівна цифра. Значущу цифру Z називають достовірною, якщо абсолютна похибка не перевищує одиниці того розряду, в якому записана цифра Z. Наприклад, отримали такий результат: a = 10,5729 і $\alpha = 0,7258$. Очевидно, що перша цифра після коми – сумнівна. Тому отриманий результат треба записати у вигляді 10,6±0,7.

Приклад 4. Під час зважування тигля на технічних терезах одержали масу 5,25 г, на аналітичних – 5,2524 г, а на мікроаналітичних – 5,252444 г. Ці числа містять, відповідно, три, п'ять і сім значущих цифр. Їхня значущість забезпечена точністю вимірювання на використовуваних терезах.

Одержаний результат вимірювання може містити значущі та незначущі цифри. Всі нулі, які передують першій ненульовій цифрі, – незначущі. Всі нулі між ненульовими цифрами – значущі. Нулі в кінці запису числа можуть бути значущими чи незначущими і вказувати тільки на порядок величини. Заключні нулі значущі, якщо вони стоять після десяткової коми. Наприклад, титр розчину дорівнює 0,0702 г/л або 70,2 мг/л або 70200 мкг/мл. Перше та друге число містять по три значущі цифри кожне. У числі 70200 кількість значущих цифр невідома: може бути три (7, 0, 2), може бути чотири (7, 0, 2, 0) або п'ять (7, 0, 2, 0, 0). Щоб уникнути такої непевності, всюди, де це можливо, треба подавати результат у вигляді числа, яке містить потрібну кількість значущих цифр, помноженого на десять у відповідному степені. Якщо у нашому прикладі титр треба подати у мкг/мл з трьома значущими цифрами, то результат треба записати так: $7,02 \cdot 10^4$ мкг/мл або $70,2 \cdot 10^3$ мкг/мл. У записі $702,0 \cdot 10^3 \in$ чотири значущі цифри, а в $702,00 \cdot 10^3 -$ п'ять.

Результат вимірювання заокруглюють до того ж десяткового знака, яким закінчується заокруглене значення надійного інтервалу. Надійний інтервал має містити одну або дві значущі цифри.

Правила округлювання чисел такі

1. У разі округлювання зменшують число значущих цифр. Це зазвичай зумовлено введенням деякої похибки від округлювання. Округлення з поправкою передбачає відкидання останніх цифр. Якщо цифра, яку відкидають, менша від 5, то цифри, які залишають, не змінюються: 7,024≈7,02 або 5,738≈5,7. Якщо цифра, яку відкидають, більша від 5, то останню цифру збільшують на одиницю 7,026≈7,03 або 5,783≈5,8. При округлюванні чисел з останньою цифрою 5 застосовують правило парної цифри. Округлювання у цьому разі завжди зводиться до відкидання єдиної цифри 5, якщо передостання цифра парна, і збільшення її на одиницю, якщо вона непарна. Наприклад, внаслідок округлення чисел 21,75 та 21,85 одержуємо 21,8. Похибка в обох випадках дорівнює половині цифри останнього розряду. Наголошуємо, що правило парної цифри чинне тільки у разі відкидання єдиної цифри 5 або, якщо всі цифри після 5 дорівнюють нулю. Якщо після 5 є цифри більші за нуль і їх треба відкинути (наприклад, 51), то цифру, яку залишають, збільшують на одиницю. Отже, в результаті округлювання вноситься додаткова похибка, яка не перевищує половини одиниці останнього розряду (одиниці розряду, до якого виконують округлювання). Здебільшого вважають, що Х є наближеним значення *a*, якщо абсолютна похибка α не перевищує одиниці десяткового розряду, до якого округлили результат. Наприклад, $|7,02-7,024| = |0,004| \le 0,01$ або |5,7- $5,738 = 0,038 \le 0,1$.

2. Наближене число варто записувати так, щоб усі значущі цифри, крім останньої, були надійними (достовірними) і лише остання була сумнівною.

Приклад 5. Скільки достовірних значущих цифр у записі маси наважки з першого прикладу, а саме $X = 0,1480 \pm 0,0002$ г?

Значення маси а = 0,1480 г містить чотири значущі цифри, але тільки три достовірні (1, 4 і 8), оскільки виконуються нерівності 0,0002 \leq 0,001; 0,0002 \leq 0,01; 0,0002 \leq 0,0002 \leq 0,01; 0,0002 \leq 0,0002 \leq 0,01; 0,0002 \leq 0,002

Операція обчислення результатів не може підвищити точність аналізу. Розрахунки результатів аналізу з більшою кількістю цифр, які не мають реального значення, є марною витратою часу. Тому під час обчислення результатів аналізу треба дотримуватися певних правил дій з наближеними числами. Значущість суми або різниці визначають за значущістю числа з найменшою кількістю десяткових знаків (якщо доданків не більше 20).

Приклад 6. Розрахувати масу одного моля KReO₄.

Найточніше визначена атомна маса Оксигену – шість значущих цифр; атомні маси інших елементів відомі з меншою точністю. Зробимо такий запис:

К	
Re	186,207?
40	63,9976
	289,3066?

Отже, остання цифра 6 є сумнівною, а наступні за нею цифри невідомі. Отже, маса одного моля КReO₄ дорівнює 289,307 г.

Якщо треба додати числа, які записані у степеневій формі, то спочатку треба їх переписати так, щоб усі були записані у формі з найбільшим степенем. *Приклад* 7. Треба додати числа 0,120·10⁻³, 5,00·10⁻², 2,0·10⁻⁴, 4·10⁻⁵. З найбільшим

Приклад 7. Треба додати числа $0,120 \cdot 10^{-3}$, $5,00 \cdot 10^{-2}$, $2,0 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-5}$. З найбільшим показником степеня є число $5,00 \cdot 10^{-2}$. Спочатку усі числа запишемо у формі $a \cdot 10^{-2}$ 0 $120 \cdot 10^{-3} = 0.0120 \cdot 10^{-2}$.

$$2,1\cdot10^{-4} = 0,0120\cdot10^{-2};$$

$$4 \cdot 10^{-5} = 0,004 \cdot 10^{-2}.$$

 $(5,00 + 0,0120 + 0,021 + 0,004) \cdot 10^{-2} = 5,037 \cdot 10^{-2} = 5,04 \cdot 10^{-2} - кількість значущих цифр визначено за числом 5,00 \cdot 10^{-2}, яке містить найменшу кількість десяткових знаків. Якщо б початкове число з найбільшим показником степеня було записано у формі 5,000 \cdot 10^{-2}, то результат додавання треба було б залишити 5,037 · 10^{-2}.$

Відносну похибку числа можна легко обчислити за формулою

$$\delta \le 1/Z \cdot 10^{n-1},\tag{7}$$

де Z – перша значуща цифра числа, а n – кількість достовірних значущих цифр. Наближене число має *n* достовірних значущих цифр з відносною похибкою δ, якщо виконується нерівність :

$$Z \cdot \delta \le (10^{-1})^{n-1}.$$
 (8)

Приклад 8. Округлюючи атомні маси Хлору та Гідрогену, які дорівнюють, відповідно, 35,453 та 1,00797, прийняли 35,50 та 1,00. Скільки достовірних цифр в отриманих наближених значеннях атомних мас? Чому дорівнює відносна похибка округлення?

Абсолютні похибки округлення

 $\alpha_{Cl} = |35,453 - 35,5| = 0,047$ та $\alpha_{H} = |1,00797 - 1,00| = 0,00797$.

В обох випадках маємо три достовірні цифри, оскільки 0,047 \leq 0,1 та 0,00797 \leq 0,01 (0,1 та 0,01 – розряди, до яких округлюємо). З усіма достовірними цифрами запишемо так: $Ar_{C1} = 35,5$; $Ar_{H} = 1,00$.

Відносна похибка округлення

$$\delta_{c_1} = 0.047 / 35.5 \approx 0.14 \%;$$

 $\delta_{\rm H} = 0,00797 / 1,00 \approx 0.8$ %.

Відносні похибки, обчислені за формулою (7), дещо завищені

 $\delta_{c_1} \leq 1 / 3 \cdot 10^{3-1} \approx 0.33 \%;$

$$\delta_{\text{H}} \leq 1 / 1 \cdot 10^{3-1} = 1 \%$$

Приклад 9. Чим відрізняються результати зважування маси ліків, якщо в записі результату збережено лише достовірні цифри:

а) 2,5 г, 2,50 г, 2,500 г;

б) 2,5 г, 0,25 г, 0,025 г?

З урахуванням сказаного раніше абсолютні похибки мас становлять: а) $\alpha_1 = 0,1$ г; $\alpha_2 = 0,01$ г; $\alpha_3 = 0,001$ г.

б) $\alpha_1 = 0,1$ г; $\alpha_2 = 0,01$ г; $\alpha_3 = 0,001$ г

Відносні похибки:

a) $\delta_1 = \alpha_1 / |a_1| = 0,1 / 2,5 = 4 \%;$

 $\delta_2 = \alpha_2 / |a_2| = 0.01 / 2.50 = 0.4\%;$

 $\delta_3 = \alpha_3 / |a_3| = 0,001 / 2,500 = 0,04 \%$ also 0,4 %.

б) $\delta = 0,1 / 2,5 = 0,01 / 0,25 = 0,001 / 0,025 = 4 \%$ – три наближених числа мають однакову відносну похибку (місце коми не має значення).

Отже, кількість достовірних десяткових знаків (цифр) наближеного числа зумовлює його абсолютну похибку, а кількість значущих цифр – його відносну похибку.

Зазначимо, що відносні похибки, обчислені за формулою (7), дещо завищені. Так для *прикладу* 9*a*:

 $\delta_1 \le 1 / 2 \cdot 10 = 5 \%;$

 $\delta_2 \leq 1 / 2 \cdot 102 = 0.5 \%;$

 $\delta_3 \leq 1 / 2 \cdot 103 = 0,05\% = 0,5 \%$.

На практиці під час розрахунків із наближеними числами доцільно спростити процедуру обчислення відносної похибки: у математиці її знаходять за кількістю достовірних десяткових знаків числа, і навпаки. З цією метою можна використовувати дані табл. 1 і табл. 2 [5]. У табл. 1 наведено значення відносної похибки (у відсотках) наближеного числа залежно від кількості його достовірних цифр і від перших двох значущих цифр, рахуючи зліва направо. У табл. 2 подано значення верхніх меж для відносних похибок (у відсотках), які забезпечують певному наближеному числу ту чи іншу кількість достовірних цифр залежно від його двох перших значущих цифр.

Приклад 10. Результат зважування маси речовини $X = 0,3540 \pm 0,0002$ г. Знайти відносну похибку.

Безпосередній розрахунок б за формулою (4)

 $\delta^{(1)} = \alpha / |a| = 0,0002 / 0,3540 \approx 0.06 \%.$

З використанням табл. 1 міркуємо так: наближене число має три достовірні цифри (3, 5, і 4), отже, n = 3. Перші дві значущі цифри дають число 35, яке у табл. 1 міститься у проміжку 35, ..., 39. Отже, відносна похибка $\delta = 0,29$ %.

Ця відмінність зрозуміла, оскільки навіть у разі $\alpha^{(2)} = 0,0009$ будемо мати три достовірні цифри і

 $\delta^{(2)}$ – 0,0009 / 0,354 \approx 0,26 %, вже ближче до 0,29 %.

Приклад 11. Нехай є наближене число a = 2,327, знайдене з відносною похибкою $\delta = 0,5$ %. Знайти кількість достовірних цифр (знаків) наближеного числа.

Перші дві цифри заданого числа *а* утворюють число 23, яке перебуває між 23, ..., 25 (табл. 2). З табл. 2 знаходимо, що відносні похибки 1,9, 0,19 та 0,019 % відповідають кількості достовірних цифр n = 2, 3, 4. Оскільки відносна похибка 0,5 % > 0,19 %, то n = 2. Округляємо до двох достовірних цифр $a = 2,327 \approx 2,3$.

Разом із таблицями зручно використовувати графік залежності відносної похибки $\delta \cdot 10^{-n}$ від значення наближеного числа *а* для інтервалу $1 \le a \le 10$, де $n - \kappa$ кількість значущих цифр (див. рис. 1)

Приклад 12. Нехай два наближених числа $a_1 = 1,51$ і $a_2 = 5,02$ мають по три значущі цифри (n = 3), тоді за рис. можна знайти, що їхні відносні похибки, відповідно, дорівнюють $\delta_1 = 3,5 \cdot 10^{-3}$ і $\delta_2 = 1 \cdot 10^{-3}$. Тобто друге число у три з половиною рази точніше першого, хоча обидва мають однакову кількість значущих цифр.

Цей приклад наочно демонструє вплив значення наближеного числа на значення відносної похибки (залежить, як уже зазначалося, від кількості значущих цифр). Можна дійти висновку, що на відносну похибку не впливає місце коми, тобто числа 15,1; 1,51; 0,151; 0,00151 і т. д., різні за значенням, проте записані в тій самій послідовності значущих цифр, мають однакову відносну похибку $\delta = 3,5 \cdot 10^{-3}$.

Таблиця 1

Відносна похибка, у % чисел з *п* достовірними десятковими знаками (цифрами)

Table 1

Relative error, % of numbers with <i>n</i> valid decimal digits (figures)					
Перші дві значущі	Ν				
цифри	2	3	4		
10,,11	10	1	0,1		
12,,13	8,3	0,83	0,083		
14,,16	7,1	0,71	0,071		
17,,19	5,9	0,59	0,059		
20,,22	5,0	0,50	0,050		
23,,25	4,3	0,43	0,043		
26,,29	3,8	0,38	0,038		
30,,34	3,3	0,33	0,033		
35,,39	2,9	0,29	0,029		
40,,44	2,5	0,25	0,025		
45,,49	2,2	0,22	0,022		
50,,59	2,0	0,20	0,020		
60,,69	1,7	0,17	0,017		
70,,79	1,4	0,14	0,014		
80,,89	1,2	0,12	0,012		
90,,99	1,1	0,11	0,011		

Таблиця 2

Кількість достовірних знаків наближеного числа залежно від відносної похибки, у %

Table 2

Перші дві	Ν				
значущі цифри	2	3	4		
10,,11	4,2	0,42	0,042		
12,,13	3,6	0,36	0,036		
14,,16	2,9	0,29	0,029		
17,,19	2,5	0,25	0,025		
20,,22	2,2	0,22	0,022		
23,,25	1,9	0,19	0,019		
26,,29	1,7	0,17	0,017		
30,,34	1,4	0,14	0,014		
35,,39	1,2	0,12	0,012		
40,,44	1,1	0,11	0,011		
45,,49	1,0	0,10	0,010		
50,,54	0,9	0,09	0,009		
55,,59	0,8	0,08	0,008		
60,,69	0,7	0,07	0,007		
70,,79	0,6	0,06	0,006		
80,,89	0,5	0,05	0,005		
90,,99	0,4	0,04	0,004		

The quantity of reliable signs of the approximate number depending on the relative error, %



Рис. 1. Графік залежності відносної похибки $\delta \cdot 10^{-n}$ від значення наближеного числа *а* для інтервалу $1 \le a \le 10$.

Fig. 1. The relative error correlation curve $\delta \cdot 10^{-n}$ from the value of the approximate number *a* for interval $1 \le a \le 10$.

Додавання та віднімання наближених чисел

Під час математичних розрахунків похибка визначення (вимірювання) кожного з вихідних даних вносить свій вклад у загальну похибку результату обчислення. Відбувається накладання похибок. Зауважимо, що накладання похибок – це не просто їхнє підсумовування. Залежно від математичних дій, які виконують для одержання результату, накладаються абсолютні і/або відносні похибки.

Нехай a та b – наближені значення чисел X і Y з абсолютними похибками α_a та α_b :

$$X = a \pm \alpha_a; Y = b \pm \alpha_b.$$

Тоді під час додавання та віднімання їх отримаємо

$$X + Y = a + b \pm (\alpha_a + \alpha_b), \tag{9}$$

$$X - Y = a - b \pm (\alpha_a + \alpha_b). \tag{10}$$

Абсолютні похибки суми та різниці двох наближених чисел дорівнюють сумі абсолютних похибок

$$\alpha_{a+b} = \alpha_a + \alpha_b = \alpha_{a-b}. \tag{11}$$

У разі *п* наближених чисел формули (9) і (11) можна узагальнити

$$X = X_1 + X_2 + \dots + X_n = a_1 + a_2 + \dots + a_n \pm (\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n), \quad (12)$$

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_n. \tag{13}$$

Додавати та віднімати наближені числа треба так (правила дій з наближеними числами):

 виділити доданок із найменшою кількістю достовірних десяткових знаків (тобто, з найбільшою абсолютною похибкою); 2) округлити решту чисел, зберігши на один десятковий знак більше, ніж у виділеному; 3) виконати дії з урахуванням усіх збережених цифр; 4) округлити результат на один знак; 5) якщо отриманий результат – проміжний, то залишити його без округлення.

Коли кількість доданків у формулах (12) і (13) n > 10, то статистично оцінити абсолютну похибку суми можна за правилом Чеботарьова [12]

$$\alpha = \sqrt{3 \cdot n \cdot 10^{-m}} , \qquad (14)$$

де всі доданки округлені до *m*-го десяткового розряду, тобто їхні абсолютні похибки дорівнюють 10^{-m}.

Для розрахунку відносної похибки суми *n* доданків (наближених чисел) використовуємо формулу

$$\delta = (\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n) / |a_1 + a_2 + \dots + a_n|, \tag{15}$$

якщо всі наближені значення a_i одного знака (i = 1, 2, ..., n), то $\delta_{min} \leq \delta \leq \delta_{max}$ – відповідно, найменша та найбільша відносні похибки доданків.

Різниця двох чисел дає результат із відносною похибкою набагато більшою, ніж у зменшуваного та від'ємника окремо. Особливу увагу під час виконання розрахунків треба звертати на можливу втрату точності (збільшення відносної похибки) під час віднімання близьких за значенням наближених чисел *a*₁ і *a*₂

$$\delta = (\alpha_1 + \alpha_2)/|a_1 - a_2|.$$
(16)

У подібних ситуаціях дослідники опиняються під час розрахунку щільності, вмісту нерозчинних домішок та ін. У таких випадках потрібно отримувати наближені числа a_1 та a_2 з якомога меншими абсолютними похибками; якщо і це не дасть змоги отримати очікувані результати, то варто відмовитися від подібних алгоритмів винконання розрахунків, змінити методики тощо.

Приклад 13. Маса бюкса X = a = 20,000 г, а маса цього ж бюкса з лікарською речовиною Y = b = 20,200 г. Всі цифри достовірні. Абсолютна похибка зважування в обох випадках становить $\alpha_a = \alpha_b = \pm 0,0002$ г. Знайти абсолютну та відносну похибки різниці мас бюксів.

Згідно з формулами (10), (11) та (16) отримаємо

 $Y - X = 0,200 \pm 0,0004$ г; $\alpha_{b-a} = 0,0004$ г.

 $\delta_{b-a} = \alpha_{b-a} / |b-a| = 0,0004 / 0,2 = 0,2 \%.$

Відносні похибки вихідних величин

 $\delta_a = \alpha_a / |a| = 0,0002 / 20,000 = 0,001 \%;$

 $\delta_b = \alpha_b / |b| = 0,0002 / 20,200 \approx 0,001 \%.$

Отже, відносна похибка різниці наближених чисел у 200 разів більша за таку у вихідних даних, тобто відносна точність розрахунків зменшилася у 200 разів. Якщо б зважування вихідних речовин виконали з меншою точністю (до 0,01 г), то

 $\delta_{b\text{-}a} = 0{,}02 \ / \ 0{,}2 = 10 \ \%;$

 $\delta_a = 0,01 / 20,00 = 0,5 \%;$

 $\delta_{\rm b} = 0.01 / 20.2 \approx 0.05 \%$.

У такому разі відносна похибка різниці стала у 50 разів більшою від похибок окремих зважувань.

Приклад 14. Для визначення вмісту алюмінію до розчину проби додали 25,00 мл розчину комплексону III. На титрування надлишку комплексону витратили V = 24,04 мл розчину цинк сульфату. Абсолютна похибка вимірювання об'єму бюреткою становить $\alpha = 0,02$ мл, а відносна похибка (α/V_0)·100% = (0,02/25,00)·100% = 0,08 %. Обчислити відносну похибку вимірювання різниці об'ємів [13, 14].

Згідно з формулами (10) і (16) отримаємо $2\alpha/\Delta V = (0,04/0,96) \cdot 100\% = 4\%$.

20/21 = (0,01/0,00) 100/0 = 1/0.

Множення та ділення наближених чисел

Множать і ділять наближені числа Х і У за допомогою формул

 $X \cdot Y = a \cdot b \pm (b\alpha_a + a\alpha_b) = a \cdot b \left[1 \pm (\delta_a + \delta_b) \right],$

 $X / Y = (a \pm \alpha_a) / (b \pm \alpha_b) = a/b \cdot (1 \pm \delta_a) / (1 \pm \delta_b).$

Під час множення та ділення наближених чисел їхні відносні похибки додаються:

$$\delta_{ab} = \delta_{a/b} = \delta_a + \delta_b. \tag{17}$$

Абсолютні похибки розраховують за формулою (6) $\alpha_{ab} = \delta_{ab} \cdot |ab|; \quad \alpha_{ab} = \delta_{ab} = \delta_{ab}$

$$a_{ab} = \delta_{ab} \cdot |ab|; \quad \alpha_{a/b} = \delta_{a/b} = |a/b|. \tag{18}$$

Формула (17) в узагальненому вигляді

$$\delta_{a1\cdot a2\cdots an} = \delta_{a1} + \delta_{a2} + \ldots + \delta_{an}.$$
(19)

Нехай треба виконати обчислення згідно з виразом

$$U = X_1 \cdot X_2 \dots X_n / Y_1 \cdot Y_2 \dots Y_m$$
(20)

 $X_i = a_i \pm \alpha_i \ (i = 1, 2, ..., n);$

 $Yj = b_i \pm \alpha_j \ (j = 1, 2, \dots m),$

де a_i и b_j – наближені числа, a_i і a_j – їхні абсолютні похибки. Відносна похибка результату обчислень за формулою (20) дорівнює сумі відносних похибок всіх вихідних величин

$$\delta_a = \delta_{a1} + \delta_{a2} \dots + \delta_{an} + \delta_{b1} + \delta_{b2} \dots + \delta_{bm}.$$
(21)

Абсолютна похибка результату:

$$\alpha_a = \delta_a \cdot |a|, \ U \approx a_1 \cdot a_2 \dots a_n / b_1 \cdot b_2 \dots b_n \tag{22}$$

Якщо *n* + *m* > 10, то доцільно використовувати для статистичної оцінки відносної похибки формулу:

 $\delta_{\rm a} = \sqrt{3} \cdot (n+m) \cdot \delta \ (n+m>10).$

Вважається, що всі похибки приблизно однакові $\delta_i = \delta_j = \delta$. Якщо ж δ_{max} одного зі значень δ_i та δ_j значно вища за інші, то $\delta_a \approx \delta_{max}$.

Множення та ділення наближених чисел варто виконувати за такою схемою (алгоритмом):

 вибрати вихідне число з найменшою кількістю достовірних значущих цифр (з найбільшою відносною похибкою); 2) округлити решту чисел, зберігши на одну достовірну значущу цифру більше, ніж у відібраному; 3) виконати дії з урахуванням усіх збережених значущих цифр; 4) округлити результат на одну значущу цифру; 5) якщо отриманий результат є проміжним, то залишити його без округлення.

Приклад 15. Обчислити абсолютну та відносну похибки визначення вмісту вологи W (у %) у кухонній солі за формулою

$$W = (m - m_1) \cdot 100 / m_2, \tag{23}$$

де m, m_1 і m_2 – відповідно, маси бюксів з наважкою до висушування і після висушування та солі до висушування.

Згідно з методикою, у попередньо висушений і зважений бюкс поміщають наважку середньої проби (приблизно 10 г) і зважують на аналітичних терезах (точна маса наважки). Вважаємо, що всі решта зважувань виконані з цією ж точністю $m = 50,064 \pm 0,0002$ (г); $m_1 = 49,913 \pm 0,0002$ (г). Маса солі до висушування m_2 отримана як різниця наближених чисел m_3 і m_4 – маси солі до висушування з бюксом і без бюкса $m_3 = 30,234 \pm 0,0002$ (г); $m_4 = 20,124 \pm 0,0002$ (г); $m_2 = m_3 - m_4 = 10,112 \pm 0,0004$ (г). Різниця $m - m_1 = 0,151 \pm 0,0004$ (г).

Обчислимо наближене значення величини вологи, враховуючи, що серед чисел, які входять у формулу (23), найменш точним є 0,151 (з трьома значущими цифрами); тому округлимо 10,112 до 10,11 (до чотирьох достовірних значущих цифр), а наближене значення вологи – до трьох значущих

 $a = 0,151 \cdot 100 / 10,11 \approx 1,495 \approx 1,50.$

Відносна похибка визначення вологи

 $\delta_a = 0,0004 / 0,151 + 0,0004 / 10,11 \approx 0,00265 + 0,000004 \approx 0,266 \%$.

Абсолютна похибка $\alpha_a = \delta_a \cdot |a| = 0,00266 \cdot 1,50 \approx 0,004.$

Отже, значення вологості ("Вологість") $W = 1,50 \pm 0,004$ %.

Зауважимо, що похибки визначення вологості мають бути враховані в усіх розрахунках, куди входить обчислене значення вологості.

Приклад 16. Розрахувати масу речовини *Y*, яка міститься в $U = 5,0 \pm 0,1$ (мл) розчину (мірний циліндр), якщо $x = 1,50 \pm 0,01$ (г) речовини розчинили у $V = 20,0 \pm 0,1$ (мл) розчину. Обчислити абсолютну та відносну похибки розрахунку.

Шукану величину визначаємо за формулою $Y = X \cdot U / V / .$

Найменш точним числом (з двома достовірними значущими цифрами) є 5,0, тому спочатку треба округлити усі решта чисел до трьох достовірних значущих, однак у цьому прикладі і так усі числа містять по три достовірні значущі цифри. Наближене значення $Y a = (1,50 \times 5) / 20 = 0,375$.

Округлимо до двох достовірних значущих цифр $a \approx 0,38$.

Розрахуємо відносну похибку результатів обчислень, підсумовуючи відносні похибки вихідних за формулою (19)

 $\delta_a = 0.01/1.50 + 0.1/20.0 + 0.1/5.0 \approx 0.00667 + 0.005 + 0.02 \approx 3.12\%.$

Абсолютна похибка: $\alpha_a = \delta_a \cdot |a| = 0,0312 \cdot 0,38 \approx 0,02.$

Отже, маса розчиненої речовини 0,38 г, знайдена з абсолютною ($\alpha_a = 0,02$) і відносною ($\delta_a = 3,12$ %) похибками.

При множенні наближеного числа на точний множник Н абсолютна похибка збільшується у Н разів, а відносна похибка не змінюється.

Приклад 17. Визначали концентрацію розчину сульфатної кислоти. Для її стандартизації у мірній колбі на 100 мл приготували розчин 0,5122 г натрій карбонату. На титрування 15,00 мл розчину карбонату витрачено 14,70 мл розчину кислоти. Використовували бюретку місткістю 25,0 мл 2 класу точності. Молярну концентрацію еквівалента сульфатної кислоти розраховують за формулою

 $C(f=1/2, H_2SO_4) = 1000 \cdot m_{\rm H} \cdot V_1 / (52,99 \cdot V_{\kappa} \cdot V_2),$

де $m_{\rm H}$ – маса наважки натрій карбонату, г; V₁, V₂, V_к – відповідно, аліквота розчину карбонату, взятого для титрування, місткість мірного посуду, в якому розчиняли наважку карбонату, та об'єм розчину кислоти, витраченої на титрування. Розрахувати абсолютну та відносну похибки визначення молярної концентрації еквівалента сульфатної кислоти методом піпетування за натрій карбонатом.

Масу натрій карбонату визначено з точністю 0,0002 г: $m_{\rm H} = 0,5122 \pm 0,0002$ г. Точність вимірювання V₁ та V₂ за допомогою бюретки на 25 мл дорівнює половині ціни її поділки – 0,05 мл: V₁ = 15,0 ± 0,05 мл; V₂ = 14,7 ± 0,05 мл. Наближене значення молярної концентрації еквівалента

 $C = 1000 \cdot 0.5122 \cdot 15.0$ (52,99 · 100 · 14,7) = 0.09863 моль/л.

Підсумувавши відносні похибки вихідних даних, знайдемо відносну похибку молярної концентрації еквівалента за формулою (24)

 $\delta_a = 0,0002/0,5122 + 0,05/14,7 + 0,05/15,0 \approx 0,71 \ \%.$

Абсолютна похибка $\alpha_a = \delta_a \cdot |a| = 0,0071 \cdot 0,09863 \approx 0,0007.$

Результат обчислень молярної концентрації еквівалента сульфатної кислоти за даними титрування $C(f=1/2, H_2SO_4) = 0,0986 \pm 0,0007$ моль/л, причому остання цифра 6 наближеного числа є сумнівною.

Під час розрахунків з наближеними числами поряд із розглянутими вище діями іноді доводиться піднімати до степеня, брати корінь, використовувати інші функції [15–17]. У разі піднесення до степеня m чи добуванні кореня ступеня n відносна похибка збільшується у m разів та зменшується у n разів відповідно.

Підносячи до степеня (квадрату, кубу тощо) та добуваючи квадратний (кубічний тощо) корінь треба зберігати стільки достовірних значущих цифр, скільки їх містилося в основі чи підкореневому виразі відповідно.

Приклад 18. Підняти до кубу число $X = 1,52 \pm 0,01$ та взяти корінь кубічний з числа $Y = 3,375 \pm 0,001$. Обчислити абсолютну та відносну похибки результатів.

Наближені значення *a* = 1,52 та *b* = 3,375 містять відповідно 3 та 4 значущі цифри. Куб наближеного числа округлимо до трьох значущих цифр:

 $a_1 = (1,52)^3 \approx 3,512 \approx 3,51.$

Відносна похибка основи степеня:

 $\delta_a = 0,01/1,52 \approx 0,00658,$

відносна похибка основи під кубом: $\delta_I = 3 \cdot \delta_a \approx 0.02 = 2 \%$,

абсолютна похибка підняття до кубу: $\alpha_1 = \delta_1 \cdot |a_1| = 0.02 \cdot 3.51 = 0.0702$.

 $X^3 = 3,51 \pm 0,0702$, або, округливши $X^3 = 3,51 \pm 0,07$.

Кубічний корінь з наближеного числа округлимо до чотирьох значущих цифр $\sqrt[3]{3,375} = 1,500$.

Відносна похибка підкореневого виразу

 $\delta_a = 0,001/3,375 \approx 0,03\%$.

Добуваючи кубічний корінь, відносна похибка зменшиться утричі

 $\delta_1 = \delta / 3 = 0,01$ %. Абсолютна похибка взяття кореня $\alpha_1 = \delta_1 \cdot |a_1| = 0,01 \cdot 1,500 \approx 0,0002$. Зрештою, маємо $\sqrt[3]{Y} = 1,500 \pm 0,0002$.

Під час логарифмування кількість значущих цифр у мантисі і в логарифмованому числі має бути однаковою. Всі десяткові знаки мантиси логарифма є значущими.

Характеристика логарифма не належить до значущих цифр, оскільки означає тільки порядок числа, яке логарифмують.

Приклад 19. Обчислити pH розчину HCl з концентрацією 2,3·10⁻³ М

 $pH = -lg(2,3\cdot10^{-3}) = -lg(2,3) - lg(10^{-3}) = -0,36 + 3 = 2,64$

У цьому прикладі показник степеня 10 – число –3 – це характеристика логарифма. Логарифм числа 2,3 – число 0,36 – це мантиса логарифма. Число 2,3 містить дві значущі цифри, тому його мантиса 0,36 також містить дві значущі цифри. Тому значення pH записано з трьома значущими цифрами, незважаючи на те, що концентрація кислоти відома з двома значущими цифрами.

Зауважимо, що більшість pH-метрів для рутинних аналізів дають змогу інструментально виміряти значення pH з абсолютною похибкою ±0,05 одиниці pH, а в сильно кислому і сильно лужному середовищах похибка вимірювання збільшується (кислотна і лужна похибки електрода). Тобто, друга цифра після коми у значенні pH завжди є сумнівною.

Висновки

Критерій значущості (різниця вимірюваних величин, яку подають іоцінюють у частках випадкової похибки) дає змогу робити висновки не лише у разі визначення вмісту, а й у питанні вимог щодо коректності подання результатів вимірювань. У кожному випадку потрібний загальний аналіз фізичної інформації (похибки вимірювання).

На підставі застосування критерію значущості до результатів вимірювань показана можливість застосування узагальнених правил дій з наближеними числами для забезпечення коректності подання результатів випробувань, які отримали під час хіміко-фармацевтичних досліджень.

ЛІТЕРАТУРА

- State Pharmacopoeia of Ukraine: in 3 volumes / State Enterprise "Ukrainian Scientific Pharmacopoeial Center for the Quality of Medicinal Products". – 2th ed. – Kharkiv: State Enterprise Ukrainian Scientific Pharmacopoeia Center for the Quality of Medicines, 2015. – V. 1. – 1128 p. (in Ukrainian).
- Pharmaceutical Encyclopedia / Under the editorship of V.P. Black. Kyiv: MORION, 2016. 1632 p. (in Ukrainian).
- USP 38 NF 33 GN 7 TEST RESULTS. 7.20. Rounding Rules. http://127.0.0.1:38332/uspnf/ pub/index?usp=38&nf=33&s=2.
- Grizodub A.I. Standardized procedures for the validation of drug quality control procedures. State Enterprise "Ukrainian Scientific Pharmacopoeial Center for the Quality of Medicinal Products", 2016. – 396 p. (in Ukrainian).
- 5. *Demidovich B.P, Maron I.A.* Fundamentals of computational mathematics. St. Petersburg: Lan, 2011. 672 p. (in Russian).
- 6. A new directory of chemist and technologist. Basic properties of inorganic, organic and organoelement compounds. St. Petersburg. : World and Family, 2002 1280 p. (in Russian).
- 7. *Dvorkin V.I.* Metrology and quality assurance of chemical analysis. Moscow: MITHT, 2014. 416 p. (in Russian).
- RMG 76-2014 State system for ensuring the uniformity of measurements. Internal quality control of quantitative chemical analysis results. – Moscow: Standartinform, 2015. – 110 p. (in Russian).

- 9. *Lurye Yu.Yu.* Handbook of Analytical Chemistry. Ed. 7th. Moscow. Alliance, 2007. 447 p. (in Russian).
- 10. Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Crouch S. R. Fundamentals of Analytical Chemistry, 2014.
- 11. *Expiriandova L.P.* Non-traditional methods in the analysis of functional materials and environmental objects. Kharkiv: ISMA, 2010. 252 p. (in Ukrainian)
- 12. Verzhbitsky V.M. Fundamentals of numerical methods. Moscow: Direct-Media, 2013. 847 p. (in Russian).
- 13. 13. Gordon A., Ford Z. The chemist's companion. Moscow: World, 1976. 541p. (in Russian).
- 14. Lazarev A.I., Kharlamov I.P., Yakovlev P.Ya., Yakovleva E.F. Reference book of the chemistanalyst. – Moscow: Metallurgy and Metalworking, 1976. – 184 p. (in Russian).
- Tarasova V.V., Malinovsky A.C., Rybak M.F. Metrology, standardization and certification. K.: Center for Educational Literature, 2006. – 264 p. (in Ukrainian).
- 16. *Mitin I.V., Rusakov V.S.* Analysis and processing of experimental data. Moscow: Moscow State University, 2012. 48 p. (in Russian).
- 17. *Garmash A.V., Sorokina N.M.* Metrological bases of analytical chemistry. Moscow State University, 2012. 47 p. (in Russian).
- 18. Korsun V.I., Belan V.T., Korsun V.I., Glukhov N.V. Metrology, standardization, certification, accreditation. D.: National Mining University, 2011. 147 p. (in Ukrainian).

SUMMARY

Mykola BLAZHEYEVSKIY¹, Liliya DUBENSKA², Valerij MOROZ¹

CONCERNING THE CORRECTNESS OF THE PRESENTATION OF THE TEST RESULTS IN THE CHEMICAL-PHARMACEUTICAL ANALYSIS

¹National University of Pharmacy, Blucher st., 4, 61168 Kharkiv, Ukraine e-mail: blazejowski@ukr.net

²Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: dubenskyy@gmail.com

The main methodological principles and ideas of mathematical statistics on the example of their application for the correct representation of the test results in the pharmaceutical analysis are systematically outlined.

The communication contains the basic concepts of error theory and an example of their calculations. The generalized rules of actions with approximate numbers are given. The theoretical material is illustrated by a number of examples and calculations, namely, the number of the exact digits of the approximate number, the limits of the reliable values of the weighted sample and the relative weighing errors, the accuracy of the weights on the given tolerances, the relative error of the rounding, the determination of the number of the difference in masses and volumes, the calculation of absolute and the relative error of the determination of the moisture content, the relative error of the subordinate expression and the basis of the degree, etc.

In conclusion the number of reliable decimal points (digits) of the approximate number determines its absolute error, and the number of significant digits – its relative error. The result of the measurement is rounded to the same decimal point, which is in the end of the rounded value of the reliable interval. A reliable interval should contain one or two significant digits.

It was shown that in each case a general analysis of the measurement error is required, and the application of the metrological criterion of significance allows us to conclude that the measurement results are accurate.

The above materials will be useful for mastering the technique of estimating the errors of measurements of physical quantities during testing in the laboratory for chemical and pharmaceutical analysis.

Keywords: test results, approximate numbers, absolute error, relative error, significant figures, correct figures, rounding of results.

Стаття надійшла 23.04.2018. Після доопрацювання 25.08.2018. Прийнята до друку 28.09.2018. УДК 541.12.038 + 66.095.21 + 547.556

Галина МІДЯНА¹, Олена ПАЛЬЧИКОВА², Оксана ХАВУНКО¹, Степан МІДЯНИЙ³

ВПЛИВ РОЗЧИННИКІВ НА КІНЕТИКУ ЦИС-ТРАНСІЗОМЕРИЗАЦІЇ ДЕЯКИХ АРОМАТИЧНИХ АЗОСПОЛУК

¹Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, За, 79060, Львів, Україна e-mail:gmidyana@gmail.com

²Інститут геології та геохімії горючих копалин НАН України, вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна

³Львівський національний університет ветеринарної медицини і біотехнологій ім. С.З.Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна

Дані по константах швидкості реакції цис-трансізомеризації деяких ароматичних азосполук у різних розчинниках можуть бути узагальнені за допомогою лінійного багатопараметрового рівняння, яке враховує специфічну та неспецифічну сольватацію, а також вплив структурних чинників. Проаналізовано кореляційні рівняння, які зв'язують швидкість реакції з властивостями середовища за різних температур. Доведено однаковий вплив чинників в обидвох випадках (за температур 25 і 45°C), поляризованість і електрофільність прискорюють процес, а енергія когезії середовища сповільнює його, про що свідчать знаки параметрів у рівняннях.

Ключові слова: кореляційний аналіз, багатопараметрові рівняння, розчинники, азосполуки.

Ще з половини XX ст. цис-трансізомеризацію ароматичних азосполук вивчали як типовий приклад реакцій першого порядку, які відбуваються без розкладу субстрату. Варто звернути увагу, що інтерес дослідників був спрямований на вивчення впливу на кінетику процесу замісників в ароматичних циклах. Тільки в працях Р. Ле Февре вивчено вплив розчинників на швидкість цієї реакції. В праці [1] визначено значення констант швидкостей k і енергій активації ізомеризації *n*-хлорбензендіазоціаніду (I) у 8 різних розчинниках. Швидкості лімітуючих перетворень були визначені фотометрично або шляхом вимірювання діелектрикних властивостей. Намагання виявити адекватну кількісну залежність між цими величинами й окремими характеристиками розчинників були малоуспішними. Відносна лінійність спостерігається тільки між lgk і діелектричною постійною розчинників є, але не $f(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$, що зрозуміло, враховуючи наявність у структурі субстрату полярних груп і їхню асиметричність. Проте очевидно, що азосполука I

буде підлягати у вихідному стані та в запропонованому авторами [1] активованому, різним видам сольватації – специфічної та неспецифічної, сумісний вплив яких визначає, згідно з принципом лінійності вільних енергій, швидкість процесу. Їхнє кількісне врахування можливе за допомогою лінійних багатопараметрових рівнянь.

У таблиці 1 наведено (на підставі [1]) значення k при 25° і 45°С, а також енергії активації E процесу рацемізації азосполуки І.

Для узагальнення цих даних використали рекомендоване в праці [2] і використовуване в наших попередніх працях [3–5] рівняння (1)

$$\lg k = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\varepsilon) + a_3 B + a_4 E_{\rm T} + a_5 \delta^2 + a_6 V_{\rm M},\tag{1}$$

де *n* і ε – показники заломлення світла та діелектрична проникність розчинників, які характеризують їхню поляризованість і полярність, які визначають здатність до неспецифічних взаємодій; *B* і E_{τ} – ,відповідно, основність за Пальмом [6] і електрофільність за Райхардтом [7], які визначають специфічну сольватацію, а також вплив структурних чинників – когезії середовища, пропорціональної до квадрата параметра розчинності за Гільдебрандтом δ і $V_{\rm M}$ – мольний об'єм розчинників.

Узагальнення значень lgk за 25°C за допомогою рівняння (1) приводить до адекватного (значення множинного коефіцієнта кореляції R = 0.9999) виразу (2)

$$lg k_{25} = -10,2786 + (9,6120 \pm 0,1436)f(n^{2}) - (2,9983 \pm 0,2228)f(\varepsilon) + + (0,0002 \pm 0,0000) B + (0,1806 \pm 0,0077) E_{\rm T} - (0,0112 \pm 0,0002) \delta^{2} + + (0,0128 \pm 0,0008) V_{\rm M}$$
(2)

із середньоквадратичною похибкою $s \pm 0,0045$.

Аналіз рівняння (2) дає підстави зробити висновок, що можлива самоасоціація субстрату та сприяюче їй збільшення полярності середовища сповільнюють реакцію, що узгоджується з дослідженнями, які наведені в праці [1]. Інші чинники впливу сприяють перетворенню (знаки «плюс» у відповідних членах рівняння). Проте низькі значення відповідних парних коефіцієнтів кореляції з ними r – нижче 0,8 та різномасштабність використовуваних у рівнянні (1) інших характерристик розчинників не дають змоги оцінити значущість окремих його членів, тобто ступені їхнього впливу на величину lgk. Тому значущість окремих членів визначали згідно з Рекомендаціями [2, 8], почергово не враховуючи з кожноразовим обчисленням R результативних рівнянь з меншою кількістю членів – якщо зниження R незначне, то неврахований член вважають малозначимим. Отже, виявили не значущість членів з B (R = 0,9991), $f(\varepsilon)$ (R = 0,9938) і мольного об'єму $V_{\rm M}$ (R = 0,9854). У підсумку зв'язок між lgk і характеристиками розчинників адекватно описується трипараметровим рівнянням (3)

$$lg k_{25} = -6,3650 + (9,0495 \pm 1,0416) f(n^2) - (0,0097 \pm 0,0009) \delta^2 + +(0,0691 \pm 0,0117) E_{\rm T}$$
(3)
$$R = 0,9854; s \pm 0,0439.$$

У таблиці 1 подано значення, які обчислили за рівнянням (3), величин lgk за 25° C і їхнє розходження з експериментом Δ lgk, а на рис. 1 зображено співвідношення експериментальних і обчислених за рівнянням (3) значень lgk. Як бачимо, в більшості випадків значення Δ lgk перебувають у коридорі похибок $s \pm 0,0439$ і не перевищують величини $\pm s$.



Рис. 1. Співвідношення між експериментальними та розрахованими за рівнянням (3) значеннями lgk.

Fig. 1. The relation between experimental and calculated by equation (3) values of lgk.

Цікавим було узагальнення даних lgk за 45°C за рівнянням (1), яке для всіх розчинників, наведених у таблиці 1 набуває вигляд

lg $k_{45} = -7,7098 + (9,5567 \pm 0,3519)f(n^2) - (0,8694 \pm 0,5459)f(\varepsilon) + (0,0003 \pm 0,0001)B +$ + $(0,1201 \pm 0,0188)E_{\rm T} - (0,0104 \pm 0,0005)\delta^2 + (0,0097 \pm 0,0020)V_{\rm M}.$ (4) 3 *г* відповідно 0,0495; -0,6121; -0,6533; -0,5690; -0,6836 і 0,0192. $R = 0,9983; s \pm 0,0111.$

Таблиця 1

Експериментальні по [1] і розраховані за рівняннями (3) і (7) значення lgk процесу цис-трансізомеризації *n*-хлорбензендіазоціаніду за різних температур

Table 1

Experimental accordingly to [1] and calculated by equations (3) and (7) the values lgk of the process of cis-transisomerization of *p*-chlorobenzenediazocyanide at various temperatures

	Розчинник	Температура						
Номер		25°C				45°C		
3/п		lgk						
		експер.	розр.	Δ	експер.	розр.	Δ	
1	Циклогексанон	-5,3522	-5,3738	-0,0216	-4,1584	-4,1707	-0,0123	
2	Піридин	-5,0939	-5,0155	0,0784	-3,8935	-3,8644	0,0291	
3	о-Дихлорбензол	-4,9435	-4,9724	-0,0289	-3,7929	-3,8092	-0,0163	
4	Бензол	-4,7433	-4,7453	-0,0020	-3,7570	-3,6832	0,0738	
5	Хлороформ	-4,6813	-4,6983	-0,0170	-3,6929	-3,6782	0,0147	
6	Тетрахлорметан	-4,7051	-4,6476	0,0575	-3,6698	-3,6360	0,0338	
7	Циклогексан	-4,6269	-4,6490	-0,0221	-3,6167	-3,6675	-0,0508	
8	Хлорбензол	-4,6641	-4,7084	-0,0443	-3,5607	-3,6326	-0,0719	

Аналізуючи це рівняння, можна зробити висновок, що полярність і самоасоціація середовища сповільнюють процес, тоді як інші характеристики розчинників – поляризованість, основність, електрофільність і мольний об'єм – прискорюють його. Також варто зазначити, що не враховуючи член з полярністю середовища, множиний коефіцієнт кореляції зменшується незначно, що свідчить про те, що цей чинник малозначущий. Після неврахування цього члена отримуємо п'ятипараметрове рівняння (5)

$$lg k_{45} = -6,7017 + (9,3127 \pm 0,3697)f(n^2) + (0,0002 \pm 0,0001)B + (0,0911 \pm 0,0055)E_{\rm T} - (0,0101 \pm 0,0005)\delta^2 + (0,0066 \pm 0,0007)V_{\rm M}.$$
(5)

$$R = 0,9977; s \pm 0,0129.$$

Після неврахування параметра основності одержуємо чотирипараметрове рівняння (6)

$$lg k_{45} = -6,3005 + (8,5244 \pm 0,5616)f(n^2) + (0,0793 \pm 0,0084)E_{\rm T} - (0,0088 \pm 0,0006) \delta^2 + (0,0047 \pm 0,0010) V_{\rm M}$$
(6)

$$R = 0.9924; s \pm 0.0233.$$

Задовільний зв'язок між lgk і властивостями розчинників спостерігається і в разі неврахування члена з $V_{\rm M}$

$$lg k_{45} = -5,3342 + (8,0411 \pm 1,1280)f(n^{2}) + (0,0527 \pm 0,0127)E_{\rm T} - (0,0072 \pm 0,0009) \delta^{2}$$

$$R = 0,9678; s \pm 0,0475.$$
(7)

Як видно з обчислень, малозначущі чинники такі: полярність і основність середовища, а також мольний об'єм розчинника. Результати розрахунків за рівнянням (7) теоретичних значень lgk_{45} і їхнє відхилення з даними експерименту наведено в таблиці 1.

Незважаючи на різницю температур, вплив чинників однаковий в обидвох випадках, поляризованість і електрофільність прискорюють процес, а енергія когезії середовища сповільнює його, про що свідчать знаки у параметрах кореляційних рівнянь.

ЛІТЕРАТУРА

- Le Fevre R.J.W., Northcott J. Thermal Cis-to-Trans Isomerization of Substituted Azo benzenes II. Substituent and Solvent Effects. // J. Chem. Soc. – 1949. – N 4. – P. 944.
- Makitra R.G., Turovsky A.A., Zaikov G.E. Correlation Analysis in Chemistry of Solutions. Utrecht – Boston: VST. 2004. - 320 p. ISBN 978-1-60692-219-4.
- Midyana G.G., Makitra R.G., Pal'chikova E.Ya. Solvent effects on the rate of thermolysis of peroxyde compounds // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2004. – Vol. 40, N. 10. – P. 1459–1463. doi. 10.1007/s111789-005-0032-2.
- Dutka V.S., Midyana G.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya. Solvent effects on the rate of thermolysis of lauroil peroxide // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – Vol. 85, – №12. – P. 2703 – 2709. doi 10 1134/S1070363215120063.
- Dutka V.S., Midyana G.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya. Influence of solvents on the rate of thermal decomposition of peroxydecanoic acid // Russian Journal of General Chemistry. – 2018 – Vol. 88, N2. – P. 188 – 194. doi. 10.1134/S1070363218040047.

- Koppel I.A., Palm V.A. The Influence of the Solvent on Organic Reactivity. In: Adv. Linear Free Energy Relationships. Eds. N.B.Chapman, .J.Shorter: London; New York. Plenum Press, – 1972. – P. 203.
- Reichardt Ch., Welton T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Wiley VCH. Weinheim. – 2011. – 692 p.
- Recommendations for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry using Regression Analysis // Quant. Struct. – Act. Relat. – 1985.– Vol. 4, N 1. – P. 29.

SUMMARY

Galyna MIDYANA¹, Olena PAL'CHIKOVA², Oksana KHAVUNKO¹, Stepan MIDYANYI³

THE EFFECT OF SOLVENTS ON THE KINETICS OF CIS-TRANS ISOMERIZATION OF SELECTED AROMATIC AZO COMPOUNDS

¹Department of the Physical Chemistry of Fossil Fuels, Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Naukova St. 3a, 79060 Lviv, Ukraine gmidyana@gmail.com

²Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of National Academy of Sciences of Ukraine, Naukova St. 3a, 79060 Lviv, Ukraine

³Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies named after S.Z.Gzhytskyj Pekarska St. 50, 79010 Lviv, Ukraine

The data on rate constants of cis-transisomerization of selected aromatic azo compounds in different solvents are summarized using linear multiparameter equation:

 $lgk = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\varepsilon) + a_3 B + a_4 E_{\rm T} + a_5 \delta^2 + a_6 V_{\rm M},$

considering specific and non-specific solvation as well as influence of different structural factors. The correlation equations, representing the relationship between reaction rate and solvent properties at different temperatures were analyzed:

$$\begin{split} & \lg k_{25} = -6.3650 + (9.0495 \pm 1.0416) f(n^2) - (0.0097 \pm 0.0009) \ \delta^2 + (0.0691 \pm 0.0117) E_\tau \\ & R = 0.9854; \ s \pm 0.0439 \end{split}$$

and

$$\begin{split} & lgk_{45} = -5.3342 + (8.0411 \pm 1.1280) f(n^2) + (0.0527 \pm 0.0127) E_\tau - (0.0072 \pm 0.0009) \delta^2 \\ & R = 0.9678; \, s \pm 0.0475. \end{split}$$

In both cases (at temperatures 25 and 45 °C), polarization and electrophilicity accelerate the process, whereas cohesive energy of medium makes it more sluggish.

Keywords: Koppel-Palm solvation model, multiparameter equation, solvent, azo compound.

Стаття надійшла 20.08.2018. Після доопрацювання 15.09.2018. Прийнята до друку 28.09.2018. УДК 544.6.018.47 – 036.5

Христина РИМША, Марія ЖИГАЙЛО, Оксана ДЕМЧИНА, Ірина ЄВЧУК

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ СУЛЬФОВМІСНІ МЕМБРАНИ ДЛЯ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, За, 79060 Львів, Україна e-mail: demchynaoksana @ukr.net

Синтезовано органо-неорганічні сульфовмісні мембрани різного складу на основі акрилових мономерів (акрилонітрилу, акриламіду та сульфопропілакрилату) та золь-гель систем тетраетоксисилану (TEOC). Досліджено кінетику фотоініційованої полімеризації суміші акрилатів за відсутності та у присутності золь-гель системи, розраховано кінетичні параметри процесу. Оцінено вільну поверхневу енергію та її складові для полімерних та органо-неорганічних композитів у варіюванні співвідношення акрилових мономерів і вмісту золь-гель системи. Виміряна методом імпедансної спектроскопії питома протонна провідність синтезованих матеріалів є високою і становить 10⁻³ – 10⁻² См/см. Проведені дослідження можна використовувати для розроблення протонопровідних мембран для паливних елементів.

Ключові слова: органо-неорганічний нанокомпозит, сульфовмісна протонопровідна мембрана, золь-гель метод, фотоініційована полімеризація, вільна поверхнева енергія.

1. Вступ

У зв'язку з інтенсивним розвитком новітніх технологій у різних галузях промисловості та медицині виникає потреба в отриманні матеріалів з бажаним комплексом експлуатаційних властивостей. Синтез органо-неорганічних композитів – це актуальний напрям створення таких матеріалів, які демонструють появу нових специфічних властивостей, непритаманних окремо органічній чи неорганічній складовим, що відкриває широкі можливості застосування їх для різних цілей [1–2].

Сьогодні ефективним способом введення неорганічного компонента у склад органо-неорганічного композиту вважають золь-гель метод. Під час проведення золь-гель реакцій прекурсорів у середовищі полімерної матриці забезпечується стабілізація гелю та збереження його структури, завдяки чому формується унікальна морфологія нанокомпозитного органо-неорганічного матеріалу. Крім того, зольгель метод технологічно нескладний і задовольняє зростаючі екологічні вимоги.

Відомі способи проведення золь-гель синтезу у середовищі полімерної матриці та під час полімеризації *in situ*. Цей метод вважаємо гнучкішим, оскільки він дає змогу вводити модифікувальні речовини на стадії синтезу, а також дає широкі можливості регулювання швидкості та послідовності утворення компонентів композиту, що позначається на кінцевих властивостях отриманих матеріалів [3, 4]. Вибір неорганічної складової та полімерної матриці залежить від властивостей, яких треба досягнути для цільового застосування матеріалу. При використанні органо-неорганічних матеріалів як протонопровідних мембран у паливних елементах здебільшого до складу полімерної матриці входить сульфовмісний мономер, оскільки сульфокислотні групи є добрими протонодонорами. Тому найбільше розповсюдження отримали аліфатичні перфторовані протонопровідні полімерні матеріали типу Nafion. Межа їхньої експлуатації – 80 – 90°С. Оскільки економічність паливних елементів значно зростає у разі використання в області температур 130 - 200°С, що зумовлено прискоренням електродних реакцій, а також зменшенням ризику отруєння платинових каталізаторів домішками монооксиду вуглецю у водневому паливі [5], то інтенсивно проводяться наукові дослідження із розроблення альтернативних протонопровідних полімерних мембран на основі економічно доступних полімерних матриць [6–8].

У [9] для приготування протонопровідної мембрани використали полі(2-акриламідо-2-метилпропансульфонову кислоту) (ПАМПС) за такою методикою: АМПС перевели у форму йонної рідини нейтралізацією 1-метилімідазолом; 1-метилімідазол/2-акриламідо-2-метилпропансульфонова кислота ([МІм]/[АМПС]) змішується з гідрофобними мономерами, тому його кополімеризували зі стиролом, акрилонітрилом і дивінілбензолом. Синтезовані мембрани обробляли кислотою, зворотно переводячи їх у кислотну форму. Отже, матеріал мембрани поєднує гідрофільні та гідрофобні фрагменти: гідрофільні області (сульфогрупи) сприяють транспорту протонів, гідрофобні області забезпечують механічну міцність матеріалу.

Автори [10] розробили тонкі плівки на основі гібридних полісилан-акриламідних блок-кополімерів, які готували шляхом фотополімеризації мономерів акриламідного типу і фоторадикального макроініціатора полі(метилфенілсилану) та золь-гель системи ТЕОС. Спостерігали залежність властивостей матеріалу від вмісту акриламідних блоків у кополімері, де вплив цього чинника був суттєвіший, ніж вплив вмісту ТЕОС.

Отже, полімерна матриця у значній мірі визначає властивості органо-неорганічних композитів. Досягнути потрібних властивостей композиту можна, підбираючи відповідні компоненти полімерної матриці та варіюючи їхнє співвідношення.

У цій праці синтезовано зшиті органо-неорганічні мембрани на основі полімерних матриць, які містять акрилові мономери (акрилонітрил, акриламід, сульфопропілакрилат) у різних співвідношеннях, та золь-гель системи тетраетоксисилану (TEOC). Досліджено вплив складу полімерної матриці на кінетику полімеризації систем, а також на властивості одержаних матеріалів.

2. Експериментальна частина

Всі використані для приготування мембран реагенти: акрилонітрил (АН), акриламід (ААм), калієва сіль 3-сульфопропілакрилату (СПАК), тетраетоксисилан (ТЕОС), *N*,*N*'-метиленбісакриламід (МБА), 2,2-діметокси-2-фенілацетофенон (ДМФА) були придбані у Sigma-Aldrich і використовувались без додаткового очищення.

Співвідношення мономерів у вихідних композиціях для полімеризації наведені у табл. 1 (вміст мономерів подано у % від загальної ваги мономерів). Крім того, до складу полімеризаційної суміші входить зшиваючий агент МБА у кількості 1,0 ваг. % і фотоініціатор полімеризації ДМФА у кількості 2,0 ваг. %.

Таблиця 1

Вихідні композиції для синтезу полімерної матриці гібридних мембран

Table 1

Feed	l compositions for	• the synthesis	of the	hybrid	l membrane po	lymeric matrix
------	--------------------	-----------------	--------	--------	---------------	----------------

Зразок	СПАК (ваг. %)	ААм (ваг. %)	АН (ваг. %)
PS1	25	67	8
PS2	25	58	17
PS3	25	50	25
PS4	25	42	33
PS5	25	34	41
PS6	25	26	49
PS7	25	18	57

Для синтезу полімерної матриці до водного розчину водорозчинних компонентів (ААм, СПАК і МБА) поступово додавали АН, в якому був розчинений фотоініціатор, перемішуючи на магнітній мішалці (500 об/хв) протягом 35 хв. Золь-гель систему (ЗГС) готували окремо змішуванням компонентів: ТЕОС, етанолу, води та фосфорної кислоти у співвідношенні 1:4:2:1,8 моль. Суміш компонентів перемішували (500 об/мин) на водяній бані протягом 20 хв. Розчин прекурсора перед початком гелеутворення додавали до розчину мономерів у кількості 20 ваг. %. Далі всю суміш поміщали у скляну форму (50 мм × 20 мм × 0,15 мм) і покривали скляними пластинками для запобігання інгібування полімеризації киснем повітря. Композиції піддавались УФ опроміненню ртутно-кварцовою лампою ДРТ-400 потужністю 14 Вт/м². Товщина фотозатверджених мембран становила 100–150 мкм.

Кінетику фотоініційованої полімеризації досліджуваних систем вивчали методом лазерної інтерферометрії. Зміну інтенсивності інтерференційної картини під час контракції композиції, яка полімеризується, реєстрували послідовно в часі фотоприймачем і записували на діаграмній стрічці потенціометра у вигляді інтерферограми. Відносний інтегральний ступінь перетворення або конверсію Р обчислювали як відношення контракції шару в певний момент часу до гранично досяжної

$$P = H_t / H_o, \tag{1}$$

де H_t – контракція шару в момент часу t; H_o – гранично досяжна контракція, визначена за кількістю піків на інтерферограмі. Похибка вимірювань перебувала в межах ± 2%.

Оцінку повноти отверднення проводили на підставі результатів екстракції одержаних плівок значним надлишком ацетону і води. Екстракцію розчинної фракції проводили в апараті Сокслета протягом 12 год. Гель-фракцію визначали за формулою

$$\Gamma = (m_{\text{plex}}/m_{\text{pl}}) \cdot 100\%, \qquad (2)$$

де m_{plex} – маса плівки після екстракції; m_{pl} – маса наважки плівки.

Початок гелеутворення в системі визначали за зміною в'язкості на ротаційному віскозиметрі RHEOTEST (VEB MLW, НДР). Досліджуваний матеріал поміщали в кільцевий зазор між двома коаксіальними циліндрами. Зовнішній нерухомий циліндр поміщали для підтримання постійної температури в термостатовану баню, яка підключена до рідинного циркуляційного термостата. Для досліджуваних зольгель систем знімали залежність між напругою зсуву τ і швидкістю зсуву D_r . Збільшення швидкості зсуву досягалось збільшенням швидкості обертання вимірювального циліндра чи конуса шляхом переключення редуктора.

Динамічну в'язкість визначали за співвідношенням

$$\eta = \tau / D_r, \tag{3}$$

де η – динамічна в'язкість (Па·с); τ – напруга зсуву (Па); D_r – швидкість зсуву (с⁻¹). Похибка віскозиметричних вимірювань становила ± 2 %.

Для визначення вільної поверхневої енергії та її складових для полімерних і полімер-кремнеземних мембран за методикою [11] проводили виміри крайового кута змочування поверхні двома рідинами – гліцерином і дийодметаном. Зразки термостатували за температури 293 К протягом 15 хв для усталення рівноваги, після чого заміряли розміри п'яти крапель і визначали усереднений кут змочування (похибка вимірювання ±0,5 град).

Оцінку складових поверхневої енергії полімерних та органо-неорганічних плівок проводили за рівнянням Оуенса-Вендта

$$1 + \cos\theta = 2\left[\frac{\left(\lambda_s^d\right)^{0.5} \cdot \left(\lambda_q^d\right)^{0.5}}{\lambda_q} + \frac{\left(\lambda_s^h\right)^{0.5} \cdot \left(\lambda_q^h\right)^{0.5}}{\lambda_q}\right],\tag{4}$$

де λ – поверхневий натяг, мН/м; нижні індекси належать до поверхневих натягів твердого тіла (s) та рідини (l); верхні індекси d, h позначають складові дисперсійного (Лондонівського) та водневого зв'язування, відповідно; θ – крайовий кут змочування.

Значення поверхневої енергії та її складових для використаних рідин наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Значення поверхневої енергії та її складових для використаних рідин

Table 2

Рідина	λ_l^d , мН/м	λ_l^h , м $H/м$	λ_{l} , м H /м
Дийодметан	49,5	1,3	50,8
Гліцерин	30	34	64

The values of the surface energy and its components for the used liquids

Підставляючи значення виміряних кутів змочування поверхні мембрани двома рідинами у рівняння (4) і розв'язуючи систему двох рівнянь, одержуємо значення дисперсійної та водневої складових поверхневої енергії і сумарну поверхневу енергію.

За формулою Касьє-Бакстера

$$\cos\theta = x \cos\theta_1 + (1-x) \cos\theta_2, \tag{5}$$

де х та (1-x) – частки поверхні, яка зайнята ділянками типу 1 і 2; θ_1 , θ_2 – крайові кути рідини на однорідних поверхнях 1 та 2; θ – крайовий кут поверхні, що досліджується, визначено частки поверхні, зайняті неорганічною й органічною

фазами. Значення крайового кута змочування поверхні кремнезему гліцерином і дийодметаном взято з [12].

Протонну провідність полімерних та органо-неорганічних плівок визначали методом імпедансної спектроскопії на імпедансному спектрометрі AUTOLAB (ЕсоСhem, Нідерланди) з програмним забезпеченням FRA. Для досліджуваних плівок знімали криві Найквіста в інтервалі частот $10 - 10^5$ Гц. За величину протонної провідності приймали значення $1/R_F$, де R_F – відсічка на осі дійсного опору [13]. Питому протонну провідність обчислювали за формулою

$$\sigma = 1 / RS, \tag{6}$$

де R – опір зразка, Ом; l – товщина зразка, см; S – площа електродів, см².

3. Результати й обговорення

Гібридний органо-неорганічний композит зшитої структури одержують на підставі радикальної фотоініційованої кополімеризації полімеризаційної композиції (містить суміш акрилових мономерів, фотоініціатор радикальної полімеризації ДМФА, зшивник *N*,*N*'-метиленбісакриламід), до якої додається золь-гель система перед початком гелеутворення. Час, коли золь-гель система досягає порогу перколяції, визначають, відстежуючи динаміку в'язкості золь-гель системи ТЕОС – етанол – вода – фосфорна кислота (рис. 1). Фосфорна кислота слугує каталізатором золь-гель перетворення.



Fig. 1. The change in viscosity of SGS in time at 25°C.

При УФ опроміненні цієї полімеризаційної суміші золь-гель перетворення (гідроліз тетраетоксисилану з наступною конденсацією силанольних груп) відбувається *in situ* одночасно з процесом полімеризації мономерів, забезпечуючи формування спільної органо-неорганічної структури композиту, в якій органічна та неорганічна складові поєднані на нанорівні. Автори [14] стверджують, що водневі зв'язки і фізичне "захоплення" мономерів силікатною матрицею є достатніми чинниками для утворення гомогенних полімерних гібридів. Одержані нами плівки були прозорими, що підтверджує їхню однорідність.
Щоб з'ясувати вплив співвідношення компонентів полімерної матриці (акрилонітрил/акриламід) на кінетику фотоініційованої полімеризації, зняли інтерферограми та побудували інтегральні й диференційні кінетичні криві (рис. 2).

Кінетичні криві полімеризації у всіх випадках мають характерний S-подібний вигляд. Із збільшенням вмісту акрилонітрилу у полімерній матриці від 8,2 ваг.% до 57,2 ваг.% максимальна швидкість полімеризації знижується у 4 рази, а конверсія системи за максимальної швидкості і час досягнення максимальної швидкості зростають у ~3,5 і ~7 разів, відповідно (табл. 3). Ці дані свідчать про дуже суттєвий вплив співвідношення компонентів у полімерній матриці на кінетику полімеризаційного процесу у цих системах.



Рис. 2. Інтегральні (*a*) та диференційні (б) кінетичні криві фотоініційованої полімеризації. **Fig. 2.** Integral (*a*) and differential (*b*) kinetic curves of the photoinitiated polymerization.

Таблиця 3

Кінетичні параметри процесу фотоініційованої полімеризації систем різного складу

Table 3

	Номер 3/п	Зразок	Час досягнення $w_{max,}$ τ_{max} , с	Конверсія при w _{max} , Р	Макс.швидкість зміни конверсії, w _{max} , с ⁻¹
	1	PS1	12,6	0,190	0,077
	2	PS2	13,6	0,225	0,043
	3	PS3	36,1	0,398	0,038
	4	PS4	42,5	0,409	0,030
ſ	5	PS5	65,7	0,508	0,020
	6	PS6	85,3	0,660	0,019

Kinetic parameters of the process of photoinitiated polymerization of the different systems

Кінетичні криві фотоініційованої полімеризації для чотирьох систем з проведенням золь-гель процесу *in situ* зображено на рис. 3.



Рис. 3. Інтегральні *(a)* та диференційні *(б)* кінетичні криві фотоініційованої полімеризації. **Fig. 3.** Integral *(a)* and differential *(b)* curves of the photoinitiated polymerization.

Таблиця 4

Кінетичні параметри процесу фотоініційованої полімеризації систем різного складу із ЗГС Table 4

Номер	Зразок	Час досягнення	Конверсія при	Макс. швидкість зміни	
3/11		W_{max} , τ_{max} , c	W _{max} , P	KOHBEPCII, W _{max} , C	
1	PS2 SG 20	4,1	0,609	0,331	
2	PS3 SG 20	5,0	0,568	0,264	
3	PS4 SG 20	10,8	0,610	0,161	
4	PS5 SG 20	16,0	0,710	0,128	

Kinetic parameters of the photoinitiated polymerization of the different systems with SGS

Як видно з наведених результатів, додавання ЗГС має суттєвий вплив на кінетичні параметри процесу полімеризації: час досягнення максимальної швидкості значно зменшується (наприклад, для системи PS5 SG 20 τ_{max} становить 16 с, тоді як для системи PS5 з аналогічним складом суміші мономерів, але без ЗГС, τ_{max} – 65,7 с; дуже суттєво (на порядок) зростає і максимальна швидкість полімеризації, конверсія за максимальної швидкості також збільшується. Тенденції зміни кінетичних параметрів зі зміною складу суміші мономерів зберігаються.

Визначений вміст гель-фракції синтезованих плівок становив 98,92 – 98,98% (табл. 5), що свідчить про проходження полімеризації акрилатів за цих умов до дуже високих ступенів конверсії, тобто практично вся кількість мономерів витрачається на утворення кополімеру зшитої структури, нерозчинної в органічних розчинниках.

Склад синтезованих мембран впливає на їхню вільну поверхневу енергію. У табл. 6 наведено залежності контактного кута змочування поверхні мембран різного складу двома розчинниками – дийодметаном і гліцерином. Як бачимо, плівки достатньо гідрофільні.

Таблиця 5

Вміст гель-фракції у гібридних мембранах

Table 5

Gel-fraction conte	nt in hyb	orid meml	branes
--------------------	-----------	-----------	--------

Зразок	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5	PS6
Гель-фракція (ваг. %)	99,02	99,38	98,92	99,54	98,98	99,62

Таблиця б

Значення контактних кутів змочування та величин вільної поверхневої енергії для полімерних мембран різного складу

Table 6

The values of contact angles and free surface energy for the polymeric membranes of the different composition

Номер 3/п	Зразок	ө СН2J2, град	$\begin{array}{c} \theta \\ C_3H_8O_3, \\ \textit{rpad} \end{array}$	λ _s ^d , мН/м	λ _s ^h , мН/м	λ _s , мН/м
1	PS1	37,9	34,9	32,40	18,91	51,31
2	PS2	39,6	36,0	31,87	18,42	50,30
3	PS3	40,7	37,3	31,74	17,97	49,71
4	PS4	41,0	37,4	31,63	17,80	49,43
5	PS5	41,4	37,5	31,66	17,55	49,21
6	PS6	42,3	38,8	31,13	17,48	48,61

Відомо, що вільна поверхнева енергія твердого тіла пропорційна поверхневому натягу рідин, які змочують цю поверхню. Оуенс і Вендт розглядали поверхневий натяг з погляду полярної та дисперсійної складових. Вони представили, що енергія поверхні твердого тіла охоплює дві складові: дисперсійну та полярну (водневу). Дисперсійна складова враховує сили Ван-дер-Ваальса та інші неспецифічні взаємодії, полярна складова – сильні взаємодії і водневі зв'язки. На підставі цих уявлень вивели рівняння, яке допомагає оцінити сумарну вільну поверхневу енергію синтезованих мембран та її складові – дисперсійну та водневу.

Як і варто було очікувати, вимірювання контактних кутів змочування поверхні синтезованих мембран засвідчило зміну гідрофобно-гідрофільного балансу у полімері зі зміною складу мономерів. Із збільшенням вмісту акрилонітрилу та зменшенням вмісту акриламіду мембрани виявляють більш гідрофобні властивості: воднева складова поверхневої енергії зменшується (від 18,91 мН/м для зразка PS1 до 17,48 мН/м для зразка PS6, тобто, на 1,43 мН/м), у дещо меншій мірі зростає дисперсійна складова (від 32,40 мН/м для зразка PS1 до 31,13 мН/м для зразка PS6 – на 1,27 мН/м). Сумарна вільна поверхнева енергія мембран зменшується, відповідно, на 2,70 мН/м (від 51,31 мН/м для зразка PS1 до 48,61 мН/м для зразка PS6).

Вплив співвідношення компонентів матриці на поверхневу енергію мембран зберігається і за присутності неорганічного компонента, про що свідчать результати вимірювань і розрахунків, наведені у табл. 7. У цьому випадку спостерігаємо аналогічну картину – збільшення вмісту АН і зменшення вмісту АМ, який надає матеріалу гідрофільних властивостей [8], поступово приводить до гідрофобізації поверхні плівок – вільна поверхнева енергія матеріалу зменшується від 53,76 мН/м для зразка PS1SG20 до 51,10 мН/м для зразка PS7SG20. Очевидно, акриламідні групи орієнтуються до поверхні матеріалу. Незначне зменшення гідрофільності гібридних тонких плівок також може свідчити про неповний гідроліз тетраетоксисилану за таких умов.

Таблиця 7

Значения контактних кутів змочування та вільної поверхневої енергії для органонеорганічних мембран з полімерною матрицею різного складу

Table 7

The values of contact angles and free surface energy for the organic-inorganic membranes
with the polymeric matrix of the different composition

Номер 3/п	Зразок	ө С ₃ H ₈ O ₃ , град	θ CH ₂ J ₂ , <i>град</i>	λ _s ^d , мН/м	λ _s ^h , мН/м	λ _{s,} мН/м
1	PS1SG20	36,2	36,1	30,53	23,23	53,76
2	PS2SG20	36,7	36,9	30,30	22,95	53,25
3	PS3SG20	37,0	37,3	30,12	22,80	52,92
4	PS4SG20	37,6	37,0	29,83	22,64	52,47
5	PS5SG20	38,1	38,1	29,69	22,49	52,18
6	PS6SG20	38,8	38,6	29,29	22,21	51,50
7	PS7SG20	39,4	39,3	29,15	21,95	51,10

Цікаво було простежити вплив вмісту неорганічного компонента на зміну гідрофільно-гідрофобного балансу синтезованих гібридних композитів (табл. 8).

Результати, які подано в табл. 8, свідчать про збільшення величини кута змочування поверхні плівок гліцерином і зменшення диметилйодидом у разі зростання вмісту доданої в полімеризаційну суміш золь-гель системи. Також збільшується вільна поверхнева енергія й воднева складова, тоді як дисперсійна складова дещо зменшується. Це можна пояснити утворенням щільнішої структури у разі утворення кремнекисневого ланцюга внаслідок золь-гель процесу – ймовірне утворення водневих зв'язків між акриламідними, акрилатними та силанольними групами, утвореними внаслідок золь-гель процесу ТЕОС, що збігається з твердженням авторів [12]. У цій праці кути змочування поверхні гібридних мембран на основі акрилових мономерів і золь-гель системи на основі ТЕОС значно зростають із збільшенням вмісту ТЕОС, що автори пояснюють більшою гідрофільністю акриламідних блоків порівняно з кремнеземом.

За рівнянням Касьє-Бакстера оцінено частки поверхні, зайняті неорганічною й органічною фазами. Ці оцінки зображено на рис. 4. Вони підтверджують, що синтез мембран відбувся успішно, оскільки співвідношення органічного та неорганічного компонентів у композитах відповідають початковим складам полімеризаційної суміші.

Таблиця 8

Значення контактних кутів змочування та вільної поверхневої енергії для органонеорганічних мембран з різним вмістом неорганічного компонента

Table 8

Номер 3/п	Зразок	θ CH ₂ J ₂ , град	θ C ₃ H ₈ O ₃ , <i>град</i>	λ _s ^d , мН/м	λ _s ^h , мН/м	λ _s , мΗ/м
1	PS4	39,1	36,0	32,04	18,70	50,74
2	PS4SG10	38,9	36,5	30,82	22,24	53,06
3	PS4SG20	37,0	36,9	30,34	22,94	53,30
4	PS4SG30	36,3	37,1	29,75	23,86	53,61
5	PS4SG40	35.8	37.4	29.49	24 29	53 78

The values of contact angles and free surface energy for the organic-inorganic membranes with the different content of the inorganic component





Fig. 4. The fractions of the inorganic phase of the membrane surface vs SGS content (calculated from the contact angles of the surface wetting by glycerin and diiodmethane).

З гістограм розподілу кутів змочування поверхонь полімерної й органонеорганічних мембран (рис. 5) видно, що додавання ЗГС звужує розподіл кутів змочування, що свідчить про формування щільнішої структури.

Оскільки синтезовані мембрани містять у своєму складі сульфогрупи, то вони виявляють протонопровідні властивості. Мембрани витримували у 0,1 М HCl, щоб перевести їх у кислотну форму. На рис. 6 зображено приклад діаграми Найквіста для зразка PS4SG20 у діапазоні частот 10 – 10⁵ Гц.



- **Рис. 5.** Гістограми розподілу кутів змочування гліцерином поверхні мембран різного складу: В – PS4; D – PS4SG10; F – PS4SG20; H – PS4SG30; J – PS4SG40.
- **Fig. 5.** Distribution histogram of the contact angles of wetting of the different membranes surface by glycerin: B PS4; D PS4SG10; F PS4SG20; H PS4SG30; J PS4SG40.



Рис. 6. Діаграма Найквіста для зразка PS4SG20, $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-2}$ См/см. **Fig. 6.** Nyquist plot for the sample PS4SG20, $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-2}$ Sm/cm.

Визначена з діаграм Найквіста питома протонна провідність синтезованих мембран становить $10^{-3} - 10^{-2}$ См/см за кімнатної температури, що є задовільним результатом.

Висновки

Методом фотоініційованої полімеризації акрилових мономерів синтезовано зшиті полімерні мембрани, а у разі одночасного проведення полімеризації і зольгель процесу *in situ* синтезовано гібридні органо-неорганічні мембрани. Склад полімерної матриці та вміст неорганічної складової має суттєвий вплив на кінетику процесу полімеризації та на структуру одержаних матеріалів, що підтверджується зміною їхнього гідрофобно-гідрофільного балансу. Синтезовані мембрани характеризуються досить високою протонною провідністю, тому можуть бути використані як протонопровідні мембрани у паливних комірках.

ЛІТЕРАТУРА

- Draxl C., Nabok D., Hannewald K. Organic/Inorganic Hybrid Materials: Challenges for ab Initio Methodology // Acc. Chem. Res. – 2014. – Vol. 47 (11). – P. 3225–3232. doi: 10.1021/ar500096q
- Lu Q., Cai Z., Wang S. et al. Controlled Construction of Nanostructured Organic-Inorganic Hybrid Material Induced by Nanocellulose // Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Vol. 5 (9). – P. 8456–8463. doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02394
- 3. *Tsebriyenko T.V., Yarova N.V., Alekseeva T.T.* The effect of poly(titaniumoxide), derived by sol-gel method, on thermophysical properties of organic-inorganic interpenetrating polymer networks // Voprosy khimiyi i khimicheskoy tekhnologiyi. 2017. T. 111, № 2. P. 86 91 (in Russian).
- Tsebrienko T.V., Alekseeva T.T., Babkina N.V. et al. // Intern. J. Advanced Engineering, Management and Science. – 2017. – Vol. 3, No 3. – P. 226–232.
- Wannek C. High-temperature PEM fuel cells: Electrolytes, cells and stacks // Hydrogen and fcells: Fundamentals, Technologies and Applications, ed. D. Stolten, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2010, P. 17–40.
- Lee S.-Y., Yasuda T., Watanabe M. Fabrication of protic ionic liquid/sulphonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells // J. Power Sources. – 2010. – Vol. 195 (18). – P. 5909–5914. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.045
- 7. *Ye Y.-S., Rick J. and Hwang B.-J.* Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells // Polymers. 2012. Vol. 4, P. 913–963. doi.org/10.3390/polym4020913
- Laberty-Robert C., Valle K., Pereira F. et al. Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells // Chem. Soc. Rev. – 2011. – Vol 40. – P. 961 – 1005. doi.org/10.1039/c0cs00144a
- Diao H., Yan F., Qiu L. et al. High performance cross-linked poly(2-acrylamido-2-methylpropansulfonic acid)-based proton exchange membranes for fuel cells // Macromolecules. – 2010. – 43, P. 6398–6405. doi.org/10.1021/ma1010099
- 10. *Matsuura Yu., Matsukawa K., Kawabata R. et al.* Synthesis of polysilane-acrylamide copolymers by photopolymerization and their application to polysilane-silica hybrid thin films // Polymer. 2002. Vol. 43. P. 1549–1553. doi: 10.1016/S0032-3861(01)00693-0
- 11. *Van Krevelen D.W.* The properties and chemical structure of polymers. Moscow: Khimiya, 1976 413 p. (in Russian).
- Janczuk B., Zdziennicka A. A study on the components of surface free energy of quartz from contact angle measurements // Journal of Materials Science. – 1994. – Vol. 29. – P. 3559– 3564. doi: 10.1007/BF00352063.

- Dobrovolsky Yu.A., Pisareva A.V., Leonova L.S. et al. Novel proton conductive membranes for fuel cells and gas sensors // Alternativnaya energetika i ekologiya. – 2004. – 12(20). – P. 36–41 (in Russian).
- Tamaki R., Naka K., Chujo Y. Synthesis of poly(N,N'-dimethylacrylamide)/silica gel polymer hybrids by in situ polymerization method // Polymer Journal. – 1998. – Vol. 30, No. 1, P. 60–65. doi.org/10.1295/polymj.30.60.

SUMMARY

Khrystyna RYMSHA, Mariia ZHYHAILO, Oksana DEMCHYNA, Iryna YEVCHUK ORGANO-INORGANIC SULFOGROUP-CONTAINING MEMBRANES FOR FUEL CELLS

Department of Physico-Chemistry of Fossil Fuels, L.M. Lytvynenko Institute of Physico-Organic Chemistry and Coal Chemistry Naukova Str., 3a, 79053 Lviv, Ukraine e-mail: demchynaoksana@ukr.net

The polymeric and organic-inorganic sulfogroup-containing membranes of various composition based on acrylic monomers (acrylonitrile, acrylamide and 3-sulfopropyl acrylate potassium salt) and sol-gel systems of tetraethoxysilane (TEOS - H₂O - C₂H₅OH) were successfully synthesized by in situ photoinitiated copolymerization in the presence of photoinitiator and cross-linker. The determined content of the gel fraction in the synthesized films was > 98 % indicating that the UV-initiated polymerization of acrylates under the chosen conditions was very high. The kinetics of the process of photoinitiated polymerization of a mixture of acrylates in the absence and in the presence of a sol-gel system was studied by means of laser interferometry. Kinetic parameters of the process (time of maximal rate achievement, maximal rate of the process, conversion at maximal rate) were calculated. Free surface energy and its components (dispersive and hydrogen) for prepared polymer and organic-inorganic nanocomposite membranes at varying of acrylic monomers/sol-gel system ratio were estimated by contact angle measurements. The composition of the polymer matrix and the content of the inorganic component have a significant effect on the kinetics of the polymerization process and on the structure of the resulting materials, which is confirmed by the change in their hydrophobic-hydrophilic balance. The presence of sulfogroups in the obtained nanocomposite materials provides their proton conductivity. Specific proton conductivity of the synthesized materials, measured by impedance spectroscopy method, is sufficiently high $-10^{-3} - 10^{-2}$ Sm/cm and comparable with that for Nafion. The conducted researches can be used for the development of efficient proton conductive membranes for application in fuel cells.

Keywords: organic-inorganic nanocomposite, sulfocontaining proton-conductive membrane, sol-gel method, photoinitiated polymerization, free surface energy.

Стаття надійшла: 25.03.2018. Після доопрацювання: 11.09.2017. Прийнята до друку: 28.09.2018. УДК 544.774.4:544.725

Роман ПЕТРИШИН, Зіновій ЯРЕМКО

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН І РН СЕРЕДОВИЩА НА ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ ДІОКСИДУ ТИТАНУ

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Дорошенка, 41, 79000 Львів, Україна e-mail: rspetryshyn@gmail.com

Для регулювання електроповерхневих властивостей водних суспензій амфотерних оксидів та їхньої агрегативної стабільності часто використовують зміну рН середовища та добавки поверхнево-активних речовин. Ми вивчили вплив двох поверхнево-активних речовин: аніонної – додецилбензолсульфонату натрію, та катіонної – бензетоній хлориду, на електроповерхневі властивості водних суспензій діоксиду титану рутильної модифікації у широкому діапазоні рН суспензій.

Зясували, що електроповерхневі властивості суспензій діоксиду титану залежать від pH середовища та від адсорбції поверхнево-активних речовин, яка також залежить від pH середовища. Сукупний вплив фізико-хімічних процесів, які відбуваються у суспензіях діоксиду титану, оцінювали за різницею pH суспензій, виготовлених на основі водних розчинів, і pH суспензій, виготовлених на основі розчинів поверхнево-активних речовин, ДрН.

Одержані результати добре узгоджуються з сучасними уявленнями про адсорбцію іонних поверхнево-активних речовин на заряджених поверхнях і свідчать про те, що адсорбція молекул поверхнево-активних речовин на однойменно зарядженій поверхні є незначною і величина ДрН майже не залежить від їхньої концентрації для бензетоній хлориду в кислій ділянці та додецилбензолсульфонату натрію у лужній ділянці, і навпаки – адсорбція молекул поверхнево-активних речовин на протилежно зарядженій поверхні значна і величина ДрН суттєво залежить від їхньої концентрації для бензетоній хлориду в лужній ділянці та додецилбензолсульфонату натрію в кислій ділянці.

Ключові слова: водні суспензії, діоксид титану, електроповерхневі властивості, додецилбензолсульфонат натрію, бензетоній хлорид, pH суспезій.

Вступ

Поверхневий заряд амфотерних оксидів/гідроксидів металів у водних суспензіях утворюється внаслідок реакції кислотно-основної взаємодії молекул води з поверхневими функціональними групами кислотного й основного характеру. У цьому випадку потенціалвизначальними йонами є йони H^+ чи OH^- . Тому величина і знак поверхневого заряду залежить від pH середовища відповідно до хімічних рівноваг, які визначають участю амфотерних поверхневих гідроксильних груп (=M-OH) [1].

$$\equiv \mathbf{M} - OH_{2(S)}^{+} \longleftrightarrow \mathbf{M} - OH_{(S)} + H_{(l)}^{+},$$

$$\equiv \mathbf{M} - OH_{(S)} \longleftrightarrow \mathbf{M} - O_{(S)}^{-} + H_{(l)}^{+},$$
(1)

де = $M - OH_{2(S)}^+$ – поверхнева група, яка виникає на поверхні внаслідок адсорбції протону H⁺ із рідкої об'ємної фази; = $M - OH_{(S)}^-$ – нейтральна поверхнева гідроксильна група; = $M - O_{(S)}^-$ – поверхнева група, яка виникає на поверхні внаслідок дисоціації гідроксильної групи і переходу протону H⁺ у рідку об'ємну фазу; K_1 і K_2 – константи, які є кількісною мірою кислотності й основності поверхневих гідроксильних груп.

Інтегральною характеристикою електроповерхневих властивостей заряджених поверхонь є точка нульового заряду, яку широко використовують для обґрунтування практичного використання амфотерних оксидів [2]. За однакової концентрації поверхневих іонізованих груп $\equiv M - OH_{2(S)}^+$ і $\equiv M - O_{(S)}^-$ поверхня стає незарядженою і такий стан відповідає точці нульового заряду, $\sigma = 0$. Цей стан характеризують pH середовища – pH₀, який визначають із умови, що $\left[H_0^+\right]^2 = K_1K_2$. Тоді

$$pH_0 = 0,5(pK_1 + pK_2).$$
⁽²⁾

Серед оксидів металів особливу зацікавленість становить діоксид титану рутильної модифікації через його унікальні фізичні та хімічні властивості, які зумовлюють його застосування у виробництві пігментів, наповнювачів, адсорбентів, компонентів кераміки тощо. Оскільки вимоги до якості композицій з його використанням постійно зростають, то останнім часом використовують порошки діоксиду титану, поверхня яких модифікована неорганічними й органічними речовинами. Модифікування поверхні діоксиду титану робить кожну партію цього порошку унікальною за властивостями, які можуть змінюватися в широких межах залежно від умов одержання, а саме: зміщується гідрофільно-ліпофільний баланс поверхні частинок і суттєво зростає макроскопічна неоднорідність (мозаїчність) поверхні. Таке модифікування поверхні діоксиду титану, з одного боку, відкриває нові можливості у формуванні необхідних технологічних та експлуатаційних властивостей його композицій, а з іншого – зумовлює ускладнення міжфазової взаємодії та потребує подальших наукових досліджень.

Положення точки нульового заряду для діоксиду титану рутильної модифікації залежить від способу його одержання і коливається в межах від pH \approx 4 до pH \approx 6 [3]. Модифікування поверхні діоксиду титану неорганічними й органічним сполуками зумовлює зміщення точки нульового заряду та зміну його електроповерхневих властивостей [4]. Однак тільки такого модифікування поверхні діоксиду титану неорганічними й органічними речовинами недостатньо для завершального регулювання колоїдно-хімічних властивостей суспензій діоксиду титану відповідно до вимог технологічних процесів, тому використовують нейонні [5, 6] та йонні [7–13] поверхнево-активні речовини (ПАР), низькомолекулярні електроліти [14–18], поліелектроліти [8, 19], а також зміну pH середовища [6, 17, 20]. Втім сукупний вплив цих чинників на колоїдно-хімічні властивості водних суспензій діоксиду титану вивчено недостатньо. Тому мета нашого дослідження – вивчити одночасний вплив рH середовища та добавок промислових ПАР на електроповерхневі властивості

водних суспензій діоксиду титану, а його завдання – визначити залежності різниці рН суспензій і рН вихідних водних розчинів, на основі яких приготовані суспензії, від концентрації ПАР і рН вихідних водних розчинів.

Експериментальна частина

У дослідженнях використано такі матеріали та речовини:

- порошок діоксиду титану з середнім діаметром 0,23 ± 0,03 мкм, який для збільшення активності та питомої поверхні модифікований неорганічними оксидами (4% Al₂O₃ та 2% SiO₂), а для регулювання гідрофільно-ліпофільного балансу (змочування) – прищепленими органічними групами (DuPont, США);
- бензетоній хлорид (ВТС) з молярною масою 448 г/моль і вмістом основної речовини 97 % (Aldrich); структурна формула –

$$\begin{bmatrix} CH_{3} & CH_{3} \\ H_{3}C - CH_{2} & CH_{3} \\ CH_{3} & CH_{3} \end{bmatrix} - O - CH_{2} - CH_{2} - O - CH_{2} - CH_{3} - N - CH_{2} \\ CH_{3} & CH_{3} \end{bmatrix} C\overline{I}$$

спрощена – $R'R''_{2}-N^{+}Cl^{-}$, критична концентрація міцелоутворення дорівнює 1,8·10⁻³ моль/л [21];

 додецилбензолсульфонат натрію (DBSNa) з молярною масою 348 г/моль і вмістом основної речовини 97% (Aldrich); структурна формула –



спрощена – $\text{R-OSO}_2^-\text{Na}^+$, критична концентрація міцелоутворення перебуває у межах (1,2 – 1,5)·10⁻³ моль/л [22];

бідистильовану воду з питомою електропровідністю менше 0,27 мСм/м.

Суспензії діоксиду титану готували на основі водних розчинів ПАР відповідної концентрації шляхом механічного перемішування протягом 2 год. Концентрація твердої фази в усіх суспензіях становила 1 г/дм³. Кислотно-основний баланс змінювали додаванням відповідної кількості розчинів HCl чи KOH, контролювали його за допомогою pH-метра – pH-150M. Експериментально вимірювали pH вихідних розчинів і pH суспензій після досягнення адсорбційної рівноваги.

Результати та їхнє обговорення

Результати дослідження впливу pH вихідних розчинів і добавок ПАР на pH приготованих суспензій діоксиду титану зображені на рис. 1. У кислій ділянці, де відбувається адсорбція йонів H⁺ на твердій поверхні діоксиду титану, pH суспензій вищий, ніж вихідних розчинів ПАР, чи бідистильованої води з різним pH, на основі яких були приготовані суспензії, а у лужній ділянці – навпаки.



Рис 1. Залежність pH суспензій від pH вихідних розчинів ПАР: DBSNa (*a*) і BTC (δ). Концентрація DBSNa, моль/л: 1 – 0; 2 – 1,44·10⁻⁴; 3 – 5,75·10⁻⁴; 4 – 1,44·10⁻³; 5 – 2,87·10⁻³. Концентрація BTC, моль/л: 1 – 0; 2 – 1,12·10⁻⁴; 3 – 4,46·10⁻⁴; 4 – 1,12·10⁻³; 5 – 2,23·10⁻³.

Fig. 1. The dependence of pH of suspensions on the pH of the initial solutions of surfactants: DBSNa (a) and BTC (b). Concentration of DBSNa, mol/l: 1 - 0; 2 - 1, $44 \cdot 10^{-4}$; 3 - 5, $75 \cdot 10^{-4}$; 4 - 1, $44 \cdot 10^{-3}$; 5 - 2, $87 \cdot 10^{-3}$. Concentration of BTC, mol/l: 1 - 0; 2 - 1, $12 \cdot 10^{-4}$; 3 - 4, $46 \cdot 10^{-4}$; 4 - 1, $12 \cdot 10^{-3}$; 5 - 2, $23 \cdot 10^{-3}$.

Розглядаючи міжфазову взаємодію амфотерних оксидів у водному середовищі відповідно до поверхневих реакцій (1), рівноважний стан можна описати відповідними константами рівноваг K_1 і K_2

$$K_{1} = \frac{[H_{(l)}^{+}][\equiv M - OH_{(S)}]}{[\equiv M - OH_{2(S)}^{+}]},$$
(3)

$$K_{2} = \frac{[H_{(l)}^{+}][\equiv M - O_{(s)}^{-}]}{[\equiv M - OH_{(s)}]},$$
(4)

де $[\equiv M - OH_{(S)}]$ – концентрація нейонізованих поверхневих груп $\equiv M - OH_{(S)}$, $[\equiv M - O_{(S)}^-]$ – концентрація негативно заряджених поверхневих груп $\equiv M - O_{(S)}^-$, $[\equiv M - OH_{2(S)}^+]$ – концентрація позитивно заряджених поверхневих груп $\equiv M - OH_{2(S)}^+$, $[H_{(I)}^+]$ – концентрація йонів водню у рідкій фазі. Для опису електроповерхневих властивостей діоксиду титану доцільно використати частки йонізованих поверхневих груп $\equiv M - O_{(S)}^-$ (α) та $\equiv M - OH_{2(S)}^+$ (β) у його водних суспензіях

$$\alpha = \frac{[\equiv \mathbf{M} - O_{(S)}^{-}]}{[\equiv \mathbf{M} - O_{(S)}^{-}] + [\equiv \mathbf{M} - OH_{2(S)}^{+}] + [\equiv \mathbf{M} - OH_{(S)}^{-}]},$$
(5)

$$\beta = \frac{[\equiv \mathbf{M} - OH_{2(S)}^{+}]}{[\equiv \mathbf{M} - O_{(S)}^{-}] + [\equiv \mathbf{M} - OH_{2(S)}^{+}] + [\equiv \mathbf{M} - OH_{(S)}^{-}]}.$$
(6)

Врахувавши визначення часток іонізованих груп α і β і комбінуючи рівняння (3) і (4), знаходимо концентрацію йонів водню у водних суспензіях діоксиду титану

$$[H_{(l)}^+]_w = \sqrt{\frac{K_1 K_2 \beta}{\alpha}}$$
(7)

У суспензіях діоксиду титану, які приготовані на основі розчинів додецилбензолсульфонату натрію, додатково визначають таку рівновагу:

$$\equiv \mathbf{M} - OH_{2(S)}^{+} + O_2SO - R_{(l)} \xleftarrow{K_3} \equiv \mathbf{M} - OH_2^{+} \dots O_2SO - R_{(S)}$$
(8)

з константою рівноваги

$$K_{3} = \frac{\left[\equiv M - OH_{2}^{+} \dots^{-}O_{2}SO - R_{(S)}\right]}{\left[\equiv M - OH_{2(S)}^{+}\right]\left[^{-}O_{2}SO - R_{(I)}\right]},$$
(9)

де $[^{-}O_2SO - R_{(l)}]$ – концентрація сульфатних груп $^{-}O_2SO - R_{(l)}$ у розчині; $[\equiv M - OH_2^+ ...^- O_2SO - R_{(s)}]$ – концентрація поверхневих комплексів сульфатних груп $^{-}O_2SO - R_{(l)}$ з позитивно зарядженими поверхневими групами $\equiv M - OH_{2(s)}^+$.

Прийнявши, що відношення концентрації зв'язаних позитивно заряджених поверхневих груп $\equiv M - OH_{2(S)}^+$ до концентрації незв'язаних ε у розчинах DBSNa визначається співвідношенням

$$\mathcal{E} = \frac{\left[\equiv \mathbf{M} - OH_2^+ \dots^- O_2 SO - R_{(S)}\right]}{\left[\equiv \mathbf{M} - OH_{2(S)}^+\right]},\tag{10}$$

комбінуючи рівняння (9) і (3), знаходимо концентрацію йонів водню у суспензіях діоксиду титану, які приготовані на основі розчинів DBSNa

$$[H_{(l)}^{+}]_{An} = \frac{K_{1}(K_{3}C_{An} / \varepsilon - 1)}{K_{3}[\equiv M - OH_{(S)}]}.$$
(11)

Тут C_{An} – концентрація DBSNa у вихідних розчинах.

Оцінити вплив добавок DBSNa на зміну pH середовища суспензій можна за співвідношенням концентрації йонів водню у суспензіях з добавками DBSNa і pH вихідних водних розчинів

$$\frac{[H_{(l)}^{+}]_{An}}{[H_{(l)}^{+}]_{w}} = \frac{(K_{3}C_{An} / \varepsilon - 1)\sqrt{K_{1}\alpha}}{K_{3}[\equiv M - OH_{(S)}]\sqrt{K_{2}\beta}}.$$
(12)

Перейшовши від концентрації йонів водню до водневого показника знаходимо зміну рН середовища суспензій порівняно з рН вихідних розчинів, а саме величину ΔpH

$$\Delta pH = pH_w - pH_{An} = \lg \frac{\sqrt{K_1 \alpha}}{K_3 [\equiv M - OH_{(S)}] \sqrt{K_2 \beta}} + \lg \left(\frac{K_3 C_{An}}{\varepsilon} - 1\right) , \qquad (13)$$

де *pH*_{An} – pH середовища суспензій, приготованих на основі розчинів DBSNa. У суспензіях діоксиду титану, які приготовані на основі розчинів бензетоній хлориду, увстановлюється така рівновага:

$$\equiv \mathbf{M} - O_{(S)}^{-} + {}^{+}N - R'R''R'''_{2(I)} \longleftrightarrow \equiv \mathbf{M} - O^{-}...^{+}N - R'R''R'''_{2(S)},$$
(14)

з такою константою:

$$K_{4} = \frac{\left[\equiv \mathbf{M} - O^{-} \dots^{+} N - R' R'' R_{2(S)}^{m}\right]}{\left[\equiv \mathbf{M} - O^{-}\right]\left[{}^{+} N - R' R'' R_{2(I)}^{m}\right]}.$$
(15)

Комбінуючи рівняння (15) і (4), знаходимо концентрацію йонів водню у суспензіях діоксиду титану, приготованих на основі розчинів ВТС

$$[H_{(l)}^{+}]_{K_{l}} = \frac{K_{2}K_{4}[\equiv M - OH_{(S)}]}{K_{4}C_{An} / \varepsilon - 1}.$$
(16)

За співвідношенням концентрації йонів водню у суспензіях з добавками ВТС та їхньої концентрації у вихідних водних розчинах

$$\frac{[H_{(l)}^{+}]_{K_{l}}}{[H_{(l)}^{+}]_{w}} = \frac{K_{4}[\equiv M - OH_{(S)}]\sqrt{K_{2}\alpha}}{K_{4}C_{K_{l}} / \varepsilon - 1\sqrt{K_{1}\beta}},$$
(17)

знаходимо зміну рН середовища суспензій порівняно з рН вихідних розчинів, а саме величину ΔpH

$$\Delta pH = pH_{w} - pH_{Kt} = \lg \frac{K_4 [\equiv M - OH_{(S)}] \sqrt{K_2 \alpha}}{\sqrt{K_1 \beta}} - \lg \left[\frac{K_4 C_{Kt}}{\varepsilon} - 1\right], \quad (18)$$

С_{К1} – концентрація катіонної ПАР у вихідних де розчинах; $\varepsilon = \frac{\left[= M - O^- \dots^+ N - R' R'' R''_{2(S)}\right]}{\left[= M - O^-_{(S)}\right]} -$ відношення концентрації зв'язаних негативно

заряджених поверхневих груп $\equiv M - O^{-} ...^{+} N - R' R'' R'''_{2(S)}$ до концентрації незв'язаних $\equiv M - O_{(S)}^{-}$.

Залежності величини ДрН від концентрації ПАР для різних рН вихідних розчинів ПАР, на основі яких приготовані суспензії, зображено на рис. 2.

Відхилення величини ДрН від нульового значення може свідчити про перерозподіл іонів водню між об'ємною рідкою фазою та твердою поверхнею діоксиду титану та зміну електроповерхневих властивостей суспензій внаслідок адсорбції молекул ПАР. Якщо $\Delta p H > 0$, то концентрація йонів водню в об'ємній фазі водних

суспензій з добавками ПАР більша порівняно з концентрацією йонів водню в об'ємній фазі водних суспензій без добавок ПАР. І навпаки, якщо $\Delta pH < 0$, то концентрація йонів водню в об'ємній фазі водної суспензії з добавками ПАР менша порівняно з концентрацією йонів водню в об'ємній фазі водних суспензій без добавок ПАР. Такі зміни рН суспензій з добавками ПАР порівняно з рН суспензій без добавок ПАР. Такі зміни рН суспензій з добавками ПАР порівняно з рН суспензій без добавок ПАР. Такі зміни рН суспензій з добавками ПАР порівняно з рН суспензій без добавок ПАР зумовлені багатьма взаємопов'язаними фізико-хімічними процесами, які можуть одночасно відбуватися в об'ємі суспензії та на твердій поверхні діоксиду титану (рис. 3), а саме:

- а) іонізація молекул води;
- б) гідроліз солі слабкої кислоти та сильної основи DBSNa, R-OSO₂⁻Na⁺;
- в) гідроліз солі сильної кислоти та слабкої основи ВТС, R'R "R_2"-N⁺Cl⁻;
- г) надмолекулярні утворення у розчинах ПАР (міцелоутворення);
- д) адсорбція молекул ПАР та їхніх міцел на твердій поверхні;
- е) адсорбція/десорбція іонів водню на твердій поверхні.



Puc 2. Залежність ДрН від концентрації ПАР – DBSNa (a) і BTC (б) для різних pH вихідних розчинів ПАР, на основі яких вони були приготовані: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 9; 5 – 11.
Fig. 2. The dependence of ДрН on the concentration of surfactant – DBSNa (a) and BTC (b) for different pH of the initial solutions of surfactants on the basis of which they were prepared: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 9; 5 – 11.

Сьогодні немає змоги для такої складної адсорбційної системи кількісно оцінити вклад кожного з перерахованих фізико-хімічних процесів у зміни pH суспензій. Тому ми запропонували оцінювати вплив перерахованих фізико-хімічних процесів на електроповерхневі властивості діоксиду титану в його суспензіях за сумарною кількісною оцінкою, а саме за різницею pH суспензій, виготовлених на основі водних розчинів, та pH суспензій, які виготовлені на основі розчинів ПАР, тобто за величиною ΔpH, яка визначена на підставі рівнянь (13) і (18).



Рис 3. Схематичне зображення фізико-хімічних процесів, які можуть відбуватися в об'ємі суспензії та на твердій поверхні діоксиду титану за наявності молекул ПАР.

Fig. 3. A schematic representation of physical and chemical processes that can take place both in suspension volume and solid surface of titanium dioxide in the presence of surfactant molecules.

Для аніонної ПАР DBSNa величина ΔpH у кислій ділянці набуває від'ємні значення і суттєво залежить від концентрації ПАР, а у лужній ділянці майже не залежить від концентрації ПАР, набуваючи додатних значень (рис. 2.а). Для катіонної ПАР ВТС, навпаки у лужній ділянці величина ΔpH суттєво залежить від концентрації ПАР і набуває від'ємні значення і майже не залежить від неї у кислій ділянці, приймаючи додатні значення (рис. 2.б). Такий характер залежності величини ΔpH від концентрації ПАР можна пояснити тим, що адсорбція їхніх молекул найбільша у випадку, коли поверхня діоксиду титану протилежно заряджена, а саме для DBSNa у кислій ділянці та для BTC у лужній. Адсорбція молекул ПАР на однойменно зарядженій поверхні незначна і зменшується зі збільшенням заряду поверхні та величина ΔpH майже не залежить від концентрації ПАР для бензетоній хлориду у кислій ділянці та додецилбензолсульфонату натрію у лужній.

Висновки

- Проведені дослідження pH водних суспензій діоксиду титану, які приготовані на основі розчинів ПАР, дають змогу зробити такі висновки:
- електроповерхневі властивості водних суспензій діоксиду титану зумовлені зміною pH середовища та адсорбцією молекул ПАР, яка залежить від pH середовища;
- вплив фізико-хімічних процесів, які відбуваються у суспензіях діоксиду титану, на його електроповерхневі властивості можна кількісно оцінити за величиною ΔpH, тобто різницею pH суспензій, виготовлених на основі водних розчинів, та pH суспензій, які виготовлені на основі розчинів поверхнево-активних речовин;
- залежність величини Δ*pH* від концентрацій ПАР і pH вихідних розчинів добре узгоджується із сучасними уявленнями про адсорбцію йонних ПАР на заряджених поверхнях, а саме: адсорбція молекул ПАР на однойменно зарядженій поверхні незначна і величина Δ*pH* майже не залежить від концентрації ПАР для бензетоній хлориду у кислій ділянці та додецилбензолсульфонату натрію у лужній ділянці, і навпаки – адсорбція молекул ПАР на протилежно зарядженій поверхні є значною і величина Δ*pH* суттєво залежить від концентрації ПАР для бензетоній хлориду у лужній ділянці та додецилбензолсульфонату натрію у кислій.

Одержані результати можна використати для регулювання колоїдно-хімічних властивостей технологічних композицій під час одержання нанокопозитних матеріалів.

ЛІТЕРАТУРА

- Parks G. A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and hidroxo complex systems // Chem. Rev. – 1965. – Vol. 65. – P. 177–198. (https://doi.org/10.1021/cr60234a002).
- Kosmulski M. Isoelectric points and of zero charge of metal(hydr)oxides: 50 years after Parks review // Adv. Colloid Interface Sci. – 2016. – Vol. 238. – P. 1–61. (https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005).
- Kosmulski M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update // Adv. Colloid Interface Sci. – 2018. – Vol. 251. – P. 115–138. (https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.10.005).
- 4. *Khalameida S., Skvarek E., Janusz W. et al.* Electrokinetic and adsorption properties of different titanium dioxides at the solid/solution interface // Cent. Eur. J. Chem. 2014. Vol. 12. P. 1194–1205 (https://doi.org/10.2478/s11532-014-0568-5).
- Tkachenko N. H., Yaremko Z. M., Bellmann C. et al. The influence of ionic and nonionic surfactants on aggregative stability and electrical surface properties of aqueous suspensions of titanium dioxide // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – Vol. 299. – P. 686–695. (https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.008).

- Petryshyn R. S., Yaremko Z. M., Soltys M. M. Effects of surfactants and pH of medium on zeta potential and aggregation stability of titanium dioxide suspensions // Colloid J. – 2010. – Vol. 72. – P. 517–522 (https://doi.org/10.1134/S1061933X10040125).
- Núñez-Rojas E., Domínguez H. Computational studies on the behavior of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) at TiO₂ (rutile)/water interfaces // J. Colloid Interface Sci. – 2011. – Vol. 364. – P. 417–427 (https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.069).
- Holmes B., Swansen J., Buck K. et al. Investigations of the interaction and phase transfer to a TiO₂ surface of water soluble dyes with polyelectrolyte/surfactant complexes using ultraviolet-visible spectroscopy and multivariate least squares analysis // Colloids Surf., A. – 2012. – Vol. 404. – P. 36–46 (https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.04.003).
- Godinez I. G., Darnault C. J., Khodadoust A. P et al. Deposition and release kinetics of nano-TiO2 in saturated porous media: Effects of solution ionic strength and surfactants // Environ. Pollut. – 2013. – Vol. 174. – P. 106–113 (https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.11.002).
- Zhang X., Wang F., Liu B. et al. Adsorption of DNA oligonucleotides by titanium dioxide nanoparticles // Langmuir. – 2014. – Vol. 30. – P. 839–845 (https://doi.org/10.1021/la404633p).
- Mahata S., Mondal B., Mahata S. S. et al. Chemical modification of titanium isopropoxide for producing stable dispersion of titania nano-particles // Mater. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 151. – P. 267–274 (https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.065).
- Vlasova N. N., Martitan O. V., Golovkova L. P. Adsorption of components of nucleic acids on a titanium dioxide surface // Colloid J. – 2015. – Vol. 77. – P. 425–430 (https://doi.org/10.1134/S1061933X15040213).
- Marquez A., Berger N., Feine A. et al. Bovine serum akbumin adsorption on TiO₂ colloids: the effect of particle agglomeration and surface composition // Langmuir. – 2017. – Vol. 33. – P. 2551–2558 (https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03785).
- Xu G., Zhang J., Li G., Song G. Effect of complexation on the zeta potential of titanium dioxide dispersions // J. Dispersion Sci. Technol. – 2003. – Vol. 24. – P. 527–535 (https://doi.org/10.1081/DIS-120021807).
- Xu G., Xu L., Pan S., Song G. HPAM as a stabilizer of titania suspensions with concentrated electrolyte // Colloids Surf., A. – 2004. –Vol. 232. – P. 49–53 (https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.10.006).
- Tkachenko N. H., Yaremko Z. M., Bellmann C. Effect of 1-1-charged ions on aggregative stability and electrical surface properties of aqueous suspensions of titanium dioxide // Colloids Surf., A. – 2006. – Vol. 279. – P. 10–19 (https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.09.037).
- Loosli F., Le Coustumer P., Stoll S. Effect of electrolyte valency, alginate concentration and pH on engineered TiO₂ nanoparticle stability in aqueous solution // Sci. Total Environ. – 2015. – Vol. 535. – P. 28–34 (https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.037).
- Rosenholm J. B., Kosmulski M. Peculiar charging effects on titania in aqueous 1: 1, 2: 1, 1: 2 and mixed electrolyte suspensions // Advances in Colloid and Interface Science. – 2012. – Vol. 179. – P. 51–67 (https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.06.014).
- Singh B. P., Nayak S., Samal S. et al. The role of poly (methacrylic acid) conformation on dispersion behavior of nano TiO₂ powder // Appl. Surf. Sci. – 2012. – Vol. 258. – P. 3524– 3531 (https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.107).
- Петришин Р. С., Яремко З. М., Солтис М.М. Визначення констант іонізації поверхневих гідроксильних груп модифікованого діоксиду титану у його водних суспензіях // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4. – С. 165–171 (https://doi.org/10.15407/hftp04.02).

- Tugay A.V., Zakordonskiy V.P. Regularities in the association of polymethacrylic acid with benzethonium chloride in aqueous solutions // Russ. J. Phys. Chem. – 2006. – Vol. 80. – P. 909–914 (https://doi.org/10.1134/S0036024406060124).
- 22. *Rosen M. J.* Surfactants and Interfacial Phenomena. N.Y.: John Wiley & Sons. 2004. 454 p (https://doi.org/10.1002/ange.19790910534).

SUMMARY

Roman PETRYSHYN, Zinovy YAREMKO

THE INFLUENCE OF SURFACTANTS AND PH OF ENVIRONMENT ON THE ELECTRO-SURFACE PROPERTIES OF AQUEOUS SUSPENSION OF TITANIUM DIOXIDE

Ivan Franko National University of Lviv, Doroshenka Str., 41, 79000 Lviv, Ukraine e-mail: rspetryshyn@gmail.com

To regulate the electro-surface properties of aqueous suspensions of amphoteric oxides and their aggregative stability, changes in the pH of the medium and the addition of surfactants are often used. In this work, the effect of two surfactants: anionic – sodium dodecylbenzene sulfonate and cationic – benzethonium chloride on the electrical properties of aqueous suspensions of titanium dioxide of rutile modification in a wide range of pH solutions has been studied.

The investigated titanium dioxide powder with an average particle diameter of $0.23 \pm 0.03 \mu m$ was modified with inorganic oxides (4% Al₂O₃ and 2% SiO₂) and grafted organic groups to provide the necessary properties and adjust the hydrophilic-lipophilic balance. Solutions of surfactants and suspensions were prepared in bidistilled water with a specific electrical conductivity of no more than 0.27 mS/m. The acid-base balance was varied by adding corresponding volumes of HCl or KOH solutions.

It is shown that the electro-surface properties of titanium dioxide suspensions depend on both the pH of the medium and the adsorption of surfactants, which in turn depends on the pH of the medium. The cumulative effect of the physico-chemical processes occurring in suspensions of titanium dioxide was estimated by the difference in pH of suspensions made on the basis of aqueous solutions, and the pH of the suspensions made from solutions of surfactants, ΔpH . Such changes in the pH of suspensions in the presents of surfactants in comparison with the pH of suspensions without surfactants can be caused by a series of interconnected physico-chemical processes that can take place both in suspension volume and on solid surfaces of titanium dioxide, namely:

- a) ionization of water molecules;
- b) hydrolysis of a salt of weak acid and a strong base sodium dodecylbenzenesulfonate;
- c) hydrolysis of a strong acid salt and a weak base benzethonium chloride;
- d) supramolecular formations in solutions of surfactants (micelles);
- e) adsorption of surface-active substances and their micelles on a solid surface;
- f) adsorption / desorption of hydrogen ions on a solid surface.

The obtained results are in good agreement with modern ideas about the adsorption of ionic surfactants on charged surfaces and show that the adsorption of molecules of surfactants on an identically charged surface is negligible. The value of ΔpH is almost independent of their concentration for benzethonium chloride in the acidic region and sodium dodecylbenzenesulfonate in the alkaline region, and vice versa – the adsorption of surfactant molecules on the opposite charged surface is significant and the value of ΔpH essentially depends on their concentration for benzethonium chloride in the alkaline region and sodium dodecylbenzenesulfonate in the alkaline region and sodium dodecylbenzenesulfonate in the acidic region, respectively.

Keywords: aqueous suspensions, titanium dioxide, electro-surface properties, sodium dodecylbenzenesulfonate, benzethonium chloride, pH of suspension.

> Стаття надійшла: 31.05.2018. Після доопрацювання: 10.09.2018. Прийнята до друку: 28.09.2018.

УДК 544.023.2:722.5 547.551+676.026.723.2

Михайло ЯЦИШИН, Вікторія МАКОГОН, Ульяна ЦІКО, Олександр РЕШЕТНЯК

КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ ТА ПРИРОДНИХ МІНЕРАЛІВ: КОРОТКИЙ ОГЛЯД. 2. ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Львівський національний університет імені Івана Франка вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua

Проведено огляд літератури з проблем синтезу, дослідження фізико-хімічних властивостей та застосування композиційних матеріалів на основі поліаніліну та природніх мінералів, як-от монтморилоніт, каолініт, цеоліт, глауконіт та ін. Показано, що для синтезу композиційних матеріалів (гібридних матеріалів із поліаніліном) варто насамперед виділити дві групи: перша – силікатних мінералів, головно, шаруватих силікатів, які входять до складу основної маси глин і є так званими філосилікатами, як-от монтморилоніт, каолініт тощо, і друга – каркасних природних мінералів, як-от цеоліт, пемза тощо. Подібні гібридні матеріали можуть бути як органічно-неорганічними, так і неорганічно-органічними. Розглянуто різні природні мінерали як компоненти композиційних матеріалів з поліаніліном. Проведено аналіз літератури по методах підготовки природних мінералів для проведення синтезів композиційних матеріалів. Проаналізовано методи, умови та механізми синтезу композитів на основі поліаніліну та природних мінералів. Проведено аналіз електропровідних властивостей композитних матеріалів, термічної стабільності та механічних властивостей композитів на основі природних мінералів та поліаніліну. Розглянуто можливості застосування композиційних матеріалів на основі поліаніліну та природних мінералів.

Ключові слова: природні мінерали, поліанілін, гібридні композити, синтез, властивості, застосування.

Вступ

Синтез та фізико-хімічні властивості гібридних матеріалів на основі не електропровідних чи електропровідних полімерів (ЕПП) та природних мінералів (ПМ) чи мінеральних глин (МГ), вже тривалий час є актуальною науковою проблемою [1–5]. Залежно від вмісту компонентів такі матеріали можуть бути як органічно-неорганічними, так й неорганічно-органічними і є пов'язаними природним зв'язком між двома "світами" хімії – неорганічною та органічною хіміями. Кожна з яких є дуже вагомим внеском у матеріалознавчу галузь і кожна з характерними властивостями, які приводять до різних переваг та обмежень [6]. За переважаючого вмісту котрогось із компонентів у назві гібридного композиту (ГК) на першому місці повинен стояти той компонент, якого є переважаюча більша кількість [6, 7]. Зазвичай такі композити містять переважаючу кількість органічного компонента — полімера. Однак є дуже багато робіт, у яких вміст органічного компонента може бути в рази меншим за вміст неорганічного компонента, а його називають органічно-неорганічним композитом. Дуже часто неорганічними компонентами таких гібридних композитів (ГК) з різними полімерами є неорганічні матеріали природного походження, а саме ПМ чи МГ [1, 8–10].

Відкриття явища електропровідності в спряжених органічних полімерах зробило їх об'єктами синтезу органічно-неорганічних матеріалів – гібридних матеріалів (ГМ). Електропровідні полімери і поліанілін (ПАн) зокрема, на відміну від неелектропровідних полімерів (НЕПП), є непластичними і їм властива низька механічна міцність. Серед ПМ та МГ, більшість з яких уже є комерційними продуктами з певними торговими марками (ТМ), найчастіше використовують монтморилоніт (ММт), бентоніт (Бт), вермикуліт (Вт), каолініт (Кт), галоїзит (Гт), цеоліт (Цт), палигорськіт (Пт), атапульгіт (Ат), та деякі інші [11]. Значна схильність ПМ та МГ до поглинання води та катіонного обміну робить їх хорошими сорбентами, зокрема, важких металів, радіонуклідів, пестицидів, гербіцидів, нафтопродуктів тощо [12, 13]. Завдяки специфічній структурі і високій термічній стабільності ПМ використовують як каталізатори або носії каталізаторів [13, 14] та теплоізолюючі матеріали. Природа та структура ПМ сприяє їхньому легкому диспергуванню у воді та водних розчинах різних кислот, які зазвичай використовують як середовище для синтезу композитів на основі ПМ і ЕПП.

Наявність поверхневих гідроксильних –О–Н (силанольних Si–OH) груп сприяє утворенню водневих зв'язків з макромолекулами ЕПП, що суттєво поліпшує сумісність компонентів у КМ [15]. Для синтезу КМ використовують практично всі ЕПП, проте найбільш вживаними є ПАн, поліпірол (ППІ) і політіофен [5, 8–10, 16]. Завдяки хімічним структурам, формам і розмірам частинок ПМ вони надають отриманим ГК нові функціональні властивості, зокрема, термічні, оптичні, адсорбційні, каталітичні, реологічні, електромагнітні, механічні та інші [5, 8–10, 16]. ЕПП надають композитам із ПМ насамперед електропровідності, що в кінцевому підсумку значно розширює спектр застосування як неорганічних матеріалів, так і ЕПП. Важливим аспектом проблем синтезу композитних матеріалів на основі ЕППІ і ПМ є питання функціонування ПМ як матриць для синтезу наноструктурованих ЕПП різної морфології та матриць-носіїв наноструктур ЕПП з можливістю використання у різних технологіях.

Композити природний мінерал – поліанілін (ПМ/ПАн), як відомо, можуть бути трьох основних типів: перший – звичайні, незмішані або фазовідокремлені композити, другий – інтеркальовані нанокомпозити і третій тип – деламіновані (ексфолійовані) нанокомпозити [11, 17] (див. рис. 1). Якщо полімер обгортає частинки ПМ і вони просто розсіюються в межах полімерної матриці, отриманий продукт є мікрокомпозитом, тобто композитом з розділеними фазами, і він має такі ж властивості як і звичайні мікрокомпозити. Вважають, що в незмішаних композитах полімер не заходить у галереї чи не утворюється в них за полімеризації. У випадку дифузії мономера чи ЕПП в галереї, шари ПМ залишаються укладеними з ненарушеними або частково нарушеними міжшаровими відстанями, утворюються інтеркальовані композити, у яких полімерні ланцюги інтеркальовані (затиснуті) між силікатними шарами з добре упорядкованою багатошаровою структурою з перемінних полімерних та неорганічних шарів, які чергуються між собою.



Рис. 1. Схематичне зображення типів композитів поліанілін/природний мінерал. **Fig. 1.** Schematic representation of types of composites polyaniline / natural mineral.

Деламіновані композитні структури отримують, коли силікатні шари частинок ПМ повністю відокремлені та рівномірно розподілені (ексфолійовані, розсіяні, розділені – як синоніми для означення цих структур) у безперервному вигляді в полімерній матриці. Ця конфігурація особливо цікава через її максималізовані міжчастинкові полімерно-мінеральні взаємодії, що роблять усю поверхню шарів ПМ доступною для полімеру.

У кислотних розчинах, які зазвичай використовують для синтезу композитів ПАн/ПМ чи ПМ/ПАн, поверхня ПМ набуває від'ємного заряду, який сприяє адсорбції катіонів аніліну на таких поверхнях. Обробка ПМ, як-от вермикуліту, водними розчинами кислот може призводити до розшарування частинок ПМ [18]. Однак, можливо, що під час синтезу мікрокомпозитів (незмішаних композитів) полімер може частково заходити на незначні відстані в міжшарові простори, не порушуючи при цьому міжшарових відстаней. У створенні композитів різного виду важливим є питання співвідношення ЕПП : ПМ, що визначає структуру та фізико-хімічні властивості таких композитів.

1. Природні мінерали як компоненти поліанілінвмісних композитів

Серед ПМ, які використовують для синтезу КМ із ЕПП варто насамперед виділити групу силікатних мінералів, головно, шаруватих силікатів, які можуть бути за структурою і складом індивідуальними ПМ, або входити до складу

основної маси глин разом з іншими мінералами і є так званими філосилікатами. Інша велика група ПМ – це оксиди, складні оксиди (металів та неметалів) та гідроксиди металів. До окремої групи також належать каркасні алюмосилікати типу цеоліту, перовськіту, пемзи тощо [11]. За структурою ПМ бувають з одношаровим пакетом (брусіт, гідраргіліт, хлорити та ін.); з двошаровими (галуазіт, каолініт та ін.); з тришаровими (гідрослюда, монтморилоніт та ін.) та змішаношаруваті ПМ, у яких наявне чергування тришарових пакетів типу тальку, пірофіліту з одношаровим пакетом типу брусіту, гідраргіліту тощо [19]. Структуроутворювальними елементами філосилікатів є паралельно укладені нанорозмірні шари з алюмінієвих октаедрів (О) [AlO₃(OH)₃]⁶⁻ та шари з тетраедрів (Т) кремнію [SiO₄]⁴⁻, так звані пакети, розділені пустотами (галереями), які заповнені гідратованими іонами, головно, Na⁺ та Ca²⁺. Ізоморфні заміщення, наявні в ПМ, а саме тетраедричного Si⁴⁺ на Al^{3+} чи Fe^{3+} або октаедричного Al^{3+} на Mg^{2+} , або Fe^{2+} , створюють негативні заряди на поверхні силікатного та алюмінатного шарів. Отриманий дефіцит заряду розподіляється по поверхні 2 : 1 та компенсується адсорбцією гідратованих катіонів, зазвичай Na⁺ або Ca²⁺, розташованими всередині галереї, що призводить до укладання шарів один на другого. Між собою шари утримуються силами ван-дер-ваальса, отже, міжшарові відстані можуть змінюватися залежно від радіуса наявного катіона та ступеня його гідратації. Зменшення (звуження) міжшарової відстані простежується також під час втрати води, а збільшення (розширення) – під час проникнення в міжшарові простори – інтеркалювання, наприклад молекул здатних до полімеризації [1], як, наприклад, аніліну [20] чи піролу [21], що й використовують дослідники для створення інтеркальованих композитів (див. рис. 1).

Особливе зацікавлення у дослідників викликають ПМ з тришаровими пакетами (2:1), як, наприклад, монтморилоніт, гекторіт, сапоніт, ілліт й вермикуліт, та двошаровими пакетами (1:1), як-от каолініт, галоїзит та каркасні-пористі, головно, цеоліт, завдяки їхньої здатності поглинати деякі катіони та зберігати їх в придатному для обміну (обмінному) стані. Цікавим ПМ для синтезу композитів із ЕПП може бути глауконіт (Гт), який є достатньо повно вивченим [19, 22–25] і є мінералом групи гідрослюд підкласу шаруватих силікатів, а також водним алюмосилікатом калію, магнію та заліза і належить до групи слюд. Його вміст у породі може становити до 70–80 % [19]. Глауконіт як компонент композитних матеріалів до 2010 р. не використовували з жодним НЕПП чи ЕПП [26, 27], що, очевидно, пов'язано з різною морфологією його частинок [19], відсутністю ТМ та непростим способом його очищення від кремнезему та інших домішок [28] хоча він є достатньо поширеним ПМ у різних регіонах світу.

Формування органічно-неорганічних чи неорганічно-органічних нанокомпозитів на основі філосилікатів головно визначається ефектом заряду силікатного шару, який суттєво впливає насамперед на поведінку інтеркаляції, а отже, й на структуру та властивості філлосилікатів, модифікованих ЕПП і ПАн, зокрема [29]. Завдяки наявності у деяких мінералах іонів змінного ступеня окиснення, як, наприклад, Fe²⁺ та Fe³⁺, такі мінерали можуть брати участь в реакції окиснення таких мономерів, як анілін, пірол [30] тощо. Запропонований поділ ПМ на Ферумвмісні та неферумвмісні [11] є актуальним, проте відповідний аналіз результатів є важко реалізованим через переважну відсутність у роботах складу мінералів, які використовують дослідники для синтезу КМ. Атоми Феруму є наявними у великій кількості ПМ, тоді як в синтетичних мінералах (СМ) деяких марок, як-от ММт чи Цт, їх немає. Атоми Феруму є включеними в структуру ПМ у процесі ізоморфного заміщення, а не домішкових оксидів Феруму. До першої групи можуть належати ММт, Вт, Гл, Кн, Пт тощо, а до другої – Бт, Гт, Дт, Кт та ін.

Важливим питанням використання шаруватих чи пористих ПМ є те, що вони можуть сприяти зменшенню старіння ЕПП завдяки інкапсулюванню макромолекул у свої порожнисті структури [31]. Елементний склад ПМ, а також вміст в них домішок може бути змінним, що залежить від родовищ, з яких отримано ПМ, способу та рівня очистки від різноманітних домішок [32]. Подібні невідповідності досить часто простежуються для галоїзиту [33, 34], монтморилоніту [16, 20, 35], каолініту [36, 37] та багатьох інших ПМ. Наприклад, термін "Grey Fuller's Earth" у Великобританії строго означає монтморилоніт кальцію, тоді як у США цей термін може належати до будь-якого ПМ, який знебарвлює масла й очищає рідини тією мірою, яка є комерційно цінна [35]. Відмінність між структурними формулами та складами, використовуваних дослідниками ПМ чи МГ, зумовлена наявністю чи відсутністю у структурі мінералів ізоморфних домішок металів, як, наприклад, Fe³⁺, Cr, Ti, Fe²⁺, Mg, Ca, Na та K [38]. Зазвичай дослідники використовують як ПМ зразки різних ТМ, як-от: Гт та Вт – Hebei, Mineral Со чи Natural Nano Inc.; ММт чи Бт – Sigma, Aldrich, Loba Chemie; Кн – Fluka, Prestige; Кт – Shanghai Fengxian Fengcheng Reagent Factory, Пт – Fluorochem; Цт – Analytical, Portaclay, так й органо модифіковані ПМ, як-от: ММт – Cloisite 10A, 15A, 20A i 30B, Na⁺MMт – Southern Clay Products Inc. [39-42] чи синтетичні мінерали різних ТМ, наприклад, ММт -MMT-K 10 (Aldrich Chemical Company, Inc., CIIIA) [43], Цт – ZSM-5, β-цеоліт, FUYB-цеоліт, (Supelco), HZSM-5 (Zeolyst International) [44].

На даний час синтезовано широкий спектр гібридних КМ на основі ПАн з різним вмістом ПМ чи багатокомпонентних мінералів (мінеральних глин), а також синтетичних глин. Наявність у КМ на основі ПАн та ПМ одного з компонентів посилює властивості іншого, загалом отримані композити володіють кращими властивостями, ніж окремо взяті компоненти.

Перед використанням для синтезу КМ природні мінерали зазвичай піддають певній підготовці, яку можна розділити на первинну – очищення, промивання, помел, сушіння, прожарювання та вторинну – обробка спеціальними реагентами, наприклад, розчинами різних кислот чи лугів, неорганічних чи органічних солей, поверхнево-активних речовин (ПАР) тощо [11]. Завдяки спеціальній підготовці ПМ відбувається зміна однієї форми ПМ в іншу (в катіонну чи аніонну), збільшення катіонообмінної ємності (КОЄ), адсорбція реагентів, прививання поверхневих груп тощо. Наприклад, заміна катіонів Na⁺ в Na⁺MMт на катіони цетилтриметиламонію приводить до проникнення цетилтриметиламонію в міжшарові простори ММт, що супроводжується їхнім збільшенням від 11,21 до 19,35 Å [45], яке полегшує проникнення молекул аніліну (Ан), а активація бентонітової глини 1 Н розчином H₂SO₄ приводить до різкого збільшення (в ~4 рази) площі поверхні Бт [46]. Важливою характеристикою ПМ та СМ є також питома площа поверхні, яка може становити від 11,77 [47] до 60 м²/г [48], а синтетичних – до 740 м²/г [49]. Розмір частинок ПМ для синтезу нанокомпозитів може становити від ~100 нм до ~2 мкм [50], а для синтезу мікрокомпозитів від ~2 і до 500 мкм, хоча в переважаючій більшості праць автори не зазначають розмір частинок використовуваного ПМ. Первинну підготовку обов'язково проводять у випадку використання ПМ, взятих безпосередньо з їхніх родовищ [28, 51]. У багатьох випадках підготовка ПМ для синтезу КМ із ЕПП є складною і може містити усі перелічені стадії

97

підготовки [41, 52–54]. Особливою є підготовка ПМ для синтезу інтеркальованих нанокомпозитів. ЇЇ проводять шляхом тривалого промивання вихідних ПМ у розчинах кислот, обробкою ультразвуком різної потужності, відстоювання та фільтрування суспензії ПМ, промиванням з наступним використанням малих кількостей ПМ [35, 55, 56], або попередньою інтеркаляцією неорганічних, як-от HCl [40], чи органічних, як-от анілін хлориду [50], гексадецилтриметиламоній хлориду [57] замість іонів Na⁺ в Na⁺-ММт. Органофільність ММт [45] сприяє покращанню афінності Na⁺–ММт в органічній фазі, що приводить до проникнення молекул Ан у міжфазові простори ПМ і сприяє приготуванню інтеркальованих нанокомпозитів.

Як показали автори [46], активація бентонітової глини 1 Н розчином H_2SO_4 призводить до різкого збільшення площі поверхні Бт від 33,8 до 129,2 м²/г, очевидно завдяки взаємодії ПМ з H_2SO_4 , а витримування цього Бт у розчині Ан призводить до інтеркаляції Ан у проміжні шари Бт, яка значно зменшує площу поверхні з 129,2 до 39,1 м²/г. Адсорбований Ан взаємодіє з поверхнею Бт за допомогою водневих зв'язків. Обробка ПМ неорганічними та органічними кислотами може приводити до хімічної взаємодії між ними більшою мірою з органічними [58], що також залежить від природи мінералу.

2. Синтез композитів на основі поліаніліну та природних мінералів

Основна концепція, закладена в синтез КМ на основі ЕПП та ПМ, наслідує концепцію, яка лежить в основі одержання гібридних КМ на основі НЕПП та ПМ, головним напрямом якої є отримання гібридних КМ з невеликими кількостями ПМ, який би не погіршував основних термічних та механічних характеристик неелектропровідної полімерної матриці. Синтез таких матеріалів полягає в додаванні невеликої кількості ПМ приблизно 5-7 % від вмісту НЕПП для отримання, головно, інтеркальованих та ексфолійованих композитів. Такі малі кількості ПМ не можуть кардинально вплинути на фізико-хімічні властивості подібних ГК. На відміну від НЕПП, електропровідні полімери в таких композитах повинні зберігати добрі електропровідні властивості, володіти покращеною стабільністю, термічною, особливо механічною, стійкістю. Однак така концепція не вирішує головного питання – це питання модифікації ПМ нанорозмірними чи наноструктурованими покриттями ЕПП. Така концепція підходів до синтезу КМ, на нашу думку, покликана використовувати різнорозмірні ПМ як матриці-носії для ЕПП з метою створення ефективних систем з відповідними електропровідними, адсорбційними та каталітичними властивостями. На відміну від КМ з низькими вмістами ПМ, такі композити повинні містити малі кількості ЕПП стосовно ПМ чи СМ [44, 59].

Для отримання композитів ПАн з різними ПМ використовують як хімічні [54, 56], механохімічні [60–64], так й електрохімічні [54, 65–67] методи. Крім названих методів, використовують фізичні методи синтезу КМ як, наприклад, плазмову полімеризацію Ан [68], твердофазове змішування ПАн та ПМ, як-от поліаніліну та нанотрубок галоїзиту (НТГт) [69]. Порівняно з хімічним окисненням, електрохімічне окиснення Ан займає більше часу через неактивність частинок ПМ і потребує відповідного обладнання [54, 67]. Механохімічний метод теж є тривалим і потребує або спеціального обладнання (млинів), або тривалого ручного помелу в агатових чи фарфорових ступках [60–64]. Твердофазові (механохімічні) методи синтезу призводять до механічної деструкції ПАн та руйнування структри ПМ. Однак найпоширенішим й експериментально простим методом синтезу таких композитів

 ϵ хімічний метод *in situ*, який поляга ϵ в окисненні Ан у водних суспензіях, рідше, емульсіях ПМ розчинами (NH₄)₂S₂O₈ [20, 55, 70], K₂S₂O₈ [51], FeCl₃ [31, 71], K₂Cr₂O₇ [36], H₂O₂ [72], NaClO₂ [73] за наявності неорганічних кислот, а саме HCl [31, 36, 71, 74–77], HClO₄ [36, 78], HNO₃ [36], H₂SO₄ [16, 29, 36, 79, 80], H₃PO₄ [15, 76, 81] тощо, а також органічних: ацетатної [36], оксалатної (ОК) [58, 82], яблучної (ЯК) [83], цитратної (ЦК) [58, 84-86], додецилбензенсульфонової (ДБСК) [55, 87-92], камфорсульфонової (КСК) [55, 88], [93], сульфосаліцилової (ССК) [78], толуенсульфонової (ТСК) [41, 72] та інші [41, 53, 91], а також подвійних сумішей кислот HCl+CCK [78]. Формування композитів ПАн/Гт у вигляді тонких плівок проведено у паровій фазі Ан на поверхні і в порах нанотрубчастого галоїзиту, модифікованого Cu²⁺, який є окиснювачем аніліну [34, 94]. Цікавим є метод окиснення Ан H₂O₂ з використанням як каталізатора заздалегідь адсорбованого гематину (C₃₄H₃₃FeN₄O₅) свинячого на поверхні НТГт [72]. Досить часто в синтезах використовують ПАР для емульгування реакційної суміші [51, 57]. Аналіз літератури показує, що найчастіше для створення кислотного середовища використовують хлоридну кислоту, а популярним окиснювачем аніліну є амонійпероксодисульфат (АПС). Хімічний метод одержання ГК за правильного завершення процесу включно з промиванням та сушінням дає змогу отримати просторово відокремлені окремі частинки ГК різноманітної морфології.

Вміст ПМ у реакційних сумішах може становити від декількох відсотків [53, 81] і значно (у два і більше разів) перевершувати вміст аніліну [36, 53, 74, 95]. Зазвичай низький вміст (2–5 %) ПМ у реакційній суміші використовують для отримання інтеркальованих нанокомпозитів ПАн/ПМ [4], хоча відомі інтеркальовані композити з вмістом ММт 60 % [70].

Хімічну окиснювальну полімеризацію Ан *in situ* за наявності ПМ використовують для поверхневої полімеризації, яку проводять на поверхні частинок ПМ, інтеркалятивної полімеризації – у міжшарових просторах ПМ та інкорпоративної полімеризації – у міжшарових ПОСторах ПМ, що супроводжується розділенням (ексфоліюванням) частинок ПМ та утворенням всебічно обгорнутих поліаніліном частинок ПМ як у першому випадку.

3. Композити на основі поліаніліну та природних мінералів

Поділ композитів поліаніліну з ПМ на дві групи був би дуже актуальним [11] за умови наявності результатів, які б показували, що відсутність чи наявність у складі ПМ Феруму у формі Fe^{2+} та Fe^{3+} впливає на процес окиснення Ан. З іншого боку, чи наявність цих двох форм катіонів Феруму впливає на фізико-хімічні властивості, зокрема здатність до намагнічування та стабільність композитів ПАн/ПМ, що є надзвичайно актуальним питанням з огляду стабільності різних форм ПАн в різних умовах, зокрема і підвищеної температури.

3.1. Композити поліаніліну з філосилікатами тришарової структури

Природні мінерали цього типу – філосилікати – складаються з так званих пакетів, які прийнято позначати (T–O–T), утворених паралельно укладеними нанорозмірними шарами (платівками) з тетраедрів кремнію (T) та з алюмінієвих октаедрів (O), пустоти між якими заповнені гідратованими іонами, головно, Na⁺ та Ca²⁺, які компенсують негативні заряди платівок утворені ізоморфними заміщеннями, а саме тетраедричного Si⁴⁺ на Al³⁺ чи Fe³⁺ або октаедричного Al³⁺ на Mg²⁺, або Fe²⁺. Найбільш досліджуваними філосилікатами тришарової структури є монтморилоніти як природні, так і модифіковані чи синтетичні. Природні філо-

силікати, ММт зокрема, зазвичай містять ізоморфно заміщені комопоненти Fe^{2+} і Fe^{3+} . До цього класу ПМ належить також і бентоніт [11].

Композити ПАн/Бт синтезували емульсійною полімеризацією Ан за наявності Бт в 1 М водних розчинах HCl у співвідношенні Ан : АПС = 2 за температури 0– 5 °C в атмосфері N₂ [76]. Автори [96] синтезували нові потрійні композити окисненням аніліну АПС всередині пластинчастого бентоніт/Ванадій (V) оксиду. Емульсійною полімеризацією Ан *in situ* за наявності суспензії Бт й амфіфільних допантів, як-от 3-пентадецилфеніл фосфорної кислоти (ПДФФК), 3-пентадецилфенол-4-сульфонової кислоти (ПДФСК), а для порівняння властивостей КМ додецилбензенсульфонової кислоти (ДДБСК) отримано нанокомпозити ПАн/Бт [91, 92]. З'ясовано, що молекули допантів сприяють інтеркаляції ПАн у міжшарові простори Бт [91].

Мікрокомпозити Гл/ПАн синтезували хімічним окисненням Ан *in situ* АПС у водних розчинах 0,1, 0,5 та 1,0 М HCl [97], H₂SO₄ [98], OK [82], ЦК [85, 86, 99], ЯК [83] за наявності дисперсії Гл і за температури 20 ± 1 °C. Співвідношення компонентів Ан : Гл становило 8 : 1, 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 і 1 : 8, співідношення Ан : АПС – 1 : 1,1. Виходи ПАн у композитах практично відповідали вмісту Ан у реакційній суміші. Питома площа поверхні Гл становила ~58 м²/г, а після полімеризації Ан у співвідношенні Ан : Гл ~1 : 1 зменшувалася практично вдвічі.

Монтморилоніт використовують для створення різних композитних матеріалів з ПАн за допомогою різних методів полімеризації Ан [11]. Полімеризацію Ан за наявності двох шаруватих силікатів Na-MMt (Portaclay[®]) та природного Mgвермикуліту проводили у водних розчинах H₂SO₄ [20, 29]. Готові продукти після дедопування допували промиванням водними розчином HCl з метою обміну сульфат іонів на іони хлору. Мінерал Na⁺-ММт (смектит) використовували для синтезу інтеркальованих композитів ПАн/Na⁺-ММт емульсійною полімеризацією Ан за наявності АПС в мікроемульсії типу масло/вода (пентанол/вода) за наявності натрійлаурилсульфату в 1 М НСІ за температури 0 °С [100, 101] чи у водному розчині ДДБСК як емульгатора і допанта [57]. Нанокомпозит ПАн/Na⁺MMT синтезували інтеркалятивною полімеризацією Ан in situ у водному розчині 1,5 М HCl [39]. Молярне співвідношення Ан : АПС 1 : 1 та співвідношення ПАн : Na⁺-MMт у готовому композиті ПАн/Na⁺-ММт становило 12,3/87,7, 24,7/75,3 і 74,7/25,3 %. [50]. Інтеркалюваний нанокомпозит ПАн/ММт синтезований у водному розчині 1 М HCl за наявності стовбурчастого ММт [52] окисненням Ан АПС. Нанокомпозити ПАн/ММт та ПАн/Вт готували хімічним окисненням in situ Ан АПС в 0,1 М водному розчині HCl [18, 56, 102] чи в водному розчині HCl і натрій додецилбензенсульфату окисненням Ан K₂S₂O₈ [51] за наявності невеликих кількостей спеціально підготовленого (деламінованого) Вт [18, 51, 56].

Автори [70] одержували композити ПАн/ММт двома способами, а саме полімеризацією анілін гідрохлориду чи анілін сульфату АПС у водних суспензіях ММт або шляхом інтеркаляції анілін гідрохлориду у водній суспензії ММт з наступним окисненням АПС, тобто поверхневою та інтеркалятивною полімеризацією аніліну.

Електропровідні нанокомпозити ПАн/Na⁺–ММт та ПАн/O–MMт (органо-MMт) отримували емульсійною полімеризацією Ан АПС *in situ* в розчині 1 М HCl і дисперсії 3 % Na⁺–ММт та O–MMT за наявності ДБСК [57] натрій додецилсульфату за наявності 5, 10 чи 15 % Na⁺–ММт, органофілізованого цетил-3-метиламоній бромідом (СТАБ), у водних розчинах HCl [45], чи суспензійною полімеризацією Ан *in situ* ініційованою АПС в 1 М HCl за наявності різних MMT [40, 52], Ca²⁺–

ММт у водних розчинах анілін хлориду [20, 35], та різних співвідношень Ан : ММт у водних розчинах [103].

Порошкоподібні нанокомпозити ПАн–ДДБСК та ПАн–КСК з Na⁺MMт синтезовані емульсійною полімеризацією шляхом окиснення Ан АПС у водних розчинах ДДБСК та КСК при 25°°С [55] за молярного співвідношення ДДБСК або КСК з Ан 1 : 1.

Нанокомпозити ПАн/ММт, приготовлені окисненням Ан АПС у водній суспензії ферумвмісного ММт [20], містили як інтеркальовані олігомери ПАн, так і частково інтеркальовані макромолекули ПАн, які утворювалися завдяки частковому катіонному обміну Ca²⁺ на поліанілін і втратою води. Інтеркальований нанокомпозит ПАн/Ce³⁺–ММт синтезований з використанням Ce⁴⁺–MMt [104].

Окисненням Ан АПС (співвідношення Ан: АПС становило 1) у водних розчинах 0,1 М HCl за наявності зразків ММт, модифікованих поліоксіалкіленами (поліоксіпропілен діамін (ПОПД), поліоксіпропілен триамін та поліоксіетилен діамін тощо) синтезували композити ПАн/ММт [105].

Палигорськіт має шарувату (T–O–T) структуру, його склад описують формулою $Mg_4[(OH)_2|Si_6O_{15}] \times 6H_2O$. Нанокомпозит палигорськіт/поліанілін (Пт/ПАн) за співвідношення компонентів 1 : 1,25 синтезували окиснювальною полімеризацією Ан АПС за наявності Пт у водних розчинах H_2SO_4 [106].

Сепіоліт (Ст) з ланцюжко або волокнисто подібною палигорськіту (Т–О–Т) структурою. На відміну від Пт в сепіоліті Mg, може заміщуватись на Fe²⁺ і Fe³⁺ [107]. За властивостями Ст аналогічний палигорськіту [11]. Нанокомпозит ПАн/Ст синтезували окисненням Ан *in situ* АПС у водній дисперсії сепіолітового волокна (довжина 1–2 500 мкм і діаметр 20–25 нм) в 1 М розчинах HCl [77]. Співвідношення Ан : Ст у реакційній суміші становило 1 : 10, температура синтезу 0 °С. Гібридні композити ПАн/Ст отримували також окисненням Ан *in situ* АПС у водних розчинах H₃PO₄ за наявності сепіолітового волокна (довжина 1–5 мкм і діаметр 20–40 нм) [15]. Співвідношення між Ан : Ст становили 1 : 9, 3 : 7 і 5 : 5. Встановлено, що наявність H₃PO₄ в реакційному розчині сприяє міжфазній взаємодії між Ан і поверхнею Ст у гібридному композиті ПАн/Ст [15].

4. Композити поліаніліну з філосилікатами двошарової структури

Філосілікати двошарової структури (Т–О), як-от галоїзит, каолініт, каолін тощо, є цікавими об'єктами для створення КМ із ПАн [34, 72, 74, 95].

Серед двошарових ПМ цікавим мінералом є галоізит (Al₂Si₂O₅(OH)₄×2H₂O) – природний глинистий мінерал із кристалічною двошаровою структурою, утвореною комбінацією октаедрів AlO₆ з тетраедрами SiO₄ [95, 108]. Феноменальним явищем для Гт є утворення нанотрубок [108] з внутрішнім діаметром 30 нм, у тім числі і багатостінних [95] з довжиною 0,25–4 мкм і високою питомою поверхнею [109]. Крім того, Гт є достатньо стабільним мінералом у розчинах кислот та лугів [109]. Нанотрубки Гт є перспективними природними замінниками нанотрубок Карбону.

Композитні плівки ПАн/НТГт отримували інтеркалятивною полімеризацією Ан, нанесеного з парів на поверхню та пори НТГт, сформованих з тіксотропного гелю модифікованого Cu²⁺ трубчастого Гт. Окисником Ан слугувала окисновідновна пара Cu(II)/Cu(I) [34]. Модифіковані гематином НТГт (НТГт/Гем) використано як каталізатор окиснення Ан H₂O₂ в біонаслідувальному синтезі електропровідного нанокомпозита НТГт/Гем/ПАн у кислому середовищі [72]. Цей метод є легким шляхом безпосереднього використання Гем як каталізатора для синтезу ПАн у кислому середовищі без складних стадій хімічної фукціоналізації і відкриває можливість для великомасштабного синтезу ПАн за допомогою біонаслідувального каталізатора, нанесеного на НТГт [72]. Нанокомпозити ПАн/НТГт готували хімічною окиснювальною полімеризацією Ан *in situ* АПС в розчині суспензії НТГт, модифікованого самоорганізованим шаром тіолу (3меркаптопропілтриметоксі силану), перетвореного дією H_2SO_4 в сульфонову кислоту. Співвідношення Ан : НТГт (модифіковані) становило від 1,0 мл Ан : 0,0538 г НТГт до 1,0 мл Ан : 4,0864 г НТГт [53], що значно перевищувало вміст утвореного ПАн.

Електропровідні композити ПАн/НТГт синтезовано емульсійною полімеризацією Ан *in situ* у водних розчинах різних концентрацій HCl [74]. Співвідношення (мас.) Ан : НТГт становило ~1 : 3. У водних розчинах 1 М HCl у співвідношенні Ан : НТГт, яке дорівнювало ~1 : 2, синтезовано нанокомпозити ПАн/НТГт [95]. Окисником Ан у цих синтезах слугував АПС.

Каолініт – двошаровий ПМ (Т–О), який завдяки відсутності у складі будь-яких іонів може легко утворювати з ЕПП структури інтеркальованого типу [48]. Каолініт має практично ідеальну кристалічну структуру [37]. Каолін (Кн), основою якого є Кт, також використовують для синтезу КМ із ПАн. Він, на відміну від Кт, має широкий елементний склад [36, 48]. Синтез мікрокомпозитів ПАн/Кт із фракціями різнорозмірних мікрочастинок Кт у водних розчинах 1,0 М кислот різної природи, а саме HCl, H₂SO₄, HClO₄, HNO₃ і CH₃COOH за температури 20 °C, провели автори [36]. Як окиснювач, використовували Калію біхромат за молярного співвідношення окисник/анілін, яке дорівювало 0,33. Нанокомпозити ПАн/Кт успішно синтезовано окисненням Ан *in situ* АПС за наявності дисперсії нанорозмірного Кн за різних співвідношень Кн : Ан, а саме 0 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 50 % і 0,5 г полівінілпірролідону (ПВП) у водних розчинах 1 М HCl і молярному співвідношенні Ан/АПС 4 : 1 за температури 80 °C [48].

Синтез композитів ПАн/Кт окисненням Ан *in situ* АПС [37, 64, 110] проводили у водних розчинах різних концентрацій HCl за наявності дисперсій Кт.

5. Композити поліаніліну з філосилікатами пористої та каркасної структури

До ПМ пористої та каркасної структури ми віднесли: атапульгіт, діатоміт, цеоліт та пемзу. Атапульгіт (Ат) – гідратований магнієвий алюмосилікат, який є ПМ з фібрилярною морфологією і пористою кристалічною структурою [111], утвореною тетрагедральними шарами алюмосилікату [78].

Нанокомпозити Ат/ТіО₂/ПАн синтезовано окисненням Ан *in situ* АПС упродовж 5 год при 0 °С в 1 М водних розчинах різних кислот-допантів (HCl, HClO₄, CCK, а також подвійних сумішей кислот HCl+CCK) за наявності гексадецил триметиламонійброміду (ГДТМАБ) та дисперсії наночастинок Ат, модифікованих TiO₂ (Ат/TiO₂) в атмосфері нітрогену [78]. Молярне співвідношення Ан : ГДТМАБ становило 10 : 1, а масове співвідношення Ан : Ат/TiO₂ – 3 : 1 [78]. Найефективнішим допантом ПАн виявилась хлоридна кислота.

Діатоміт майже чистий діоксид кремнію, складений з скам'янілих водоростей, є пористим мінералом і може поглинати в два-три рази більше рідини від своєї ваги [73]. Електропровідні композити ПАн/Дт отримано модифікацією поверхні Дт поліаніліном у процесі хімічної окиснювальної полімеризації Ан NaClO₂ в водному 2 М розчині HCl [47, 73]. Співвідношення Ан : Дт становило ~1 : 1. Пока-

зано, що композит не є сумішшю ПАн з Дт, а між ними існує міжфазова взаємодія на межі розділу Дт ПАн завдяки утворенню водневого зв'язку між електронегативною поверхнею Дт й аміногрупами (N–H) в макромолекулах ПАн [47, 112].

Природний цеоліт – полікристалічний 3-вимірний алюмосилікат (TO₄), де T – Si або Al, мікропористий матеріал каркасної структури з практично рівномірним розподілом пор за розмірами 2 нм і більше [113, 114]. Каркасна структура цеолітів містить взаємозалежні пустоти, які звичайно заповнюються катіонами IA або IIA групи, які можна обміняти на катіони аніліну [113]. Однак більш поширеними є синтетичні цеоліти як такі, які мають контрольований нанорозмірний діаметр пор ~2 нм [44, 115, 116].

Композити ПАн зі здалегідь підготовленим морденітом (ПАн/Мт) синтезували у каналах морденіту (одновимірний) та Y-цеоліту (тривимірний) [117]. Дегідратовані пори Мт та Цт, що містили різні концентрації карбоксі гідроксильних груп, заздалегідь насичували Ан з гексанового розчину. Окиснення Ан проводили додаванням АПС до водної суспензії ПМ. Як наслідок, отримано інтрацеолітові поліанілінові ланцюги [117]. Методом хімічного окиснення Ан *in situ* з використанням Цт як матриці синтезовано композити на основі ПАн/Цт і з'ясовано, що морфологія плівки композита ПАн/Цт стосовно плівки чистого ПАн явно відрізняється [115]. Показано, що наявність Цт впливає на термостабільність композита. Синтез нанокомпозитів ПАн/клиноптилоліт (ПАн/Клт) проводили окиснювальною полімеризацією Ан АПС за наявності 1, 3 чи 5 % Клт у водному 0,1 М розчині HCl [114].

Модифікацію Цт електропровідним ПАн проводили окиснювальною полімеризацію Ан АПС у водному розчині 1 М HCl за наявності дисперсії Цт й отримували нанокомпозити ПАн/Цт [116]. Електропровідні зразки ПАн і композитів ПАн/Цт готували шляхом окисненням Ан FeCl₃ за молярного співвідношення Ан/FeCl₃ 1:1 у водних розчинах HCl при pH = 2,0 за наявності Цт діаметром пор 3,56 нм [71]. Попереднє насичення пор Цт аніліном із розчину в гексані з наступним етапом окиснення Ан АПС в 1 М водних розчинах HCl [118] приводить до утворення ПАн в порах Цт у співвідношенні ПАн : Цт 1 : 1, а за вищих співвідношень 19:1, 14,5 : 1 – до додаткового покривання поверхні Цт агрегованими макромолекулами ПАн. Синтез мікрокомпозита Цт/ПАн проводили також окисненням АнСт АПС у водних розчинах H₂SO₄ за наявності Цт за співвідношення Ан : Цт 1 : 9 [119].

Магнієву фольгу як анод у гелі з полівінілового спирту (ПВС) як електроліті використовували для дослідження старіння катода з ПАн/Цт. Швидкість старіння клітин у ПАн/Цт сповілюнювалась від 70 до 320 год, що підтверджує ефект впливу пор Цт на інкорпорований ПАн. Найкраще поєднання високої провідності, повільного старіння катода і високу питому енергію клітин отримано від 25 до 35 % вмісту Цт в композиті [31].

Композити на основі ПАн та пемзи (ПАн/Пм) синтезували окисненням Ан АПС (1 : 1 мас.) при pH 2,4 (кислоту не зазначено) за співвідношення Ан : Пм (мас.) 1,7 дисперсії Пм [120]. Вміст ПАн у готовому композиті становив 67 %. У водному розчині 2 М HCl окисненням Ан АПС за співвідношення 2 : 1 при 25 °C за наявності Пм синтезовано нанокомпозити ПАн/Пм із вмістом ПАн 64 % і 85 % [75].

6. Механізм формування композитів на основі поліаніліну та мінеральних компонентів

Визначення механізму формування композитів на основі ПАн та ПМ є важливим питанням, яке покликане виявити найбільш оптимальні умови та шляхи для створення високопродуктивних мікро- та наноструктурованих КМ.

Механізми синтезу "чистого" ПАн розглянуто в [8, 121–124]. Окиснення Ан відбувається з автоприскоренням (фактично автокаталітичний процес) [125–127]. Каталітичною активністю, крім ПАн, володіють також проміжні продукти окиснення, що утворюються в процесі окиснювальної полімеризації в тих чи інших умовах проведення синтезу, зокрема, *пара*-фенілендіамін та його *N*- і *N*,*N*'-заміщені похідні і бензидин чи заздалегідь адсорбовані молекули гематину [72].

Різні методи та механізми синтезу чистого ПАн описані в [121, 122], також є кілька статей про підготовку композитів ПАн/ММт [70, 128, 129]. У [44] наведено механізм синтезу композита ПАн/Цт (синтетичний) при співвідношенні Ан : Цт 1 : 1. У праці [29] проведені та проаналізовані результати двох різних способів полімеризації Ан, а саме – одностадійного процесу полімеризації за наявності ММт чи Вт і двостадійного процесу з інтеркаляцією Ан і подальшим окисненням у структурі філосилікатів. В обох способах автори застосовують два різні анілін-вмісні продукти – анілінсульфат та анілінгідрохлорид.

Автори [74] з'ясували, що наявність мінеральних кислот у реакційному розчині сприяє утворенню на поверхні НТГт від'ємно заряджених адсорбційних центрів, на яких адсорбуються катіони аніліну, завдяки чому поверхня НТГт стає більш спорідненою до Ан, що полегшує його адсорбцію. Якщо додати АПС, відбувається полімеризація Ан на поверхні НТГт, які покриваються поліаніліном [74]. У випадку НТГт, модифікованих самоорганізованим шаром сульфонової кислоти, яка водночас є і допантом ПАн, окиснення аніліну АПС відбувається на внутрішній та зовнішній поверхнях нанотрубок. За цих умов відбувається інкапсуляція ПАн у регулярні трубчасті структури "господаря", модифікованих НТГт, які можуть бути схильними до формування з ПАн структур ядра/оболонка з поліпшеним впорядкуванням ланцюжків ПАн в його аморфних провідних зернах [53].

Найпростішим механізмом синтезу КМ на основі ПАн і ПМ є утворення солі аніліну з кислотами допантами, тобто процес протонізації, паралельно з цим процесом відбувається адсорбція утворених катіонів на негативно зарядженій поверхні мінералів. Кислота-допант сприяє зростанню спорідненості поверхні ПМ до катіонів аніліну, підвищуючи їхню адсорбцію на поверхні ПМ. Утворена сіль аніліну є своєрідним модифікатором поверхні ПМ і є мономером, який окиснюється окисниками до ПАн за спрощеною схемою (рис. 2).

Застосування амфіфільних допантів [91], як, наприклад, 3-пентадецилфеніл фосфорна чи 3-пентадецилфенол-4-сульфонова кислоти призводить до утворення циліндричних міцел, які є м'якими темплейтами структурно-керуючими агентами синтезу наноструктурованого ПАн. Молекули амфіфільних допантів у процесі синтезу діють також як інтеркалюючі агенти-домішки. Фібрилярна морфологія виникає внаслідок гетерогенної нуклеації, що супроводжується невизначеним механізмом росту [91]. З іншого боку, керованою полімеризацією Ан через гомонуклеацію, згодом анізотропний механізм росту самоорганізацією формуються стрижневі структури в стержнеподібних міцелах [91].



Рис. 2. Стехіометрія хімічного окиснення аніліну амоній пероксодисульфатом до поліанілін гідрогенсульфату у водному розчині 0,5 М H₂SO₄ [70].

Fig. 2. Stechiometry of chemical oxidation of aniline with ammonium peroxodisulfate to polyaniline hydrogen sulfate in an aqueous solution of 0.5 M H₂SO₄ [70].

За умови більшого вмісту Ан відносно ПМ макромолекули ПАн покривають поверхню частинок ПМ завдяки кулонівській взаємодії між позитивними зарядами атома нітрогена ПАн і негативно зарядженою поверхнею ПМ. Більше того, у разі надлишку мономера він полімеризується в розчині поза частинками ПМ в розчині з'являється "вільний" поліанілін, не закріплений на поверхні ПМ. Частинки ПМ з нанесеним ПАн можуть легко агрегуватися, як от ПАн/ММТ завдяки значному співвідношенню площ [129]. Очевидно, що регулюючи співвідношення Ан/ПМ у реакційному розчині, можна досягнути переважаючого утворення ПАн у міжшарах (галереях) чи порах, а також повного покриття частинок ПМ з мінімальною полімеризацією частини мономеру в розчині поза межами частинок ПМ.

Аналіз результатів, отриманих авторами [31], дав їм змогу зробити висновки про можливість впливу границь зерен Цт як активних редокс-об'єктів, на яких може бути ініційована полімеризація аніліну.

Загалом процес полімеризації Ан у розчині за наявності дисперсії ПМ з огляду участі ПМ, можна розділити на три: перший – полімеризація Ан *in situ*, або так звана поверхнева полімеризація; другий – полімеризація Ан в суспензії ПМ; третій – полімеризація Ан інтеркальованого у міжшарові простори ПМ.

Полімеризація Ан *in situ* за наявності частинок ПМ, або так звана поверхнева полімеризація [130–133], грунтується на тому, що будь-яка міжфазова межа наявна у водній реакційній суміші вкривається плівкою ПАн різної морфології. Якщо Ан був інтеркальований у шаруватий ПМ заздалегідь [17, 102, 134–136], перед тим як додавати окиснювач, то формування композиту, на думку авторів [70], має відбуватися дещо по-іншому. З'ясовано, що у першому випадку відбувається покриття

зовнішньої поверхні частинок ПМ, а утворення ПАн в міжшарових просторах ПМ, ймовірно, відбувається в останньому випадку [137, 138]. Проведення багатьох експериментів за достатньо тривалого часу (до декількох днів) для інтеркаляції Ан у міжшарові простори ПМ, не було встановлено відмінності у механізмах і обидва механізми відбувалися одночасно [70]. Однак, молекулярні маси ПАн, утвореного у міжшарових просторах ММт, є нижчими за молекулярну масу ПАн, утвореного поза межами ММт, що зумовлено структурообмежувальними умовами полімеризації Ан у міжшарових просторах ММт. Зменшення молекулярної маси ПАн простежуються у разі збільшення вмісту ММт в композиті, що підтверджено також зменшенням довжини спряженного поліанілінового ланцюга [57]. Зазвичай під час синтезу композитів ПАн з ПМ відбувається як полімеризація на поверхні, полімеризація в порах чи міжшарових просторах ПМ, так і в розчині поза межами частинок ПМ [70]. Для отримання інтеркальованих композитів необхідно проводити спеціальні процедури підготовки Ан для полімеризації у порах чи міжшарових просторах ПМ. Під час виділення композиту з реакційної суміші відділити частинки ПАн, синтезовані поза межами частинок ПМ є практично неможливим.

Аналіз результатів синтезів композитів ПАн/ММт, синтезованих з використанням різних шляхів, як-от окиснювальної полімеризації Ан *in situ* [54], хімічної інтеркаляції [102], механохімічної інтеркаляції Ан [139] та електрохімічної полімеризації Ан [67] засвідчує, що кінцеві продукти мають практично однакові властивості.

7. Властивості композитів природний мінерал/поліанілін

Властивості композитів ПАн/ПМ досліджують за допомого сучасних фізичних методів аналізу, як от термічний та диференціально-термічний аналізи, диференціально сканувальна калориметрія, чотирьохелектродний метод вимірювання електричної провідності, реологічні дослідження тощо. Зазвичай проводять порівняння властивостей композитів ПАн/ПМ із властивостями чистого поліаніліну. Однією з важливих властивостей КМ на основі ПАн та ПМ є питома електропровідність.

7.1. Електропровідність композитів природний мінерал/поліанілін

Відомо, що електропровідною формою ПАн є його солі з різними кислотамидопантами, так звані емеральдинові солі (ЕмС) поліаніліну, які отримують у процесі синтезу, або додатково чи повторно після переведення в емеральдинову основу (ЕмО) допують кислотою, відмінною від використовуваної під час синтезу. Електропровідність ЕмС поліаніліну залежить від природи кислоти-допанта, умов синтезу, а саме температури, часу, концентрації кислоти-допанта, а також ступеня кристалічності отриманого ПАн. За умов синтезу композитів ПАн із ПМ їхня електропровідність є зазвичай нижчою за електропровідність чистого ПАн через неелектропровідний характер ПМ.

Із аналізу результатів, наведених у різних роботах, важко зробити однозначні висновки про вплив того чи іншого фактора на питому електропровідність композитів ПАн/ПМ тому, що їхні синтези проводили в різних умовах – за різних температур, за наявності різних кислот-допантів та їхніх концентрацій, за різних співвідношень Ан : окисник, за наявності речовин емульгаторів, з використанням різних ПМ і, що важливо, різним співвідношенням ПАн : ПМ в отриманих композитах, а також додатковим допуванням ПАн у готових зразках тощо. Незважаючи на чисельні дослідження, вплив ПМ на властивості, зокрема провідність отриманих

композитів, не є систематично вивченим [29]. Однак аналіз наявних результатів дає можливість зробити деякі проміжні висновки.

Нанокомпозити Ат/ТіО₂/ПАн, доповані (HCl, CCK, HCl+CCK і HClO₄) кислотами АТОП, мають вищий коефіцієнт Зесбека, електричну провідність і нижчу теплопровідність порівняно з чистими TiO₂, ПАн або їхніми композитами [78]. Електропровідність нанокомпозитів Ат/TiO₂/ПАн, допованого сумішшю HCl+CCK, сягає 6,67 См/см при 100 °C і виявляє типову неметалічну температурну залежність. Коефіцієнт Зесбека цього композита становить 57 мкВ/К при 363 К, що майже в 2–4 рази вище, ніж чистого TiO₂ і ПАн.

Отже, визначено, що морфологія частинок нанокомпозитів, як, наприклад, ПАн/Бт впливає на їхню питому електропровідність [91]. Показано, що провідність композитів ПАн/Бт контролюється двома факторами: вмістом ПМ та концентрацією допанта. Збільшення вмісту Бт приводить до зменшення провідності композитів ПАн/Бт завдяки просторовому розділенню електропровідних частинок ПАн, а збільшення вмісту допанта приводить до збільшення провідності, що зумовлено зростанням ступеня протонування і, відповідно, збільшення кількості поляронів (катіон-радикалів), тобто носіїв заряду. Додавання Бт у ПАн зменшує електропровідність композитів приблизно на два порядки тоді, як за опромінення зразків простежується невелике збільшення провідності [76], а збільшенняя вмісту Вт (кремнезему) в композиті ПАн/Вт приводить до зростання його електропровідність в 15 разів (від 1,16 до 16,67 См/см), що зумовлено поглинанням вологи [56].

За вмісту композита ~15 % в матриці ЕВА електропровідність композитів за відповідної концентрації ПАн–ПДФСК (15,3 %), ПАн/Бт–ПДФСК (15 %), ПАн– ДДБСК (15,5 %) та ПАн/Бт–ДДБСК (15,2%) становила 0,585, 0,625, 0,463 і 0,0843 См/м, відповідно. Подібна зміна електропровідності спостережувалася за додавання невеликої кількості провідного наповнювача. За наявності 5 % ПАн–ПДФСК, ПАнСN–ПДФСК, ПАн–ДДБСК та ПАнНТ–ДДБСК провідність збільшена до 2,03×10⁻³, 8,03×10⁻³, 2,0×10⁻³ та 8,72×10⁻³ См/м, відповідно [92].

Електрична провідність нанокомпозитів ПАн/НТГт, модифікованого самоорганізованим шаром органічної кислоти, за співвідношення НТГт : Ан 0,0538 г/1 мл становить $7,02 \times 10^{-2}$ См/см, а за співвідношення 4,0864 г/1 мл – $1,34 \times 10^{-2}$ См/см. Тоді як електропровідність нанокомпозитів ПАн/НТГт при вищенаведених співвідношень Ан/НТГт становить 2.14×10^{-6} і 1.09×10^{-7} См/см [53]. Максимальна провідність нанокомпозита ПАн/НТГт, модифікованого самоорганізованим шаром органічної кислоти, за вмісту модифікованих НТГт ~30 % становила 0,843 См/см, а електропровідність чистого (дедопованого) ПАн 10⁻⁸ См/см. Очевидно, що поліпшення електропровідності нанокомпозитів може бути зумовлено прищепленою in situ сульфоновою кислотою як допанта, вміст якої був вищим, коли в композит було введено більше модифікованих нею НТГт. Інкапсуляція ПАн в регулярну трубчасту структуру "господаря" - модифікованих НТГт, полегшує проскок носіїв заряду між ланцюгами полімеру, завдяки чому нанокомпозити демонструють підвищену електропровідність. Автори припускають, що НТГт, модифіковані сульфоновою кислотою, можуть бути схильними до формування з ПАн структур ядра/оболонка, які покращують впорядкування ланцюжків ПАн в його аморфних провідних зернах [53]. Електропровідність чистого ПАн автори не вказують, однак варто очікувати, що вона є близькою за значенням до електропровідності композита з мінімальним вмістом ПМ. Аналіз електропровідних властивостей плівок Cu(II)-Гт і ПАн/Гт показує, що значення їхнього опору становили 5×10^8 і 3×10^{10} Ом·см⁻², відповідно. Високий опір плівок ПАн/НТГт пояснюють тим, що ПАн, який знаходиться на зовнішній поверхні НТГт, є окисненим і має ізоляційні властивості. Натомість наявність катіонів Cu²⁺ дещо сприяє провідності плівок Cu(II)–Гт [34]. Питома електропровідність нанокомпозитів НТГт/Гем/ПАн становить 0,88 См/см [72]. ПАн у композитах перебував у формі ЕмС *пара*-толуенсульфонової кислоти (*p*-TCK). Електрична провідність нанокомпозитів ПАн/НТГт за кімнатної температури становить близько 0,1 См/см [53]. Електропровідність композитів ПАн/НТГт (співвідношення мас ПАн/НТГт у композитах 0,30–0,44) за збільшення вмісту HCl в реакційній суміші зростає від 6,5×10⁻⁵ до 1,2×10⁻³ См/см. Як бачимо з вищенаведеного, питома електропровідність нанокомпозитів на основі ПАн та НТГт може набувати різних значень, величина яких залежить від вмісту ПМ, концентрації та природи кислоти-допанта, морфології шару ПАн на поверхні НТГт. За цих умов деякий вплив можуть мати наявні іони у складі плівки ПАн.

Електропровідність мікрокомпозитів ПАн/Гл залежить від природи кислот допантів, які використовували для створення кислотного середовища (див. таблицю).

Як бачимо з таблиці, найвищою є електропровідність композита, синтезованого в 0,5 М розчині HCl [97], подібно як і в праці [36], H₂SO₄ [98], ЯК [83], OK [82] і ЦК [85, 86, 99]. Електропровідність ПАн, допованого OK, становить 0,065 См/см [150]. Електропровідність ПАн, синтезованого в середовищі HCl (6,38 См/см), є вищою за електропровідність ПАн, синтезованого в середовищі H₂SO₄ (1,26 См/см) [151].

Електропровідність зразків композитів ПАн/Гл. Співвідношення компонентів 1 : 1. *T* = 293 К

Electrical conductivity of samples of PAn/Gl composites. The ratio of the components is 1 : 1. T = 293 K

2	$\chi \pm 5^{*10^3}$, CM·cm ^{-1*}						
зразок	HCl [97]	H ₂ SO ₄ [98]	ОК [82]	ЯК [83]	ЦК [85, 86, 99]		
0,110	0,263		0,051	0,048	0,122		
Гл/ПАн (1:1)	0,041	0,020	0,0024	0,0092	0,029		
Гл			6·10 ⁻⁶				

* Примітка: досліджувані зразки додатково не допували після промивання.

Електропровідність композитів за співвідношення ПАн : Гл, яке дорівнює 1 : 1, практично в п'ять разів є нижчою за електропровідність ПАн, допованого відповідними кислотами (див. таблицю). Як бачимо, значення, отримані в працях [82], близькі до результатів інших авторів. Збільшення вмісту Гл у композитних матеріалах із ПАн приводить до зменшення їхньої питомої електропровідності.

Електропровідність композита ПАн/Дт при 293 К з вмістом ПАн 8 % становить 0,028 См/см [112], а з 28 % ПАн 0,29 [73] і 5,08 См/см за вмісту ПАн 85 % [149] при 298 К, відповідно, тоді як електропровідність чистого ПАн – 6,28 См/см. Перший зразок синтезований окисненням Ан АПС, а другий окисненням Ан NaClO₂. Зі зменшенням вмісту ПАн у композиті від 85 до 28 % його електропровідність зменшується у 18 разів. Композит ПАн/Дт із 85 % ПАн показує хорошу електрохімічну стабільність у водному середовищі з рН 4,0 [149]. Плівко-

вий електрод з композита ПАн/Дт має хорошу редокс-оборотність у водному середовищі, починаючи від pH 1,0 до 7,0 і показує непогану електрохімічну циклічну стабільність у водному середовищі за pH 4,0 [149]. Електропровідність композита ПАн/Дт із 8 % ПАн зі збільшенням температури від 278 до 463 К зменшувалася. Активна провідність цього композита простежувалась у діапазоні від 10 до 10^5 Гц, що сильно відрізняється від провідності чистого ПАн і зумовлено нижчими значеннями діелектричної постійної та електричними втратами, ніж у ПАн [47].

Нанокомпозити ПАн/ММт нанесені на скляну поверхню у вигляді тонкої плівки, володіють відносно високою електропровідністю стосовно плівок чистого ПАн. Максимальна провідність плівок ПАн/ММт становить 356 См/м [152], тоді як плівок ПАн – 6,91·10⁻⁴ і 3,14·10⁻² См/м для ПАн/CdS і 1,07 См/м для наноком-позитних плівок ПАн/карбоксіметил целюлоза [153].

Електропровідність ПАн–HCl становила 83 См/см, інтеркальованих нанокомпозитів ПАн/Na⁺MMT, ПАн/ММт 15А та ПАн/ММт 20А – 61 См/см, а ексфолійованих нанокомпозитів ПАн/ММт 10А та ПАн/ММт 30В – 62 См/см з вмістом 5 % ПМ, що зумовлено наявністю непровідних частинок ПМ між полімерними ланцюгами [40]. Електропровідність інтеркальованого нанокомпозита ПАн/Na⁺MMт за вмісту ПАн 74,7 % становила 0,3 См/см за кімнатної температури, а електропровідність чистого ПАн–HCl – 0,5 См/см [39]. Питома електропровідність композитів ПАн–HCl/MMT становить 0,037–0,120 См/см, а емеральдинової солі ПАн-HCl – 12–14 См/см [45]. Нижчі значення електропровідності даного композиту зумовлені наявністю неелектропровідних частинок ММт між ланцюгами ПАн. Однак електропровідність цих нанокомпозитів є ще досить високою.

Автори [55] визначили, що природа органічної кислоти–допанта впливає на електропровідність композитів ПАн з ММт. Для композитів ПАн–ДДБСК/ММт електропровідність становила 0,1 См/см, а ПАн–КСК/ММт – 1,0 См/см за кімнатної температури [55]. Електропровідність інтеркальованих нанокомпозитів ПАн/ММт, отриманих авторами [20], становить 3,3×10⁻⁴ См/см, тоді як електропровідність чистого ПАн – 4,5 См/см. З'ясовано, що часткова інтеркаляція ПАн у міжшарові проміжки ММт призводить до великої неоднорідності міжшарової структури, що супроводжується різким зниженням електропровідності нанокомпозита стосовно чистого ПАн [20]. Автори [29] дослідили вплив тиску на планарну та перпендикулярну провідність таблетованих зразків і показали, що на електропровідність композитів впливає тиск, за якого формували таблетки ПАн/ПМ для аналізу. Збільшення тиску призводить до суттєвого зменшення питомої електропровідності зразків.

Електропровідність інтеркальованих нанокомпозитів ПАн/ММт за співвідношення реагентів у реакційних сумішах Ан/ММт 20/80, 35/65, 50/50 і 75/25 становило $8,1 \times 10^{-5}$, $3,9 \times 10^{-2}$, 0,13 і 0,29 См/см, тоді як електропровідність чистого ПАн становила 4,0 См/см [103]. Композит ПАн/ММт, синтезований при 5 °С, мав електропровідність 0,6 См/см, а синтезований при 25 °С – 0,13 См/см. Різниця в температурах синтезу в 20 °С спричинила відмінність в електропровідностях у ~4,5 разів. Очевидно, що за нижчих температур утворюється ПАн з вищим ступенем кристалічності. Електропровідність інтеркальованого нанокомпозита ПАн/ММт за наявності 19 % ММт становить 3,7×10⁻² См/см [52].

На електропровідність композитів впливає наявність катіонів Na⁺ в міжшарових просторах філосилікатів [129] та заряд силікатного шару [20, 29].
Для модифікації ММт поліаніліном використано ПМ різного географічного походження, а саме клоізит-Na⁺ (ММт-Кл) (штат Техас, США), ММт (регіон Іванциче, Чехія (ММТ-ІВ) і ММт з (Південна Дакота, США (ММт-БФ). Електропровідності композитів ПАн з цими трьома різними типами ММт, приготовлених поверхневою та інтеркалятивною полімеризаціями, є практично однаковими (за вмісту H₂O ~4–7 %). Показано, що провідність композитів зростає зі збільшенням вмісту ПАн від 4×10⁻⁶ до 1,6 См/см (ПАн/ММт–Кл), від 6×10⁻⁷ до 2,9 См/см (ПАн/ММт–IV) і від 4,6×10⁻⁷ до 2,3 См/см (ПАн/ММТ–ВF) в композитах [70]. Як стверджують автори, інтеркаляція Ан в міжшарових просторах ММт до полімеризації не мала помітного впливу на електропровідність отриманих композитів, яка визначалася, головно, вмістом ПАн, наявним на поверхнях частинок ММт.

Електропровідність нанокомпозитів ПАн з ММт, органофілізованим поліоксіалкіленами, становить від 5×10^{-6} до $3,72 \times 10^{-2}$ См/см [105]. Збільшення вмісту ПАн приводить до зростання електропровідності, як і в інших подібних нанокомпозитах [97, 98]. Наявність високого вмісту вільних ланцюгів ПАн полегшує передання електронів між інтеркальованими ланцюгами ПАн, імовірно через з'єднання вільних ланцюгів ПАн. Провідність цих нанокомпозитів за певної концентрації поліоксіалкіленів зменшується зі збільшенням їхньої молекулярної маси (довжини ланцюга), яий перешкоджає взаємодії і знижує провідність системи [105].

Результати авторів [70] показали, що покриття частинок ММт поліаніліном визначає загальну електропровідність композитів, які отримували як поверхневою, так й інтеркаляційною полімеризацією тому, що дуже важко розділити вплив цих двох методів синтезів композитів на їхню електропровідність. З цієї причини обидва типи композитів поводяться аналогічно. Вміст ПАн у складі композита з ММт понад 30 % забезпечує їхню провідність у межах від 0,01 до 10 См/см. Електропровідність поверхневого (1,4 См/см) та інтеркальваного (2,3 См/см) композитів за вмісту ПАн 64 % і 30 %, відповідно, тоді як електропровідність чистого ПАн (5,7 См/см) [70].

Зразки композита нановолокнистий ПАн, допований H_3PO_4 , за наявності ~12 % ММт–Na⁺ чи ММт–СООН [81] мали вищу електропровідність, ніж чистий ПАн. Однак найкраща поверхнева провідність (2,3 См/см) простежувалася для нанокомпозита ПАн/ММт–СООН, що очевидно зумовлено найвищою конформаційною протяжністю волокон ПАн [81] завдяки вищій спорідненості, модифікованого –СООН групами ММт із макромолекулами ПАн. Подібний результат отриманий авторами [154], які показали, що гідрофільний нанокомпозит ПАн/Na–MMт, синтезований в 1 М HCl, має електропровідність нижчу на 5,8 %, а органофільний нанокомпозит ПАн/O–MMт вищу на 29,4 % порівняно з чистим ПАн. Електропровідність ПАн/HCl становила 83 См/см, нанокомпозитів ПАн/ММТ Na⁺, 15A та 20A – 61 См/см, отриманої з ММт для ПАн–ММТ, отриманих з глини 10A та 30В – 62 См/см, що зумовлено наявністю ізоляційних частинок ПМ між полімерними ланцюгами [40].

Як визначили автори [50], електропровідність композитів ПАн/ММт залежить від наявності поруч із частинкам композита вільних доменів ПАн–ЕмС, які відіграють важливу роль у її збільшенні від $8,26 \times 10^{-7}$, $3,18 \times 10^{-3}$, $1,62 \times 10^{-2}$, 0,1 і до 1,56 См/см зі збільшенням вмісту ПАн від 12,3, 24,7, 43,3, 74,7 % і чистого ПАн, відповідно.

Системні дослідження авторів [36] показали, що природа кислоти-допанта

впливає на електропровідність композитів ПАн/Кт, яка зменшується в ряду: $Cl > HSO_4 > ClO_4 > NO_3 > CH_3COO^-$, а конкретні величини електропровідності мають такі значення, ×10³ См/см: 24,61; 0,7; 0,54; 1,60; 0,02 за вмісту ПАн у цих композитах, (%): 7,3; 7,7; 11,4; 4,4 і 1,6, відповідно. Найвищою є електропровідність композита ПАн/Кт, синтезованого в розчині HCl – 24,6×10⁻³ См/см за вмісту ПАн 7,3 %, а найнижчою є електропровідність композита, синтезованого в розчинах CH₃COOH – 0,02 См/см. Однак вміст ПАн у цьому композиті є найменшим із вмістів в інших композитах – 1,6 %. Електропровідність композита ПАн/Кт практично не залежить від розміру частинок Кт. За вмісту в композитах ПАн/Кт ~7,8 % ПАн, допованого HCl, електропровідність становить 18,6–24,6 См/см за розмірів частинок у фракції 63-75 мкм-250-500 мкм. З'ясовано, що впродовж циклічного випробування нагрівання-охолодження композита ПАн/Кт, синтезованого в розчині HCl, в межах між 5 та 120 °С простежується збільшення його питомого опору з підвищенням температури [36], що засвідчує про електронний характер провідності. Крім того, співвідношення температура-опір є лінійною залежністю лише у дуже вузькому діапазоні температур.

Електропровідність композита ПАн/Пм за 25 °C за вмісту поліаніліну 67 % є низькою і становить 9,14×10⁻⁵ См/см [120]. Композити ПАн/пемза мають низький питомий опір і високу ширину забороненої зони. Композит ПАн/Пм із вмістом 85 % Пм проявив електропровідність *p*-типу, а композит із вмістом Пм 64 % – провідність *n*-типу. Причиною перетворення провідності з *p*-типу на *n*-тип автори пояснюють збільшенням внеску аніон радикала у провідність [75]. Загалом електропровідність композитів ПАн/Пм із вмістом Пм 64 і 85 % становила 5,92×10⁻³ і 2,49×10⁻¹ тоді як електропровідність зразка ПАн становить 7,28×10⁻¹ при 25 °C.

Провідність нанокомпозитів залежить від структури поліанілінового ланцюга, а його формування залежить від кількісті ініціатора, взятого для окиснення Ан. Очевидно, що менша концентрація окисника не ϵ сприятлива для утворення різних розгалужень у макромолекулярному ланцюгу та пере окиснення, які призводять до зменшення електропровідності нанокомпозитів. Автори [51] визначили, що оптимальним для високої провідності (5,3 См/см) композитів ПАн/Вт є співвідношення мас АПС: Ан, яке дорівнює 0,8. Електропровідність композита ПАн/Пт за співвідношення компонентів 1,25 : 1 становила 0,01 См/см [106]. Питома електропровідність композита ПАн/Цт за вмісту Цт від 10 до 50 % практично не залежить від вмісту ПМ і становить ~1,0 См/см [71], тоді як електропровідність композитів ПАн/Цт за співвідношення ПАн : Цт, яке дорівнює 19 : 1, 14,5 : 1 і 1 : 1 становить 0,16, 0,05 і 10⁻⁸ См/см, а чистого ПАн – 1,2 См/см [118]. Очевидно, що у випадку співвідношення ПАн : Цт 1 : 1 весь ПАн утворився в порах цеоліта, що принципово зменшило провідність композита, практично до значення провідності Цт. Зразки нанокомпозита ПАн/Клт показали оборотну електроактивну поведінку та електрохімічну стабільність у процесі циклічної вольтамперометрії [114].

Висновок, зроблений авторами [91] про те, що збільшення вмісту Бт приводить до зменшення провідності композитів ПАн/Бт завдяки розділенню електропровідних частинок ПАн, а збільшення вмісту допанта приводить до збільшення провідності, що зумовлено зростанням ступеня протонування і, відповідно, збільшення кількості поляронів (катіон-радикалів), тобто носіїв заряду, є всезагальним для композитів на основі ПАн та ПМ. Електропровідність композитів ПАн/Пм є завжди вищою, коли допуючою кислотою є неорганічна кислота, зокрема HCl і меншою, коли кислота органічна [155]. Як бачимо з наведених результатів, електропровідність композитів на основі ПАн та ПМ переважно є нижчою за 10^{-2} См/см і часто пов'язана з низьким вмістом ПАн. Електропровідність чистого ПАн становить переважно 10,0–0,1 См/см, а природних мінералів, як-от ММт, до 10^{-10} См/см [70].

Електропровідність мікрокомпозита Цт/ПАн, допованого H₂SO₄, за співвідношення ПАн : Цт (~1 : 9) становила 1,98 См/см [119], тоді як електропровідність чистого ПАн–H₂SO₄ – 0,005 См/см, електропровідність чистого Цт – 1,31×10⁻⁶ См/см.

У багатьох працях визначено, що гібридні композити на основі ПАн та ММт проявляють у таблетованому стані анізотропну електричну провідність [29, 102], зумовлену орієнтуванням інтеркальованих ПАн частинок ММт за пресування.

7.2. Термічна стабільність композитів поліанілін/природний мінерал

Термічну стабільність композитів ПАн/ПМ зазвичай досліджують в атмосфері аргону чи азоту за допомогою термічних аналізаторів різних типів. Основним джерелом аналізу є термограми (ТГ) – криві втрати маси зразками за контрольованого підвищення температури. Додатковим підтвердженням цих результатів є криві диференціального термогравіметричного аналізу (ДТГ). Аналіз термограм ПАн/ПМ показує, що вони зазвичай містять чотири стадії (ступені) втрати маси. Перша – втрата адсорбованої води як поліаніліном, так і ПМ (~60 – ~150 °C), друга – виділення кислотної домішки (допанта) та деградація олігомерів ПАн (~175 – ~290 °C). Третя стадія відповідає структурній перебудові макромолекул через розриви на кінцях полімерних ланцюгів (~300 – ~440 °C) і четверта, пов'язана з деградацією полімерних ланцюгів, починається приблизно з 450 °C. У випадку дедопованих композитних матеріалів другої стадії немає. За малих кількостей ПМ в нанокомпозитах термічний аналіз нанокомпозитів, як-от ПАн-ММт-Na⁺, ПАн-ММт 15А та ПАн-ММт 20А, дуже подібний на ТГА чистого ПАн, тобто ПАн/HCl [40]. За результатами такого аналізу не можна однозначно дати відповідь про термічну стійкість чи стабільність композитів через відсутність кисню, яка задовольняється за ТГ аналізу в атмосфері повітря. Однак за результатами, отриманими в інертних умовах, дослідники роблять відповідні висновки про поведінку поліаніліну та його композитів з ПМ.

Температура початку термічного розкладу композита ПАн/Дт з вмістом ПАн 8 % у повітряній атмосфері сягає 390 °С [116], а з 28 % ПАн – 493 °С [73], тоді як з 80 % ПАн – 350 °С. Перший зразок синтезовано окисненням Ан АПС, а другий – окисненням Ан NaClO₂. Температура початку термічної деградації ПАн у повітрі становить 385 °С, а композита ПАн/Дт з 85 % ПАн – 350 °С. Зниження температури деструкції ПАн у композиті автори [149] пояснюють взаємодією на міжфазовій межі Дт

111

ратурному діапазоні. Теплопровідність нанокомпозитів Ат/ТіО₂/ПАн становить близько 0,148 Вт×м⁻¹K⁻¹ стосовно інших зразків, синтезованих у розчинах HCl+CCK. Нанокомпозити доповані подвійними кислотами, є найбільшими і в декілька сотень разів більші, ніж чисті ТіО₂ і ПАн. Отже, вони можуть зберегти відносно більшу величину 3,82 ·10⁻³ при 100 °C [78].

Досліджено, що термічна стабільність композитів ПАн/Бт після γ-опромінення потужністю 40 кГр збільшується стосовно чистого ПАн, а в структурних, оптичних та електричних властивостях опромінених зразків існують чіткі відмінності стосовно неопромінених зразків, що зумовлено зміною структури ПАн під дією γопромінення, яке збуджує утворення вільних радикалів або іонів [76]. Після опромінення зразки стають гранульованими зі щільно упакованою структурою і більш однорідним розподілом частинок за розмірами.

Композит ПАн/Вт є термостійким до 320 °С, після чого починається термодеструкція ПАн [56]. Однак очевидна втрата маси зразком розпочинається вже дещо швидше. Наявність нанопластинок кремнезему не поліпшило термічну стабільність поліаніліну в нанокомпозитах ПАн/Вт, що на думку авторів, спричинено впливом наношарів кремнезему на полімеризацію Ан та структуру ПАн [56]. На прикладі досліджень композитів ПАн/Вт за наявності четвертого компонента ЕВА показано, що термостійкість залежить від природи органічної кислоти допанта і підвищується в порядку ПАн–Вт–ДБСК–ЕВА > ПАн–Вт–ПДФСК–ЕВА > ПАн–ДБСК–ЕВА > ПАн–ПДФСК–ЕВА [92]. Термічна стабільність нанокомпозитів ПАн/Гт [53] та ПАн/ММт збільшується стосовно чистого ПАн зі збільшенням вмісту в матеріалі Гт чи ММт [142]. Інтеркальований нанокомпозит ПАн/ММт за вмісту ПАн 19 % має нижчу термічну стабільність, ніж чистий ПАн [52]. Однак автори стверджують по-іншому, хоча піки ДТГ кривих практично збігаються. Нанокомпозити ПАн/ММт, отримані авторами [45], більш термостабільні стосовно чистого ПАн, а більша кількість залишку за термічного аналізу цих композитів підтверджує сильну взаємодію ланцюгів ПАн з поверхнею ММт. Такі результати зумовлені наявністю поверхневих карбоксильних груп (-СООН), привитих до ММт в процесі модифікації [81].

Термогравіметричний аналіз композитів ПАн–ММТ–Nа⁺, ПАн–ММТ 15А та ПАн–ММТ 20А свідчить про те, що їхня термічна стійкість є подібною до стійкості ПАн, синтезованого в цих самих умовах [40]. Такі композити можуть бути використані в температурних межах, нижчих за 200 °C, тобто нижче температури початку розкладання полімеру та виділення модифікуючих ММт речовин. Втрата маси зразком ПАн/HCl при 975 °C становить ~60 % і є майже такою, як і композитів. Однак цей феномен автори не пояснюють. У композитах залишається обезводьнений ММт, а після деструкції ПАн/HCl залишається, очевидно, сажа.

Підвищену термостійкість нанокомпозитів ПАн/Na⁺–ММт за вмісту ПАн автори [39] приписують впливу наношарів Na⁺–ММт, які діють як бар'єри – наявний екрануючий ефект для деградації ПАн у міжшарових просторах і частково пов'язаний із затримкою дифузії нестабільних продуктів розкладу всередині нанокомпозитів. Ефект екранування, викликаний існуванням силікатних наношарів, стає більш домінуючим зі збільшенням вмісту Na⁺–ММт у нанокомпозитах [39]. Цей висновок підтвердила нижча термічна стійкість зразка механічної суміші подібного складу, яка на 21,3 °C нижча за температуру початку термодеструкції ПАн у композиті ПАн/ММт. Велика питома площа поверхні, властива для нанокомпозитів, підвищує їхні термічні властивості, як показано на прикладі композитів на основі ММт і ПАн [39], ПАн/Пм [75, 120]. Тим не менше, посилення цих властивостей значною мірою залежить від взаємодії між ПАн і силікатними шарами ММт та вмістом ММт у складі композита [81]. Підтвердженням цього є термічні та механічні властивості композитів ПАн/Пм, які перевершують термічні та механічні властивості чистого ПАн та Пм [75, 120]. Автори [75] показали, що термічна стійкість ПАн помітно покращується у композитах з Пм, що підтверджується зміщенням температури початку термодеструкції в бік вищих значень зі збільшенням вмісту Пм у композиті, а саме 280 і 310 °С за вмісту Пм 85 і 64 %, відповідно. Ефект, на думку авторів, зумовлений сильною міжфазовою взаємодією між ПАн і пемзою. Однак, як і в інших випадках, автори не враховують теплопровідності Пм, густина якої становить 0,7 г/см³ й очевидно є важливим фактором впливу на термічну ста більність ПАн у композитах.

Вищу термічну стійкість ПАн у композиті ПАн/Цт, синтезованого в 1,0 М HCl, за масового співвідношення Ан : Цт, яке дорівнює 6,7, автори [116] пояснюють сильною взаємодією між макромолекулами ПАн і цеолітом, який обмежує тепловий рух ланцюгів ПАн. Однак і в цьому випадку не можна не враховувати вплив гіршої теплопровідності Цт. Стадія термоокиснювальної деструкції ПАн у зразку Цт/ПАн (9 : 1) розпочинається при 320 °C і триває до 600 °C, тоді як початок розкладання чистого ПАн розпочинається при 260 °C і завершується при 818 °C [119].

Однак не завжди можна погодитись із твердженнями про те, що зміщення піка ДТГ кривої в бік вищих температур є ознакою вищої термічної стійкості композитів, як, наприклад, стверджують автори [50]. Такий спосіб визначення термічної стійкості був би адекватним за умови порівняння властивостей композитів із однаковими вмістами ПАн і, відповідно, ПМА. Зміна вмісту компонентів композитів призводить до зміни теплопровідності, яка і впливає на положення піка ДТГ кривої, використовуваного для стверджування про термічну стійкість КМ. Адекватнішим буде аналіз термічної стійкості композитних матеріалів за значеннями температури початку термічного розкладу, а саме відхилення кривої від її базового рівня.

Як бачимо, термогравіметричний аналіз є важливим методом аналізу для встановлення температурних меж експлуатації КМ. Він свідчить про те, що синтезовані КМ можуть бути використані у тих випадках, коли температура нижча за 200 °С, тобто за початкову температуру розкладання полімерів [40]. Додавання ПМ до нанокомпозитів з ПАн може зменшувати теплопровідність цих композитів, що підтримує гарну стабільність у широкому температурному діапазоні. Як показали автори [78], додавання атапульгіту до композита з ПАн сприяє підвищенню термічної стійкості композитів завдяки низькій теплопровідності ПМ, зумовленої пористістю атапульгіту. Теплопровідність нанокомпозитів At/TiO₂/ПАн становить близько 0,148 BT×m⁻¹K⁻¹ стосовно інших зразків, у яких ПАн допований HCl+CCK [78]. Порівняння термічної стійкості нанокомпозитів At/TiO₂/ПАн показує, що температура початку термічного розкладу композита, в якому ПАн допований HCl, є найбільшою, тоді як термодеструкція зразка нанокомпозита, в якому ПАн є допований CCK, розпочинається за ~305 °C, а втрата маси за температури

Магнієва фольга як анод в гелі полівінілового спирту як електроліті використовували для дослідження старіння катода з ПАн/Цт. Швидкість старіння клітин у ПАн/Цт сповілюнювалась від 70 до 320 год, що опосередковано підтверджує ефект впливу пор Цт на інкорпорований ПАн. Найкраще поєднання високої провідності, повільного старіння катода і високої питомої енергія клітин отримано за вмісту Цт від 25 до 35 % [31].

З приводу аналізу результатів термічної стабільності КМ на основі ПАн та ПМ виникає чимало суттєвих застережень, а саме визначення температури початку і завершення деструкції ПАн, що напряму пов'язано з теплопровідністю ПМ. Особливо це важливо для інтеркальованих КМ. Основною причиною підвищення термічної стійкості композитів ПАн/ПМ може бути зменшення їхньої теплопровідності завдяки низьким теплопровідним властивостям ПМ, що підтверджується збільшенням термічної стійкості за збільшення вмісту ПМ у композитах. Вплив кислот допантів на термічну стійкість є незначним через невеликі кількості цих компонентів у ПАн чи в композитах. Окремо можуть стояти окиснювальні кислоти, як-от нітратна чи сульфатна, які можуть зменшувати термічну стійкість ПАн як чистого, так і в складі композитів з ПМ.

Однак за використання композитів ПАн/ПМ за температур, близьких до 150 чи 200 °С, варто звертати увагу на наявність кислоти-допанта. Органічні кислоти зазвичай є стійкими до 160–200°С [156], а мінеральні – до 200–230 °С [73]. Для композитів із недопованим ПАн ці температурні межі будуть вищими на 50–100 °С [81].

7.3. Механічні властивості композитів поліанілін/природний мінерал

Механічні властивості композитів ПАн/ПМ, зокрема, інтеркальованих нанокомпозитів ПАн/ММт [17, 57, 103, 157] за різних вмістів компонентів, мікрокомпозитів ПАн/Пм [120], ПАн/Кт [36]. За додавання в нанокомпозити ПМ у кількостях до 5 % ПМ значно посилює механічні властивості, такі як міцність і твердість [17, 120]. Значення мікротвердості композитів показали, що поліанілін є хорошим сполучником для частинок ММт, Кн і Пм [36], підвищуючи їхню механічну міцність. Механічні властивості композитів ПАн/Пм перевершують механічні властивості чистого ПАн [120]. Дослідження механічних властивостей електропровідних плівок [92] засвідчили, що гранична межа міцності електропровідних плівок, які містять ПАнНГ-ПДФСК і ПАнНГ-ДБСК, була підвищена майже в два рази стосовно плівок без електропровідних додатків. Плівки, які містять 15 % ПАнНГ-ПДФСК і 15 % ПАнНГ-ДБСК, показали граничну межу міцності 20,66 і 17,5 MPa, відповідно. Отже вищі значення величин міцності простежувались для нанокомпозитів і досягнуті завдяки присутності інкорпорованого ПМ у полімерній матриці. Незважаючи на деяку несумісність електропровідних додатків з матрицею ЕВА і на природу допуючого іона, використаного для протонування, досягнуто добрі результати.

7.4. Магнітні властивості композитів на основі поліаніліну та природних мінералів

Магнітні властивості нанокомпозитів досліджено, головно, на зразках ПАн з синтетичними Fe_2O_3 або Fe_3O_4 [158]. Досліджень магнітних властивостей нанокомпозитів ПАн із ферумвмісними ПМ немає.

Ми дослідили здатність до намагнічування композитів ПАн/КрГл [159], ПАн/ГлКр [160] та ПАн/Гл [84]. Питома намагнічуваність композитів ПАн/Гл,

синтезованих у різних кислотах, за співвідношення Ан : Гл, яке дорівнює ~1 : 1, є практично однаковою (див. рис. 3).



Рис. 3. Залежність питомої намагніченості зразків від напруженості прикладеного магнітного поля: *1*–4 – ПАн; 5–8 – Гл/ПАн (1 : 1), синтезованих у водних розчинах 0,5 М, *1*, 5 – хлоридної; 2, 6 – сульфатної; 3, 7 – цитратної; 4, 8 – оксалатної кислот; 9 – Гл. *T* = 20±1 °C.

Fig. 3. Dependence of the specific magnetization of samples on the intensity of the applied magnetic field: I-4 – PAn; 5-8 – Gl/PAn (1 : 1) synthesized in aqueous solutions of 0.5 M, I, 5 – chloride; 2, 6 – sulfate; 3, 7 – citrate; 4, 8 – oxalic acids; 9 –Gl. $T = 20\pm1$ °C.

Здатність до намагнічування в електромагнітному полі є дещо нижчою для композита ПАн/Гл, синтезованого в HCl, тоді як для всіх інших композитів є практично однаковою (див. рис. 3), що зумовлено майже однаковим вмістом глауконіту, який власне і піддається намагнічуванню [84].

8. Застосування нанокомпозитів поліаніліну з природними мінералами

Матеріали на основі ПМ та неелектропровідних полімерів уже тривалий час широко використовують у різних технологічних процесах [1–4], тоді як нано- та мікроматеріали на основі ЕПП та ПМ перебувають на стадії розробок та досліджень, які розглядають дослідники як дуже перспективні матеріали для різних технологічних застосувань. У техніці полімерні нанокомпозити – це новий клас композиційних матеріалів, де ПМ за низьких концентрацій або об'єму з нанометровими розмірами диспергують як наповнювачі у полімерній матриці. За додавання в нанокомпозити ПМ у кількостях до 5 % ПМ може викликати значне посилення механічних (міцність, твердість) [17, 75, 120, 161], фізичних (питома електропровідність, оптичні, поглинання електромагнітних випромінювань, сорбційні) [69, 161, 162] та хімічних (окисно-відновні, каталітичні, резистентні займистостні) властивостей ПАн [40, 59, 80].

Як уже було зазначено, найбільш дослідженими композитами, які апробовані і використовуються в різних технологіях, є композити ПАн/ММт. Поліпшена термічна стабільність разом з підвищеною електропровідністю і поліпшеними механічними властивостями нанокомпозитів ПАн/ММт викликають величезний інтерес у дослідників для використання як захисний матеріал для екранування електромагнітних випромінювань [92], виготовлення полімерних електродів для акумуляторів та сонячних батарей [129], для створення плівок захисних антикорозійних покрить металів [93, 114, 142, 144, 163–166]. Плівки з провідними додатками ПАнНГ– ПДФСК і ПАнНГ–ДБСК показали високу захисну ефективність від електромагнітного випромінювання потужністю 40–80 ДБ при 8 ГГц [92], що робить їх можливими матеріалами для створення захисних екранів електронних пристроїв.

Композити ПАн/НТГт, отримані твердофазовим змішуванням компонентів, проявили добрі сорбційні властивості водню [69] і можуть бути активним матеріалом для досліджень як акумулятори водню.

У працях [50, 57, 167] з'ясовано, що ММт, наявний у складі нанокомпозитів ПАн/ММт, незалежно від його структури та методів синтезу нанокомпозитів, посилює антикорозійний ефект поліанілінових покриттів через посилення бар'єрних властивостей ПАн. Кращі захисні антикорозійні властивості плівок з вмістом композита ПАн/ПМ стосовно покрить з вмістом ПАн можуть бути наслідком впливу силікатних наношарів, як-от ММт, диспергованих у матриці ПАн [142, 154], що значно збільшує дифузійний шлях агресивних агентів до поверхні металу. Очевидно, що важливу роль тут відіграє абсорбція корозивних іонів H⁺, ОН⁻ чи СІ⁻ та молекул O₂ чи H₂O на частинках ПМ. З'ясовано, що додатки ПАн/Na⁺MMт і ПАн/O–MMт (органофілізованого) до складу захисної антикорозійної плівки володіють практично однаковою захисною дією стосовно заліза [154].

Антикорозійні властивості 100 мкм покриття електроактивними нанокомпозитами ПАн з органофільним ММТ (О–ММТ) і гідрофільним ММТ (Na–MMT) на зразках заліза оцінено та порівняно з чистим ПАн покриттям. Згідно з результатами ПАн/ММТ, нанокомпозити збільшили ефективність захисту від корозії зразків заліза стосовно покриття чистого ПАн. Показано також, що ПАн/Na–MMT і ПАн/O–MMT нанокомпозити мають різну ефективність захисту від корозії в різних корозійних середовищах [154]. 2 % нанокомпозита ПАн/ММТ на основі ПАн і Na⁺MMT (Cloisite[®]) та O–MMT (Cloisite[®]30B) в складі епоксидної смоли проявили добрий антикорозійний захист поверхні сталі [144].

Важливим моментом у захисній антикорозійній дії композитів на основі ПАн та Клт є інкапсуляція ПАн ув каналах Клт, які без ПАн збільшували б швидкість корозії заліза як шляхи для дифузії агресивних агентів завдяки капілярним силам. А інкапсуляція ПАн у канали Клт та дисперсія шарів Клт у поліаніліновій матриці сприяють антикорозійній ефективності зразків заліза нанокомпозитом ПАн/Клт. Однак підвищені антикорозійні властивості нанокомпозита ПАн/Клт стосовно зразків з ПАн покриттям можуть бути наслідком впливу шару кліноптитоліту, диспергованого в матриці ПАн, що збільшує звивистість дифузійного шляху агресивних агентів [113]. Більш ефективними антикорозійними властивостями стосовно заліза нанокомпозит ПАн/Клт володіє в розчині 3,5 NaCl.

Нанокомпозити Ат/TiO₂/ПАн допованого сумішшю кислот HCl+KCK можуть бути використані для низькотемпературоного виробництва електроенергії, наприлад, з теплот вихлопних газів, теплоти землі, сонячної енергії тощо [78].

Гібридні композити ПАн/Бт застосовують для приготування сумішей для запобігання наелектризовування матеріалів [96], електронно-оптичних пристроїв [91], електромагнітних екранів [92]. Електромагнітні інтерференційні захисні композиційні матеріали готували як суміші наноструктурованого ПАн та нанокомпозита ПАн/Бт з етилен вініл ацетатом (ЕВА) як матрицею-"господарем". А електропровідні наноструктуровані ПАн та ПАн/Бт підготовлено з використанням амфіфільної домішки 3-пентадецилфенол 4-сульфоновой кислоти (3-ПДФСК) [92]. Плівки ЕВА з провідним наповнювачем (15 % вмісту) показали захисну ефективність ~40–80 дБ на частоті 8 ГГц, що робить ці композити потенційними матеріалами для електромагнітних захисних екранів як захисні матеріали для електронних пристроїв.

Хороша електропровідність композитів ПАн/Бт– V_2O_5 забезпечує потенційне застосування як електродних модифікаторів для аналітичних та сенсорних цілей [96], а композити ПАн/Вт можна використовувати як датчики вологи [56].

Завдяки високій електричній провідності (~1 См/см) нанокомпозити ПАн/Гт є ідеальними матеріалами для застосування як електродні матеріали для акумуляторних батарей та конденсаторів [53], компонентів змішаних матричних мембран на основі полісульфону (ПСн) для розділення суміші газів, як, наприклад, O_2/N_2 , CO_2/N_2 і CO_2/CH_4 [95]. Оптимальної газопроникності можна досягнути зміною співвідношення ПАн/НТГт : ПСн.

Композити ПАн/Вт [92] та ПАн/Дт [73] можуть мати потенційне застосування як наповнювачі для електромагнітних екранувальних матеріалів і провідних покрить. Композити ПАн/Ст [77, 81], ПАн/Пт [106], ПАн/Кт [48], інтеркальований композит ПАн/Na⁺MMт [101, 168] можуть бути використані як компоненти електрореологічних систем.

Композити ПАн/Па можна використовувати як напівпровідникові матеріали для гетероперехідних додатків сонячних елементів завдяки їхній підвищеній термічній і механічній стабільності порівняно з чистим ПАн [75]. Поєднання властивостей ПАн з модифікованим поліімідом ММт приводить до посилення термомеханічних властивостей таких КМ [41]. Зокрема, визначено, що ПАн, іммобілізований *in situ* на поверхні частинок ПМ різної хімічної природи (сапонітової глини українського Поділля, карельського шунгіту та сокирницького кліноптілоліту), виявляє адсорбційну активність щодо аніонів Cr (VI), Mo (VI), W (VI), P (V) та As (V) [169]. Наведені композити характеризуються високою швидкістю адсорбції зазначених іонів та значною сорбційною ємністю, що дає змогу використовувати їх в очисних технологіях для вилучення, передконцентрування та регенерації хром-, молібден-, вольфрам- та арсенвмісних відходів, ефективно очищати за їх допомогою стічні води від фосфат іонів.

Здатність цеоліту вміщувати і нейтралізувати велику кількість катіонів за усіма трьома механізмами, а саме адсорбцією, інтеркаляцією і реакцією обміну катіонів у поєднанні з високою провідністю та стабільністю протонованого кислотами різної природи поліаніліну, інкорпорованого у ламінарну структуру мінералу та хороший контакт між поверхнею Цт та ПАн, роблять композити ПАн/Цт матеріалом, який дуже підходить для катодного електрода в чарунках сухих первинних джерел струму гудзикового типу [31] чи електродів-сенсорів для визначення pH [170].

Композити ПАн/Цт можна використовувати як динамічні мембрани для видалення іонів кобальту зі стічних вод за допомогою ультрафільтрації. Ефективність розділення таких мембран є вищою стосовно мембрани, отриманої з синтетичного Цт, а також таких, які отримані на основі чистого ПАн [162]. Наноструктуровані композити ПАн/Цт у протонованій і депротонованій формах показали відмінні адсорбційні властивості щодо гліфосфату [N-(фосфонометил)гліцин] у водному розчині, адсорбційна здатність яких відповідала діапазону 8,9–98,5 мг гліфосату на грам адсорбенту [49]. Аналізуючи застосування нанокомпозитів ПАн із ПМ, варто звернути увагу на більш ефективні системи на основі ПАн та синтетичних мінералів, як-от цеоліт ZSM-5 [59], β -цеоліт і FUYB-цеоліт [115], Molecular Sieve 5A [162] та ін. Електрохімічні сенсори на основі ПАн та цеоліту ZSM-5 запропоновано для одночасного визначення адреналіну, парацетамолу і фолієвої кислоти у різних фармацевтичних препаратах [59]. Цей метод є простим, швидким і забезпечує потенційно нову аналітичну платформу для виявлення біомолекул в клінічній практиці, а також для контролю якості продукції у фармацевтичній промисловості [59]. Композитні плівки ПАн/Цт продемонстрували швидкий відклик, хорошу відтворюваність і непогану селективність до парів триметиламіну та газів аналогів [115]. Автори показали, що чутливість плівок ПАн/Цт до газів можна варіювати, використовуючи різні типи цеолітів. Для системи, що містить β -цеоліт (питома поверхня 592 м³/г, розмір пор 2,27 нм, мольне співвідношення Si/Al рівне 60), чутливість до парів триметиламіну помітно знижується стосовно системи, що містить FUYB-цеоліт (питома поверхня 740 м³/г, розмір пор 2,46 нм, мольне співвідношення Si/Al, яке дорівнює 12). Подібні матеріали на основі ПАн та Цт мають хорошу перспективу для конструювання датчиків штучного нюху (штучний ніс). Очевидно, що результати, отримані з використанням синтетичних цеолітів, зумовлені наявністю нанометрових рівнорозмірних пор [114], тоді як у природних цеолітах ці пори значно більші за розмірами.

На фізичні та хімічні властивості композитів ПАн/Пм впливає морфологія ПАн [171].

Висновки

Аналіз результатів з синтезу та дослідження фізико-хімічних властивостей ГК на основі природних мінералів і поліаніліну показує, що визначальним є природа, розмір, форма та вміст природного мінералу на властивості отриманих ГК. Елементний склад ПМ принципово не впливає на властивості композитних матеріалів.

Найкраще для синтезу нанокомпозитів підходить полімеризація аніліну *in situ* за наявності ПМ, у якій мономер або розчин мономера використовують безпосередньо для набрякання шаруватих силікатів. Подальша полімеризація відбувається після об'єднання шарів силікату і мономерів завдяки утворенню водневих зв'язків, що допомагає утворювати ланцюги полімеру між інтеркальованими шарами (листками) і є важливим фактором утворення гібридних композитних матеріалів на основі ПМ та ПАн, який підтверджує їхній композитний характер. Явище часткової чи повної інтеркаляції, входження макромолекул полімеру чи їхніх фрагментів у міжшарові простори алюмосилікатів, адсорбція на поверхні частинок й утворення водневого зв'язку забезпечує міжфазову взаємодію. Адсорбція мономера та співвідношення анілін/природний мінерал в реакційній суміші сприятиме переважаючому утворенню поліаніліну на поверхні ПМ стосовно розчину.

Термічні властивості, а саме початок термодеструкції макромолекул поліаніліну, в композитних матеріалах, як бачимо з аналізу літературних джерел, залежать від природи кислоти-допанта, від теплопровідності природного мінералу та взаємодії між частинками ПМ та макромолекулами поліаніліну. Поєднання поліаніліну з природними мінералами призводить в основному до підвищення термічної стійкості поліаніліну в таких композитах.

З'ясовано, що механічні властивості композитів ПАн і деяких ПМ у кількостях, які не перевищують 5 %, перевершують механічні властивості чистого ПАн.

Наноматеріали на основі ПМ та неелектропровідних полімерів уже тривалий час широко використовують у різних технологічних процесах, тоді як нано- та мікроматеріали на основі ЕПП та ПМ перебувають на стадії розробок та досліджень, їх розглядають дослідники як дуже перспективні матеріали для різних технологічних застосувань.

Хороша електропровідність композитів ПАн/ПМ є основою для потенційного застосування як електродних модифікаторів чи компонентів електродних матеріалів для аналітичних та сенсорних цілей, зокрема, як датчики вологи, електродисенсори для визначеннч pH, електродні матеріали для акумуляторних батарей та конденсаторів, наповнювачі для електромагнітних екранувальних матеріалів і провідних покрить, компоненти антикорозійних покрить, напівпровідникові матеріали для запобігання наелектризовування матеріалів, мембранних матеріалів для розділення суміші газів, як-от, O_2/N_2 , CO_2/N_2 і CO_2/CH_4 , компоненти електроеологічних систем, матеріали для низькотемпературного виробництва електроенергії, наприклад, з теплот вихлопних газів, теплоти землі, сонячної енергії.

Аналіз літератури, присвяченої синтезу та властивостям полімерних композитів на основі поліаніліну та природних мінералів, показує, що розвиток концепції переважаючого вмісту природного мінералу над ЕПП у композитному матеріалі має великий шанс на превалюючий розвиток синтезів та досліджень фізикохімічних властивостей неорганічно-органічних гібридних матеріалів у майбутньому. Ця нова концепція передбачає синтез композитних матеріалів – неорганічноорганічної природи – і полягає в наявності таких КМ невеликої кількості, приблизно до 10-20 %, інкорпорованого в матриці ПМ чи осадженого на поверхню переважаючої кількості ПМ електропровідного полімеру й поліаніліну зокрема. Кількості утвореного ЕПП, зокрема ПАн, повинні сприяти утворенню адгезивних полімерних щарів на поверхні ПМ із електропровідністю в межах приблизно 1,0-100 См/см, яка забезпечить використання таких КМ, як електрокаталітичні покриття із покращеною стабільністю і термічною стійкістю. Така концепція вирішує питання модифікації матриць-носіїв на основі природних мінералів нанорозмірними чи наноструктурованими покриттями ЕПП, що сприятиме створенню гібридних композитних матеріалів з відповідними електропровідними, адсорбційними та каталітичними властивостями.

ЛІТЕРАТУРА

- Hussain F., Hojjati M.I., Okamoto M., Gorga R. E. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview // J. Compos. Mater. – 2006. – Vol. 40. – P. 1511–1565 (https://doi.org/10.1177/0021998306067321).
- Utracki L. A., Sepehr M., Boccaleri E. Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs). Review // Polym. Adv. Technol. – 2007. – Vol. 18. – P. 1–37. (https://doi.org/10.1002/pat.852).

- 3. *Mittal V.* Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review // Materials. 2009. Vol. 2. P. 992–1057 (https://doi.org/10.3390/ma2030992).
- Pomogailo A. D. Hybrid Intercalative Nanocomposites // Inorg. Mater. 2005. Vol. 41, No. 1. – P. S47–S74 (https://doi.org/10.1007/s10789-005-0318-3).
- Gerasin V. A., Antipov E. M., Karbushev V. V. et al. New approaches to the development of hybrid nanocomposites: from structural materials to high-tech applications // Russ. Chem. Rev. - 2013. - Vol. 82, No. 4. - P. 303-332. (https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEH004322).
- 6. *Gomez-Romero P.* Hybrid Organic-Inorganic Materials In Search of Synergic Activity // Adv. Mater. – 2001. – Vol. 13, No. 3. – P. 163–174 (https://doi.org/10.1002/1521-4095(200102)13:3 <163::AID-ADMA163>3.0.CO;2-U).
- Rao C. N. R., Cheetham A. K., Thirumurugan A. Hybrid inorganic–organic materials: a new family in condensed matter physics // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – 083202 (21p.) (https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/15/159801).
- Malinauskas A. Chemical deposition of conducting polymers // Polymer. 2001. Vol. 42. Is. 9. - P. 3957-3972 (https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00800-4)
- Eftekhari A. Nanostructured Conductive Polymers // Wiley. 2010. 810 p. (ISBN 978-0-470-74585-4).
- Maity A., Biswas M. Recent Progress in Conducting Polymer, Mixed Polymer-Inorganic Hybrid Nanocomposites. Review // J. Ind. Eng. Chem. – 2006. – Vol. 12, No. 6. – P. 311– 351.
- Makogon V., Yatsyshyn M., Reshetnyak O. Native minerals as a components of composite polyaniline- based materials // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. – 2017. – Vol. XLVIII. – P. 17–31 (in Ukrainian).
- 12. *Tarasevych Yu. I., Ovcharenko F. D.* Adsorption on clay minerals. Kiev: Sci. thought, 1975. 351 p. (in Ukrainian).
- Konta J. Clay and man: Clay raw materials in the service of man // Appl. Clay Sci. 1995. Vol. 10. – P. 275–335 (https://doi.org/10.1016/0169-1317(95)00029-4)
- Densakulprasert N., Wannatong L., Chotpattananont D. et al. Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO // Mater. Sci. Eng. B. – 2005. – Vol. 117. – P. 276–282 (https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.12.006).
- Marins J. A., Giulieri F., Soares B. G., Bossis G. Hybrid polyaniline-coated sepiolite nanofibers for electrorheological fluid applications // Synth. Met. – 2013. – Vol. 185. – P. 9– 16 (https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.037).
- 16. Pande S., Swaruparani H., Bedre M. D. et al. Synthesis, Characterization and Studies of PANI–MMT Nanocomposities // Nanosci. Nanotechnol. – 2012. – Vol. 2, No. 4. – P. 90–98 (https://doi.org/10.5923/j.nn.20120204.01).
- Soundararajah Q. Y., Karunaratne B. S. B., Rajapakse R. M. G. Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties // Mater. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 113. – P. 850–855 (https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.055).
- Liu D., Du X., Meng Y. Facile synthesis of exfoliated polyaniline/vermiculite nanocomposites // Mater. Lett. – 2006. – Vol. 60. – P. 1847–1850. (https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.033).
- Matkovs'kyi O., Pavlyshyn V., Slyvko Ye. Fundamentals of mineralogy of Ukraine // Lviv: Publ. Center Ivan Franko National University of Lviv, 2009. – 856 p. (in Ukrainian).
- Kulhánková L., Tokarský J., Peikertová P. et al. Montmorillonite intercalated by conducting polyanilines // J. Phys. Chem. Sol. – 2012. – Vol. 73. – P. 1530–1533 (https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.11.043).

- Zidi R., Bekri-Abbes I., Sdiri N. et al. Electrical and dielectric investigation of intercalated polypyrrole montmorillonite nanocomposite prepared by spontaneous polymerization of pyrrole into Fe(III)-montmorillonite // Mater. Sci. Engineer. B. – 2016. – Vol. 212. – P. 14– 23 (https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.07.006).
- Hower J. Some factors concerning the nature and origin of glauconite // Amer. Miner. 1961. – Vol. 46. – P. 313–334.
- 23. Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. Rock-forming minerals. Sheet silicates. 1963. Vol. 3. P. 35-41.
- Bentor Y. K., Kastner M. Notes on the mineralogy and origin of glauconite // J. Sed. Petrol. 1965. – Vol. 35. – P. 155–166
- (https://doi.org/10.1306/74D71212-2B21-11D7-8648000102C1865D).
- Buckley H. A., Bevan J. C., Brown K. M. et al. Glauconite and celadonite: two separate mineral species // Mineral. Mag. – 1978. – Vol. 42. – P. 373–382 (https://doi.org/10.1180/minmag.1978.042.323.08).
- Yatsyshyn M. M., Grynda Yu. M., Reshetnyak O. V. et al. Physico-chemical properties of the polyaniline-mineral composites // XVI th international seminar on physics and chemistry of solids. Abstract. ISPCS'10. Lviv. – 2010. – P. 151.
- Yatsyshyn M., Grynda Yu., Kun'ko A., Kulyk Yu. Polymerization of aniline in the presence of glauconite // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. – 2010. – Is. 51, Pt. 2. – P. 395–406 (in Ukrainian).
- 28. *Yatsyshyn M. M., Il'kiv Z. V., Halamay R. I. et al.* A method for purifying glauconite from silica and other impurities / Patent of Ukraine on the utility model № 86632 // Application № u201307148; stated. 06.06.2013 ; publ. 10.01.2014, Bull. № 1/2014 (in Ukrainian).
- Tokarský J., Kulhánková L., Stýskala V. et al. High electrical anisotropy in hydrochloric acid doped polyaniline/phyllosilicate nanocomposites: Effect of phyllosilicate matrix, synthesis pathway and pressure // Appl. Clay Sci. – 2013. – Vol. 80–81. – P. 126–132 (https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.029).
- Letaïef S., Aranda P., Ruiz-Hitzky E. Influence of iron in the formation of conductive polypyrrole-clay nanocomposites // Appl. Clay Sci. – 2005. – Vol. 28. – P. 183–198 (https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.02.008).
- Dalas E., Vitoratos E., Sakkopoulos S., Malkaj P. Polyaniline/zeolite as the cathode in a novel gel electrolyte primary dry cell // J. Power Sources. – 2004. – Vol. 128. – P. 319–325 (https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.062).
- 32. *Bilonizhka P. M.* Some aspects of terminology and crystallochemistry of finely dispersed layered silicates // Notes of the Ukrainian Mineralogical Society. 2011. Is. 8. P. 15–19 (in Ukrainian).
- Levis S. R., Deasy P. B. Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system // Inter. J. Pharmaceutics. - 2002. - Vol. 243. - P. 125-134 (https://doi.org/10.1016/S0378-5173(02)00274-0).
- Luca V., Thomson S. Intercalation and polymerisation of aniline within a tubular aluminosilicate // J. Mater. Chem. – 2000. – Vol. 10. – P. 2121–2126 (https://doi.org/10.1039/B000741M).
- Rajapakse R. M. G., Krishantha D. M. M., Tennakoon D. T. B., Dias H. V. R. Mixedconducting polyaniline-Fuller's Earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation // Electrochim. Acta. – 2006. – Vol. 51. – P. 2483–2490 (https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.07.035).
- Duran N. G., Karakışla M., Aksu L., Saçak M. Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties // Mater. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 118. – P. 93–98 (https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.009).

- Tsiko U., Yatsyshyn M., Kulyk Yu. et al. Solid-phase synthesis of polyaniline and kaolin/ polyaniline composite // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. – 2017. – Is. 58, Pt. 2. – P. 393–405 (in Ukrainian).
- 38. Wikipedia // https://uk.wikipedia.org/wiki.
- Lee D., Char K. Thermal degradation behavior of polyaniline in polyaniline/Na+montmorillonite nanocomposites // Polym. Degrad. Stabil. – 2002. – Vol. 75. – P. 555–560 (https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00259-2).
- 40. Baldissera A. F., Souza J. F., Ferreira C. A. Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites // Synth. Met. 2013. Vol. 183. P. 69–72 (https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.022).
- Wang J., Iroh J.O., Hall S. Effect of polyaniline-modified clay on the processing and properties of clay polyimide nanocomposites // Appl. Clay Sci. – 2014. – Vol. 99. – P. 215– 219 (https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.036).
- Ozdemir E., Lekesiz T. O., Hacaloglu J. Polylactide/organically modified montmorillonite composites; effects of organic modifier on thermal characteristics // Polym. Degrad. Stabil. – 2016. – Vol. 134. – P. 87–96 (https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.028).
- Ballav N., Biswas M. High Yield Polymerisation of Aniline and Pyrrole in Presence of Montmorillonite Clay and Formation of Nanocomposites Thereof // Polymer J. – 2004. Vol. 36, No. 2. – P. 162–166 (https://doi.org/10.1295/polymj.36.162).
- 44. *Ćirić-Marjanović G., Dondur V., Milojević M. et. al.* Synthesis and Characterization of Conducting Self-Assembled Polyaniline Nanotubes/Zeolite Nanocomposite // Langmuir. 2009. Vol. 25. P. 3122–3131 (https://doi.org/10.1021/la8030396).
- Abd El-Ghaffar M. A., Youssef A. M., Abd El-Hakim A. A. Polyaniline nanocomposites via in situ emulsion polymerization based on montmorillonite: Preparation and characterization // Arabian J. Chem. – 2015. – Vol. 8, Is. 6. – P. 771–779 (https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.001).
- Koksal E., Afsin B., Tabak A., Caglar B. Structural Characterization of Aniline-Bentonite Composite by FTIR, DTA/TG, and PXRD Analyses and BET Measurement // Spectroscopy Lett. – 2011. – Vol. 44, No. 2. – P. 77–82 (https://doi.org/10.1080/00387010903555953).
- Li X., Li X., Wang G. Surface modification of diatomite using polyaniline // Mater. Chem. Phys. - 2007. - Vol. 102. - P. 140-143 (https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.11.014).
- Wang B., Liu C., Yin Y. The Electrorheological Properties of Polyaniline Nanofiber/Kaolinite Hybrid Nanocomposite // J. Appl. Polym. Sci. – 2013. – P. 1104–1113 (https://doi.org/10.1002/app.39262).
- Milojević-Rakić M., Janošević A., Krstić J. et al. Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for efficient removal of glyphosate from aqueous solution // Micropor. Mesopor. Mater. – 2013. – Vol. 180. – P. 141–155 (https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.025).
- Lee D., Char K., Lee S. W., Park Y. W. Structural changes of polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their effects on physical properties // J. Mater. Chem. – 2003. – Vol. 13. – P. 2942–2947 (https://doi.org/10.1039/B303235C).
- Lin J., Tang Q., Wu J., Sun H. Synthesis, characterization and properties of polyaniline/ expanded vermiculite intercalated Nanocomposite // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2008. – Vol. 9. – P. 025010 (6 p.) (https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/2/025010).
- Binitha N. N., Sugunan S. Polyaniline/Pillared Montmorillonite Clay Composite Nanofibers // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – Vol. 107. – P. 3367–3372 (https://doi.org/10.1002/app.27353).
- Sun X., Long Y., Wang P. et al. Preparation of conducting halloysite/polyaniline coaxial tubular nanocomposites in the presence of decorating halloysite as in situ dopant // React. Funct. Polym. – 2012. – Vol. 72. – P. 323–328

(https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.03.002).

- 54. Gupta B., Rakesh A., Melvin A. A. et al. In-situ synthesis of polyaniline coated montmorillonite (Mt) clay using Fe⁺³ intercalated Mt as oxidizing agent // Appl. Clay Sci. 2014. Vol. 95. P. 50–54 (https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.009).
- 55. *Kim B. H., Jung J. H., Joo J. et al.* Charge Transport and Structure of Nanocomposites of Polyaniline and Inorganic Clay // J. Korean Phys. Soc. 2000. Vol. 36, No. 6. P. 366–370.
- Liu P. Preparation and characterization of conducting polyaniline/silica nanosheet composites // Curr. Op. Sol. St. Mater. Sci. – 2008. – Vol. 12. – P. 9–13 (https://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.01.001).
- 57. Chang K.-C., Lai M.-C., Peng C.-W. et al. Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na⁺-MMT and organophilic organo-MMT clay platelets // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 5645–5653 (https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.02.039).
- Kong M., Li H., Li L. et al. Effects of oxalic and citric acids on three clay minerals after incubation // Appl. Clay Sci. – 2014. – Vol. 99. – P. 207–214 (https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.035).
- Kaur B., Srivastava R. Simultaneous determination of epinephrine, paracetamol, and folicacid using transition metal ion-exchanged polyaniline-zeoliteorganic-inorganic hybrid materials // Sens. Actuat. B. – 2015. – Vol. 211. – P. 476–488 (https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.081).
- Yoshimoto S., Ohashi F., Ohnishi Y., Nonami T. Synthesis of polyaniline montmorillonite nanocomposites by the mechanochemical intercalation method // Synth. Met. – 2004. – Vol. 145. – P. 265–270 (https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.05.011).
- Huang J., Moore J., Acquaye H., Kaner R. Mechanochemical Route to the Conducting Polymer Polyaniline // Macromol. – 2005. – Vol. 38. – P. 317–321 (https://doi.org/10.1021/ma049711y).
- Tursun A., Zhang X.-G., Ruxangul J. Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids // Mater. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 90. – P. 367– 372 (https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.10.036).
- 63. *Posudievskyi O., Kurys Ya., Pokhodenko V.* Electrically conductive conjugated polymers and the mechanochemical method of their obtaining // Patent of Ukraine, publ. 10. 07. 2007. Bull. №10. 2007. (in Ukrainian).
- 64. *Yatsyshyn M., Tciko U., Kulyk Y., Pandyak N.* Properties of the mechanochemically and chemically synthesized kaoline/polyaniline composites // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. 2016. Is. 57, Pt 2. P. 451–461 (in Ukrainian).
- Uma S. Polymerization of aniline in layered perovskites / S. Uma, J Gopalakrishnan // Mater. Sci. Engineer. – 1995. – Vol. B34. – P. 175–179 (https://doi.org/10.1016/0921-5107(95)01235-4).
- Gospodinova N., Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline // Prog. Polym. Sci. – 1998. – Vol. 23, Is. 8. – P. 1443–1484 (https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00008-2).
- Feng B., Su Y., Song J., Kong K. Electropolymerization of polyaniline/montmorillonite nanocomposite // J. Mater. Sci. Lett. – 2001. – Vol. 20. – P. 293–294 (https://doi.org/10.1023/A:1006722302859).
- Liu X., Cheng C., Xiao C. et al. Polyaniline (PANI) modified bentonite by plasma technique for U(VI) removal from aqueous solution // Appl. Surf. Sci. – 2017. – Vol. 411. – P. 331– 337 (https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.095).

- Attia N. F., Menemparabath M. M., Arepalli S., Geckeler K. E. Inorganic nanotube composites based on polyaniline: Potential room-temperature hydrogen storage materials // Inter. J. Hydrog. Energ. – 2013. – Vol. 38. – P. 9251–9262 (https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.049).
- Bober P., Stejskal J., Špírková M. et al. Conducting polyaniline–montmorillonite composites // Synth. Met. – 2010. – Vol. 160. – P. 2596–2604 (https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.10.010).
- Vitoratos E., Sakkopoulos S., Dalas E. et al. D.C. conductivity and thermal aging of conducting zeolite/polyaniline and zeolite/polypyrrole blends // Curr. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 7. – P. 578–581 (https://doi.org/10.1016/j.cap.2006.12.001).
- Tierrablanca E., Romero-García J., Roman P., Cruz-Silva R. Biomimetic polymerization of aniline using hematin supported on halloysite nanotubes // Appl. Catalysis A: General. – 2010. – Vol. 381. – P. 267–273 (https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.021).
- Li X., Wang G., Li X. Fibrillar polyaniline/diatomite composite synthesized by one-step in situ polymerization method // Appl. Surf. Sci. – 2005. – Vol. 249. – P. 266–270 (https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.12.001).
- Zhang L., Wang T., Liu P. Polyaniline-coated halloysite nanotubes via in-situ chemical polymerization // Appl. Surf. Sci. – 2008. – Vol. 255. – P. 2091–2097 (https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.187).
- Yılmaz K., Akgoz A., Cabuk M. et al. Electrical transport, optical and thermal properties of polyaniline–pumice composites // Mater. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 130. – P. 956–961 (https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.017).
- Tilki T., Karabulut O., Yavuz M. et. al. Irradiation effects on transport properties of polyaniline and polyaniline/bentonite composite // Mater. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 135. – P. 563–568 (https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.05.026).
- Jang D. S., Choi H. J. Conducting polyaniline-wrapped sepiolite composite and its stimuliresponse under applied electric fields // Colloids Surf. A. – 2015. – Vol. 469. – P. 20–28 (https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.004).
- Chen L., Zhai Y., Ding H. et al. Preparation, characterization and thermoelectricity of ATT/TiO₂/PANI nano-composites doped with different acids // Composites: Part B. – 2013. – Vol. 45. – P. 111–116 (https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.028).
- 79. *Yatsyshyn M. M., Reshetnyak O. V., Dumanchuk N. Ya. et al.* Hybrid mineral-polymeric composite materials on the basis of the polyaniline and glauconite-silica // Chem. Chem. Technol. 2013. № 4. P. 441–444.
- Kulhánková L., Tokarský J., Matějka V. et al. Electrically conductive and optically transparent polyaniline/montmorillonite nanocomposite thin films // Thin Solid Films – 2014. – Vol. 562. – P. 319–325 (https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.05.006).
- 81. *Marins J.A., Soares B.G.* A facile and inexpensive method for the preparation of conducting polyaniline–clay composite nanofibers // Synth. Met. 2012. Vol. 162. P. 2087–2094 (https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.10.015).
- Makogon V., Semenyuk Yu., Yatsyshyn M. et al. Thermal stability of the hybrid composites based on glauconite doped with polyaniline in oxalic acid // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. – 2016. – Vol. XLIV. – P. 57–69. (in Ukrainian).
- 83. *Makogon V., Maksymiv N., Yatsyshyn M. et al.* The properties of the glauconite/polyaniline composites doped with the malic acid // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. 2017. Is. 58, Pt. 2. P. 412–424. (in Ukrainian).
- 84. Yatsyshyn M. M., Makogon V. M., Stetsiv Yu. A., Demchenko P. Yu. Conductive magnetic composite material based on polyaniline and glauconite / Patent of Ukraine on the utility model №114301 // Request №u 201607810 15.07.2016. Publ. 10.03.2017. Bul. № 5. (in Ukrainian).

- Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C. et al. Properties of Glauconite/Polyaniline Composite Prepared in Aqueous Solution of Citric Acid // J. Polym. Environm. – 2016. – Vol. 24. – P. 196–205 (https://doi.org/10.1007/s10924-016-0763-x).
- 86. Yatsyshyn M., Makogon V., Reshetnyak O. et al. Properties of the hybrid glauconite/ polyaniline composites synthesized in the aqueous citrate acid solutions // Chem. Chem. Technol. – 2016. – № 4. – P. 429–435 (https://doi.org/10.23939/chcht10.04.429).
- Kim J. W., Kim S. G., Choi H. J., Jhon M. S. Synthesis and electrorheological properties of polyaniline-Na+montmorillonite suspensions // Macromol. Rapid Commun. – 1999. – Vol. 20. – P. 450–452 (https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3927(19990801)20:8<450::AID-MARC450>3.0.CO;2-N).
- Kim B. H., Jung J. H., Kim J. W. et al. Effect of dopant and clay on nanocomposites of polyaniline (PAN) intercalated into Na⁺ montmorillonite (Na⁺-MMT) // Synth. Met. – 2001. – Vol. 121. – P. 1311–1312 (https://doi.org/ 10.1016/S0379-6779(00)01288-1).
- Kim B. H., Jung J. H., Kim J. W. et al. Physical characterization of polyaniline–Na⁺– montmorillonite intercalated by emulsion polymerization // Synth. Met. – 2001. – Vol. 117. – P. 115–118 (https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00549-X).
- Choi H. J., Kim J. W., Joo J., Kim B. H. Synthesis and electrorheology of emulsion intercalated PANI-clay nanocomposite // Synth. Met. – 2001. – Vol. 121. – P. 1325–1326 (https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00619-6).
- Sudha J. D., Reena V. L. Structure Directing Effect of Renewable Resource Based Amphiphilic Dopants on the Formation of Conducting Polyaniline-Clay Nanocomposite // Macromol. Symp. – 2007. – Vol. 254. – P. 274–283 (https://doi.org/10.1002/masy.200750841).
- Sudha J. D., Sivakala S., Prasanth R. et al. Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite-EVA: Preparation and properties // Compos. Sci. Technol. – 2009. – Vol. 69. – P. 358–364 (https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.10.026).
- 93. *Hosseini M. G., Jafari M., Najjar R.* Effect of polyaniline–montmorillonite nanocomposite powders addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000 // Surf. Coat. Technol. 2011. Vol. 206. P. 280–286 (https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.012).
- 94. Colomban Ph., Efremova A., Regis A. et al. Polymerized aniline in porous amorphous frameworks: a vibrational and conductivity study // Micropor. Mater. 1995. Vol. 4. P. 65-81.
- Murali R. S., Padaki M., Matsuura T. et al. Polyaniline in situ modified halloysite nanotubes incorporated asymmetric mixed matrix membrane for gas separation // Separat. Purificat. Technol. – 2014. – Vol. 132. – P. 187–194 (https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.05.020).
- Anaissi F. J., Demets G. J.-F., Timm R. A., Toma H. E. Hybrid polyaniline/bentonitevanadium(V) oxide nanocomposites // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – Vol. 347. – P. 374–381 (https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00618-4).
- Makogon V., Yatsyshyn M., Demchenko P. Glauconite/polyaniline composites doped hydrochloric acid // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. – 2016. – Is. 57. Pt 2. – P. 471–483 (in Ukrainian).
- Makogon V., Yatsyshyn M., Demchenko P. et al. The properties of composites of polyaniline/ glauconite synthesized in aqueous solution of sulfuric acid // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. – 2015. – Is. 56. Pt. 2. – P. 360–370 (in Ukrainian).
- Yatsyshyn M., Lytvyn Yu., Makogon V. et al. Synthesis and properties of composites of glauconite/ doped citrate acid polyaniline // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. – 2015. – Vol. XLII. – P. 72–85. (in Ukrainian).

126

- Lee H. M., Choi H. J. Synthesis and characterization of polyaniline–Na+–montmorillonite nanocomposite by microemulsion polymerization // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2007. – Vol. 463. – P. 221–225 (ttps://doi.org/10.1080/15421400601027957).
- Song D. H., Lee H. M., Lee K.-H., Choi H. J. Intercalated conducting polyaniline-clay nanocomposites and their electrical characteristics // J. Phys. Chem. Solids. – 2008. – Vol. 69. – P. 1383–1385 (https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.10.055).
- Semakov A. V., Shabeko A. A., Kiseleva S. G. et al. Anisotropic Electroconducting Polymer– Silicate Composites Based on Polyaniline // Polym. Sci. Ser. B. – 2010. – Vol. 52. No. 1–2. – P. 91–100 (https://doi.org/10.1134/S156009041001015X).
- 103. Oyharcabal M., Olinga T., Foulc M.-P., Vigneras V. Polyaniline/clay as nanostructured conductive filler for electrically conductive epoxy composites. Influence of filler morphology, chemical nature of reagents, and curing conditions on composite conductivity // Synth. Met. – 2012. – Vol. 162. Is. 7-8. – P. 555–562 (https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.02.011).
- 104. Wijeratne W. M. K. T., Rajapakse R. M. G., Wijeratne S., Velauthamurty K. Thermal properties of montmorillonite–polyaniline nanocomposites // J. Composite Mater. – 2011. – Vol. 46. No. 11. – P. 1335–1343 (https://doi.org/10.1177/0021998311418264).
- Salahuddin N., Ayad M. M., Ali M. Synthesis and Characterization of Polyaniline– Organoclay Nanocomposites // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – Vol. 107. – P. 1981–1989 (https://doi.org/10.1002/app.27180).
- Chae H. S., Zhang W. L., Piao S. H., Choi H. J. Synthesized palygorskite/polyaniline nanocomposite particles by oxidative polymerization and their electrorheology // Appl. Clay Sci. – 2015. – Vol. 107. – P. 165–172 (https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.018).
- Esmer K. Electrical conductivity and dielectric behaviour of modified sepiolite clay // Appl. Clay Sci. – 2004. – Vol. 25. – P. 17–22 (https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00159-5).
- Joussein E., Petit S., Churchman J. et al. Halloysite clay minerals a review // Clay Miner. 2008. – Vol. 40. – P. 383–426 (https://doi.org/10.1180/0009855054040180).
- White R. D., Bavykin D. V., Walsh F. C. The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions // Nanotechnol. – 2012. – Vol. 23. – P. 065705 (https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/6/065705).
- 110. Serzhantov V. G., Skidanov E. V., Gorokhovsky A. V. Complex granular nanosorbent // Patent for invention RU №2429906. request. 29.12.2009. Publ. 27.09.2011. (in Russian).
- Yang C., Liu P. Core-shell attapulgite@polypyrrole composite with well-defined corn coblike morphology via self-assembling and in situ oxidative polymerization // Synth. Met. – 2009. – Vol. 159. No. 19–20. – P. 2056–2062 (https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.07.022).
- Li X., Bian C., Chen W. et al. Polyaniline on surface modification of diatomite: a novel way to obtain conducting diatomite fillers // Appl. Surf. Sci. – 2003. – Vol. 207. – P. 378–383 (https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00010-2).
- Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J. et al. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite // Micropor. Mesopor. Mater. – 2006. – Vol. 87. – P. 243–254 (https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.002).
- Olad A., Naseri B. Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite // Progr. Org. Coat. - 2010. - Vol. 67. - P. 233-238 (https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.12.003).
- 115. Ma X., Xu H., Li G. et al. Gas-Response Studies of Polyaniline Composite Film Containing Zeolite to Chemical Vapors // Macromol. Mater. Eng. – 2006. – Vol. 291. – P. 1539–1546 https://doi.org/10.1002/mame.200600234).
- 116. Shyaa A. A., Hasan O. A., Abbas A. M. Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solution // J. Saudi Chem.

Soc. - 2012. - Vol. 19. - P. 101-107 (https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.01.001).

- 117. Enzel P., Bein T. Inclusion of Polyanlline Filaments in Zeolite Molecular Sieves // J. Phys. Chem. 1989. Vol. 93. P. 6270–6272 (https://doi.org/ 10.1021/j100354a004).
- Frisch H. L., Song H., Ma J. et al. Antiferromagnetic pairing in polyaniline salt–zeolite nanocomposites // J. Phys. Chem. B. – 2001. – Vol. 105. – P. 11901–11905 (https://doi.org/ 10.1021/jp012278z).
- 119. Tsiko U., Yatsyshyn M., German N. et al. Comparative analysis of the properties of mechanochemically and chemically synthesized samples of polyaniline and zeolite / polyaniline composites // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. – 2018. – Is. 59, Pt. 2 – P. 363–376. (https://doi.org/10.30970/vch.5902.363) (in Ukrainian).
- 120. Gök A., Göde F., Türkaslan B. E. Synthesis and characterization of polyaniline/pumice (PAn/Pmc) composite // Mater. Sci. Engineer. – 2006. – Vol. B 133. – P. 20–25 (https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.04.040).
- Stejskal J., Sapurina I. Polyaniline: thin films and colloidal dispersions (IUPAC technical report) // Pure Appl. Chem. – 2005. – Vol. 77. – P. 815–826 (https://doi.org/10.1351/pac200577050815).
- 122. Sapurina I., Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures // Polym. Inter. 2008. Vol. 57. P. 1295-1325 (https://doi.org/10.1002/pi.2476).
- 123. *Yatsyshyn M., Koval'chuk Eu.* Polyaniline: chemical synthesis, mechanism of reactions, structure and properties, doping. // Proc. Sevchenko Sci. Soc. Chem. Biochem. 2008. Vol. 21. P. 87–102 (in Ukrainian).
- 124. Yatsyshyn M., Grynda Yu., Pandyak N. Investigation of the kinetics of formation of polyaniline suspensions in aqueous and aqueous-alcohol solutions of sulfate acid // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. 2009. Is. 50. P. 286–293. (in Ukrainian).
- 125. Stejskal J., Kratochvil P., Spirkova M. Accelerating effect of some cation radicals on the polymerization of aniline // Polymer. – 1995. – Vol. 36. No. 21. – P. 4135–4140 (https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)90996-F).
- 126. *Mazeikiene R., Malinauskas A.* Deposition of polyaniline on glass and platinum by autocatalytic oxidation of aniline with dichromate // Synth. Met. 2000. Vol. 108. P. 9– 14 (https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00172-1).
- Liao C., Gu M. Electroless deposition of polyaniline film via autocatalytic polymerization of aniline // Thin Solid Films – 2002. – Vol. 408. – P. 37–42 (https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00066-4).
- Bekri-Abbes I., Srasra E. Solid-state synthesis and electrical properties of polyaniline/Cumontmorillonite nanocomposite // Mater. Res. Bull. – 2010. – Vol. 45. – P. 1941–1947 (https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.08.012).
- 129. Kazim S., Ahmad S., Pfleger J. et al. Polyaniline-sodium montmorillonite clay nanocomposites: effect of clay concentration on thermal, structural, and electrical properties // J. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 47. – P. 420–428 (https://doi.org/10.1007/s10853-011-5815-y).
- 130. *Feng X. M., Yang G., Liu Y. et al.* Synthesis of polyaniline/MCM-41 composite through surface polymerization of aniline // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 101. P. 2088–2094 (https://doi.org/10.1002/app.23836).
- Fedorova S., Stejskal J. Surface and Precipitation Polymerization of Aniline // Langmuir 2002. – Vol. 18. – P. 5630–5632 (https://doi.org/10.1021/la0256650).
- 132. *Stejskal J., Trchova M., Fedorova S. et al.* Surface Polymerization of Aniline on Silica Gel // Langmuir 2003. Vol. 19. P. 3013–3018 (https://doi.org/ 10.1021/la026672f).
- Sapurina I., Fedorova S., Stejskal J. Surface Polymerization and Precipitation Polymerization of Aniline in the Presence of Sodium Tungstate // Langmuir 2003. Vol. 19. P. 7413–7416 (https://doi.org/10.1021/la0346671).

128

- Do Nascimento G. M., Constantino V. R. L., Landers R., Temperini M. L. A. Aniline Polymerization into Montmorillonite Clay: A Spectroscopic Investigation of the Intercalated Conducting Polymer // Macromolecules 2004. Vol. 37. P. 9373–9385 (https://doi.org/10.1021/ma049054+).
- 135. *Tang Z. B., Liu P., Guo J. S., Su Z. X.* Preparation of polyaniline/vermiculite clay nanocomposites by in situ chemical oxidative grafting polymerization // Polym. Int. 2009. Vol. 58. P. 552–556 (https://doi.org/10.1002/pi.2566).
- 136. *Reena V. L., Sudha J. D., Pavithran C.* Role of amphiphilic dopants on the shape and properties of electrically conducting polyaniline/clay nanocomposite // J. Appl. Polym. Sci. 2009. Vol. 113. P. 4066–4076 (https://doi.org/10.1002/app.30525).
- 137. *Kim B.-H., Jung J.-H., Hong S.-H. et al.* Nanocomposite of Polyaniline and Na⁺-Montmorillonite Clay // Macromolecules 2002. Vol. 35. P. 1419–1423 (https://doi.org/10.1021/ma010497c).
- Yang S. M., Chen K. H. Synthesis of polyaniline-modified montmorillonite nanocomposite // Synth. Met. – 2003. – Vol. 135–136. – P. 51–52 (https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02) 00654-9).
- Yoshimoto S., Ohashi F., Kameyama T. Simple Preparation of Sulfate Anion-Doped Polyaniline-Clay Nanocomposites by an Environmentally Friendly Mechanochemical Synthesis Route // Macromol. Rapid Commun. – 2004. – Vol. 25. – P. 1687–1691 (https://doi.org/10.1002/marc.200400299).
- Cole K. C. Use of Infrared Spectroscopy To Characterize Clay Intercalation and Exfoliation in Polymer Nanocomposites // Macromol. – 2008. – Vol. 41. – P. 834–843 (https://doi.org/10.1021/ma0628329).
- 141. Sun F., Pan Y., Wang J. et al. Synthesis of Conducting Polyaniline-Montmorillonite Nanocomposites via Inverse Emulsion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide // Polym. Comp. – 2010. – Vol. 31. – P. 163–162 (https://doi.org/10.1002/pc.20783).
- 142. *Piromruen P., Kongparakul S., Prasassarakich P.* Synthesis of polyaniline/montmorillonite nanocomposites with an enhanced anticorrosive performance // Prog. Org. Coat. 2014. Vol. 77. Is. 3. P. 691–700 (https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.12.007).
- 143. Pramanik S., Bharali P., Konwar B. K., Kar N. Antimicrobial hyperbranched poly-(esteramide)/polyaniline nanofiber modified montmorillonite nanocomposites // Mater. Sci. Engineer. C. – 2014. – Vol. 35. – P. 61–69 (https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.10.021).
- 144. Navarchian A. H., Joulazadeh M., Karimi F. Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces // Progr. Org. Coat. – 2014. – Vol. 77. – P. 347–353 (https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.10.008).
- 145. Mac Diarmid A. G., Epstein A. J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1989. – Vol. 88. – P. 317–332 (https://doi.org/10.1039/DC9898800317).
- Kalaivasan N., Shafi S. S. Enhancement of corrosion protection effect in mechanochemically synthesized Polyaniline/MMT clay nanocomposites // Arabian J. Chem. – 2012 (https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.06.018).
- Mardic Z., Rokovic M. K. Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources: The role of morphology // Electrochim Acta. – 2009. – Vol. 54. No. 10. – P. 2941– 2950 (https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.11.002).
- 148. *Ćirić-Marjanović G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // Synth. Met. 2013. Vol. 177. P. 1–47 (https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004).
- Li X., Li X., Dai N., Wang G. Large-area fibrous network of polyaniline formed on the surface of diatomite // Appl. Surf. Sci. – 2009. – Vol. 255. – P. 8276–8280

(https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.101).

- 150. *Zhang Z., Wan M., Wei Y.* Highly Crystalline Polyaniline Nanostructures Doped with Dicarboxylic Acids // Adv. Funct. Mater. 2006. Vol. 16. P. 1100–1104 (https://doi.org/10.1002/adfm.200500636).
- 151. Zhang Z., Wei Z., Wan M. Nanostructures of Polyaniline Doped with Inorganic Acids // Macromol. – 2002. – Vol. 35. – P. 5937–5942 (https://doi.org/ 10.1021/ma020199v).
- 152. Raut B. T., Chougule M. A., Ghanwat A. A. et al. Polyaniline-CdS nanocomposites: effect of camphor sulfonic acid doping on structural, microstructural, optical and electrical properties // J. Mater. Sci. Mater. Electron. – 2012. – Vol. 23. – P. 2104–2109 (https://doi.org/10.1007/s10854-012-0708-7).
- 153. *Basavaraja C., Kim J. K., Thinh P. X., Huh D. S.* Characterization and DC electrical conductivity of the composite films containing polyaniline-carboxymethyl cellulose // Polym. Comp. 2012. Vol. 33. P. 1541–1548 (https://doi.org/10.1002/pc.22289).
- 154. *Olad A., Rashidzadeh A.* Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites // Progr. Org. Coat. 2008. Vol. 62. P. 293–298 (https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.01.007).
- 155. De León-Almazan C. M., Estrada-Moreno I. A., Páramo-García U., Rivera-Armenta J. L. Polyaniline/clay nanocomposites. A comparative approach on the doping acid and the clay spacing technique // Synth. Met. – 2018. – Vol. 236. – P. 61–67 (https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.01.006).
- 156. Suckeveriene R. Y., Zelikman E., Mechrez G. et al. Synthesis of Hybrid Polyaniline/Carbon Nanotube Nanocomposites by Dynamic Interfacial Inverse Emulsion Polymerization Under Sonication // J. Appl. Polym. Sci. – 2011. – Vol. 120 – P. 676–682 (https://doi.org/10.1002/app.33212).
- 157. Zhang Z., Han Y., Li T. et al. Polyaniline/montmorillonite nanocomposites as an effective flame retardant and smoke suppressant for polystyrene // Synth. Met. – 2016. – Vol. 221. – P. 28–38 (https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.10.009).
- Zhang Z., Wan M. Nanostructures of polyaniline composites containing nano-magnet // Synth. Met. - 2003. - Vol. 132. - P. 205-212 (https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00447 -2).
- 159. Yatsyshyn M. M, Grynda Yu. M., Kun'ko A. C. et al. Conductive magnetic composite material based on polyaniline // Patent of Ukraine, publ. 23.12.2010. Bul. №18. 2011 (in Ukrainian).
- 160. Yatsyshyn M. M, Kovalchuk Ye. P., Turba Z. B. et al. Magnetic, conductive composite material based on polyaniline and glauconite-silica // Patent of Ukraine, publ. 11.07.2012. Bul. № 6. 2013 (in Ukrainian).
- Liu B.-T., Syu J.-R., Wang D.-H. Conductive polyurethane composites containing polyaniline-coated nano-silica // J. Colloid Interface Sci. – 2013. – Vol. 393. – P. 138–142 (https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.028).
- Ivan A., Tanczos S., Dorca O. et al. Compozite zeolite-polyaniline membrane material for water treatement // U.P.B. Sci. Bull. Series B. – 2013. – Vol. 75. Is. 3. – P. 53–64.
- Tallman D. E., Spinks G., Dominis A., Wallace G. G. Electroactive conducting polymers for corrosion control. P.1. General introduction and a review of non-ferrous metals // J. Solid State Electrochem. – 2002. – Vol. 6. – P. 73–84 (https://doi.org/10.1007/s100080100212).
- 164. Spinks G. M., Dominis A. G., Wallace G. G., Tallman D. E. Electroactive conducting polymers for corrosion control. P. 2. Ferrous metals // J. Solid State Electrochem. – 2002. – Vol. 6. – P. 85–100 (https://doi.org/10.1007/s100080100211).
- 165. Zhang Y., Shao Y., Zhang T. et al. High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys // Progr. Org. Coat. – 2013. – Vol. 76. – P. 804–811 (https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.01.008).

- 166. Reshetnyak O. V., Yatsyshyn M. M. Chapter 8. Corrosion Protection of Aluminum and Al-Based Alloys by Polyaniline and Its Composites // Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / Oleksandr V. Reshetnyak, Gennady E. Zaikov (Eds.) [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group). 2017. P. 287–329 (ISBN 978-1-77188-342-9).
- 167. Yeh J.-M., Liou S.-J., Lai C.-Y., 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 (https://doi.org/10.1021/cm000938r).
- Lim Y. T., Park J. H., Park O. O. Improved electrorheological effect in polyaniline nanocomposite suspensions // J. Colloid Interface Sci. – 2002. – Vol. 245. – P. 198–203 (https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7983).
- 169. Ryabchenko K. V, Janovskaya E. S., Thortych V. A, Kichryuk O. Yu. Adsorption properties of silica gel from in situ immobilized polyaniline in relation to anionic forms Cr (VI), Mo (VI), W (VI) τa V (V) // Vopr. him. and him. Technol. 2011. № 6. P. 167–172 (in Ukrainian).
- Malkaj P., Dalas E., Vitoratos E., Sakkopoulos S. pH Electrodes Constructed From Polyaniline/zeolite and Polypyrrole/zeolite Conductive Blends // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – Vol. 101. – P. 1853–1856 (https://doi.org/10.1002/app.23590).
- 171. Yatsyshyn M., Makogon V., Tsiko U., Reshetnyak O. Composite materials based on polyanyline and natural minerals: Short review. 2. Structure and morphology // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. – 2018. – Is. 59, Pt. 2. – P. 512–523. (https://doi.org/10.30970/vch.5902.512). (in Ukrainian).

SUMMARY

Mykhaylo YATSYSHYN, Viktoriya MAKOGON, Ulyana TSIKO, Oleksandr RESHETNYAK COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYANILINE AND NATURAL MINERALS: SHORT REVIEW. 1. FEATURES OF SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATIONS

Ivan Franko National University of Lviv Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua

Synthesis and research of physical and chemical properties of materials based on different polymers and inorganic substances, which have been called hybrid materials for a long time, are an actual scientific problem.

A review of the literature on the synthesis problem, the study of physical and chemical properties and the use of composite materials based on polyaniline and natural minerals, such as montmorillonite, bentonite, halosite, glauconite, kaolinite, zeolite, pumice and others was conducted. It is shown that for the synthesis of composite materials – hybrid materials with polyaniline it should first be distinguished from two groups of natural minerals: the first one is a group of silicate minerals, mainly layered silicates, which are part of the bulk of clays and are so-called phyllosilicates, and the second is a group of fossil natural minerals, such as zeolite, pumice, and the like. Such hybrid materials can be either organically inorganic or inorganically organic. Different natural minerals are considered as components of composite materials. The analysis of the literature on methods of preparation of natural minerals for the synthesis of composite materials has been carried out. The methods, conditions and mechanisms of synthesis of composites based on polyaniline and natural minerals have been analyzed. The analysis of electrical conductivity, thermal and mechanical properties of composite materials on the basis of polyaniline and natural minerals are considered.

Analysis of the results on the synthesis and study of the physical and chemical properties of hybrid composites based on natural minerals and polyanillin shows that the nature, size, form and content of a natural mineral on the properties of the hybrid composites obtained are determinant. Elemental composition of natural minerals does not fundamentally affect the properties of composite materials.

Keywords: natural minerals, polyaniline, hybrid composites, synthesis, structure, properties, application.

Стаття надійшла: 15.08.2018. Після доопрацювання: 16.09.2018. Прийнята до друку: 28.09.2018. УДК 538.971

Марія-Олена ДАНИЛЯК, Лідія БОЙЧИШИН

ОСОБЛИВОСТІ НАНОГЕОМЕТРІЇ ПОВЕРХНІ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ. КОРОТКИЙ ОГЛЯД.

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

Розглянуто особливості морфології поверхні аморфних металевих сплавів (AMC) та її вплив на фізико-хімічні властивості сплавів.

З'ясовано, що наногеометрія поверхні або шорсткість є найважливішою характеристикою матеріалів, яка визначає їхні експлуатаційні властивості, зокрема зносостійкість, контактну жорсткість, корозійну тривкість та інші функціональні характеристики поверхні. Наногеометрія поверхні визначається внутрішньою структурою твердого тіла, її дефектами, а також взаємодіями поверхні твердого тіла з навколишнім середовищем (окислення, адсорбція тощо). З'ясовано, що морфологія поверхні залежить від умов синтезу АМС і наступної обробки чи модифікації сплавів.

Наведено приклади впливу наногеометрії поверхні АМС на їхні фізико-хімічні властивості, зокрема на механічні, магнітні, каталітичні тощо.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, нанокристалізовані сплави, морфологія поверхні, шорсткість.

Вступ

Аморфні металеві сплави (АМС) мають поліпшені фізичні та хімічні властивості – висока міцність, тривкість до корозії, а також м'які магнітні властивості порівняно зі звичайними кристалічними матеріалами [1-4]. Такі сплави отримують різними процесами швидкого затвердіння, зокрема спінінгування розплаву, газового розпилення, осадження внаслідок розпилення або високоенергетичного подрібнення в кульовому млині [5]. Метод спінінгування розплаву – найвідоміший метод для виробництва різноманітних стрічок аморфних сплавів [6]. За швидкості охолодження розплаву до 10⁶ К/с атоми сплаву певного хімічного складу не встигають сформувати кристалічну гратку, і він твердне в аморфному стані. Особливістю АМС порівняно з кристалічними є великий (близько 20 %) вміст немагнітних елементів: бор, кремній (вуглець, фосфор), які потрібні для склоутворення та стабілізації аморфної структури при швидкому твердінні з розплаву. Наявність цих елементів знижує максимальні значення індукції насичення в аморфних сплавах порівняно з кристалічними і збільшує температурний коефіцієнт магнітних властивостей. Ці ж елементи посилюють електроопір, підвищують твердість, міцність і корозійну стійкість АМС [7]. З огляду на спосіб отримання аморфних металевих стрічок з розплавів розрізняють контактний (матовий) бік, що безпосереднью стикається з охолоджувальним елементом, та зовнішній (блискучий) [8, 9]. Незважаючи на невелику часову різницю охолодження $(10^{-5} c^{-1})$ між контактною та зовнішньою поверхнями, вони дещо відрізняються не тільки елементним складом, а й рівнем структурованості. Залежно від швидкості обертання охолоджуючого мідного барабана отримують зразки АМС різної товщини [10].

Загальна характеристика морфології поверхні АМС

Фізико-хімічні властивості АМС залежать не тільки від їхнього композиційного складу [11], а й від умов приготування та подальшої обробки чи модифікації [12]. Варто зазначити, що найважливішою характеристикою матеріалів, яка визначає їхні експлуатаційні властивості, зокрема зносостійкість, контактну жорсткість, корозійну тривкість та інші функціональні характеристики поверхні є наногеометрія поверхні або шорсткість [13]. Відомо [14], що вихідна шорсткість – це наслідок технологічного процесу одержання АМС. Шорсткість АМС формується поверхневими нерівностями, які виникають під час інжектування розплаву на охолоджену підкладку, з характерними розмірами нанометрового порядку, висотою до 100 нм і кроком – до 1000 нм. Наногеометрія поверхні визначається внутрішньою структурою твердого тіла, її дефектами, а також процесами взаємодій поверхні твердого тіла з навколишнім середовищем (окислення, адсорбція тощо).

Унаслідок термічного відпалювання аморфних сплавів параметри вихідної шорсткості здебільшого, змінюються [15]. Існує кілька причин. Однією з основних є релаксаційні процеси в аморфному зразку, які супроводжуються процесами розвитку та трансформації кластерів. Також відбуваються процеси сегрегації елементів до поверхні, що призводять до хімічної неоднорідності складу, яка зумовлює зміну електронної структури та властивостей поверхні. Мікрорельєф поверхні АМС визначається за допомогою прецизійних методів (атомно-силової мікроскопії) і засобів дослідження поверхонь – як скануючий тунельний і атомно-силовий мікроскопи, які володіють атомною роздільною здатністю [14].

Для кількісної оцінки шорсткості використовують такі головні характеристики:

• середня шорсткість (R_a). Середня шорсткість – це середнє арифметичне абсолютних значень усіх відхилень профілю від середнього значення. Середня шорсткість

$$R_a = \frac{\sum_i |h_i|}{n}$$

де h_i – це амплітуда профілю; n – кількість значень h_i [16, 17];

 середньоквадратичне значення шорсткості (R_q), яке характеризує максимальне значення "підвищення-заглиблення" [18, 19]. Середньоквадратичне значення шорсткості подають як [16]

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_i (h_i)^2}{n}};$$

 параметр асиметрії (R_{sk}). Параметр асиметрії описує форму функції розподілу підвищень і заглиблень стосовно середнього значення та характеризує ступінь фрактальності поверхні. Профіль з додатним коефіцієнтом асиметрії характеризується чіткими високими підвищеннями, тоді як профіль з від'ємним коефіцієнтом асиметрії характеризується глибокими заглибленнями на фоні гладкого плато [20]. Тоді параметр асиметрії записують [16]

$$R_{sk} = \frac{\sqrt{n*\sum_{i}(h_{i}-R_{a})^{3}}}{\left(\sum_{i}(h_{i}-R_{a})^{2}\right)^{3/2}};$$

 максимальна різниця між підвищеннями заглибленнями за десятьма точками (R_z)

$$R_z = Z_{\text{max}} - Z_{\text{min}}$$

де Z_{max} і Z_{min} значення підвищення та заглиблення, відповідно [14];

коефіцієнт ексцесу (R_{ka}). Коефіцієнт ексцесу характеризує гостроту вершини густини ймовірності [21]. Якщо крива розподілу густини ймовірності має гострішу та вищу вершину, ніж нормальний (симетричний) розподіл, ексцес додатний, коли нижчу і пологу – від'ємний [22]. Коефіцієнт ексцесу записують як [16]

$$R_{ka} = \frac{n * \sum_{i} (h_{i} - R_{a})^{4}}{\left(\sum_{i} (h_{i} - R_{a})^{2}\right)^{2}} - 3.$$

Наногеометрія поверхні як важливий чинник впливу на фізико-хімічні властивості АМС

Багато досліджень присвячено морфології поверхні аморфних і нанокристалізованих сплавів, що важливо для того, щоб з'ясувати її вплив на фізико-хімічні властивості матеріалів [23, 24]. Серед таких досліджень можна також виділити праці, в яких описано вплив методу отримання аморфних сплавів на морфологію їхньої поверхні. Наприклад, у [17] досліджено шорсткість контактної та зовнішньої поверхонь стрічки аморфного сплаву Со22У54Al24. Параметри шорсткості поверхні, зокрема середня шорсткість (R_a) і середньоквадратичне значення шорсткості (R_a) контактної поверхні сплаву Со₂₂Y₅₄Al₂₄ є більшими за значеннями порівняно із зовнішньою поверхнею сплаву. Це зумовлено тим, що під час процесу виготовлення контактна поверхня стрічки формується безпосередньо у контакті з мідним барабаном. Відмінності топографії поверхні контактної та зовнішньої поверхонь аморфної стрічки зумовлені технологією виробничого процесу, а також шорсткістю поверхні барабана та його дефектів [25]. Автори [19] аналізували шорсткість контактної та зовнішньої поверхонь аморфної стрічки Fe₈₆Zr₇Nb₁Cu₁B₅. Вони з'ясували, що значення параметрів шорсткості контактної та зовнішньої поверхонь різні, і залежать від сторони зразка. Значення R_a і R_q контактної поверхні стрічки сплаву більші, оскільки ця поверхня сформована внаслідок безпосереднього контакту з мідним барабаном.

Зміну морфології поверхні аморфних стрічок залежно від температури їхнього відпалювання та охолодження вивчали методами скануючої тунельної мікроскопії та спектроскопії. У [26] довели, що параметри шорсткості поверхні стрічки АМС $Co_{59}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{15}$ залежать від режимів термічної обробки. Параметри середньої шорсткості та середньоквадратичного значення шорсткості зовнішньої поверхні стрічки зростають монотонно від $R_q = 0.7$ нм і $R_a = 0.5$ нм вихідного зразка до $R_q =$ 1.3–2.4 нм і $R_a = 0.9–1.8$ нм відпаленого за T = 350–450 °C зразка. Зі збільшенням температури до T = 475 °C помітно зростають обидва параметри шорсткості, а саме $R_q = 11$ нм і $R_a = 4.9$ нм. Така зміна параметрів шорсткості поверхні зі збільшенням температури відпалювання пов'язана зі структурною релаксацією в об'ємі аморфного сплаву.

Необхідну структуру аморфного матеріалу можна контролювати, змінюючи температуру і час відпалювання АМС. Отже, можна забезпечити досить високу швидкість нуклеації кристалічної фази (фаз) і невелику швидкість росту наноструктур [27, 28]. Відпалювання сплаву Fe–Si–B–Nb–Cu за температури 550 °C протягом однієї години призводить до утворення нанокристалів розміром близько 15 нм [29]. Температурне відпалювання аморфних стрічок при температурах нижче температури кристалізації сприяє істотним поліпшенням їхніх властивостей, що пов'язано з тим, що АМС, які отримують за допомогою швидкого охолодження, термодинамічно нестабільні і температурна обробка таких сплавів супроводжується структурною релаксацією, яка спрямована на досягнення стабільнішої структури. Структурна релаксація в цьому випадку відбувається у вигляді композиційного та топологічного впорядкування на малих відстанях. Дифузійні процеси на поверхні сплаву проходять швидше і в значно більших масштабах, ніж в об'ємі аморфного матеріалу, що полегшує формування нанокристалічної фази і веде до формування структури за нижчих температур і за коротший час [30].

Поверхня стрічки не відпаленого АМС $Fe_{77}Si_8B_{15}$ є типовою для аморфних матеріалів, не містить будь-яких структурних особливостей. Профілі шорсткості поверхні вказують на нерівності до 13 нм, але у випадку відпаленого при температурах 300 °C і 350 °C на поверхні зразка формується зерниста структура, на якій чітко виділяється початок кластероутворення розмірами декілька нанометрів і близької до сферичної формою поверхні. За температури 350 °C на деяких ділянках простежуються пори з характерним розміром до 4 нм, їхнє утворення, ймовірно, пов'язане, з легколеткими компонентами, що виділяються у процесі термічної обробки аморфної стрічки [31].

Формування кристалів зі сферичною морфологією, мабуть, зумовлене швидким нагріванням аморфної стрічки. Пояснюється це тим, що для аморфних сполук типу Fe–B–Si відпалювання з різною швидкістю призводить до формування кристалів з різною морфологією. Нагрівання з невеликими швидкостями призводить до формування кристалів з дендритною морфологією, тоді як відпалювання при великих швидкостях може призводити до утворення кристалів, які володіють рівномірною морфологією. Зумовлено це тим, що швидке нагрівання призводить до активізації процесу утворення зародків внаслідок чого зменшується швидкість росту кристалів [32], тому відбувається формування цільної нанокристалічної структури. Наступне збільшення температури відпалювання сприяє істотним збільшенням розмірів кластерів. Профіль нерівностей поверхні зразка за температури 400 °C характеризується значно меншими перепадами висот порівняно з вихідним сплавом і становить $\cong 0,3$ нм.

Подальша зміна морфології поверхневих нанокластерів, яка виникає під час відпалювання, ймовірно, пов'язане з зіткненням і наступним об'єднанням декількох кластерів. Причому утворені під час попередніх стадій нанокристали стають центрами подальшої кристалізації [31]. У [33] описано дослідження поверхонь аморфного та нанокристалізованого сплавів системи $Fe_{91}Zr_7B_2$ методом атомно-силової мікроскопії. За результатами з ACM – зображень виявили, що за термічної обробки AMC поверхня стає більш розвиненою внаслідок зародження та росту зерен нанокристалічних фаз з середнім розміром 10–15 нм.

У [34] описано дослідження зміни в морфології поверхні аморфних і нанокристалічних $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ стрічок за допомогою атомно-силового мікроскопа. Стрічки складу $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ відпалювали при 425 і 495 °С протягом 3 год. Перша температура відповідає температурі, за якої утворюється фаза α-Fe-(Si), а друге значення температури відповідає першому піку кристалізації, визначеного за допомогою методу ДСК (диференціально скануючої калориметрії). АСМ – зображення поверхні сплаву відпаленого за 425 °С, свідчать, що на аморфній матриці відбувається ріст первинної фази α-Fe-(Si) (рис. 1).



Рис. 1. АСМ – зображення поверхні АСМ Fe₈₁B_{13.5}Si_{3.5}C₂ відпаленого за температури 425 (*a*) і 495 °С (*б*) протягом 3 год.

Fig.1. AFM-images of the AMA $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ annealed at temperature 425 (*a*) and 495 °C (*b*) for 3 h.

Відпалювання при 495 °C спричиняє перетворення аморфної фази у фазу Feборидів. Середньоквадратичні значення шорсткості поверхні зростають від 21,34 нм до 42,79 нм у разі підвищення температури від 425 до 495 °C, тобто вдвоє збільшується максимальне значення між "підвищеннями-заглибленнями" рельєфу поверхні.

Морфологія поверхні АМС безпосередньо впливає на їхні корозійні властивості. У [35] подано результати досліджень аморфних стрічок $Fe_{84}Mo_2B_8Si_2P_4$. Морфологію поверхні вихідних і відпалених при T = 593 К сплавів досліджено методом атомносилової мікроскопії (рис. 2). Значення параметрів середньої шорсткості до і після відпалювання становить ~0.04 та ~0.02, відповідно, тобто відпалений сплав має гладкішу поверхню порівняно з вихідним. Такий результат є наслідком скорочення середньої міжатомної відстані аморфної структури. Оскільки стійкість до корозії сильно залежить від якості поверхні матеріалу, то можна зробити висновок, що збільшення стійкості до корозії обумовлена поліпшенням гладкості поверхні та композиційної однорідності.

У [36] досліджено вплив морфології поверхні та хімічного складу поверхневих шарів вихідних і відпалених $Fe_{76.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{13.8}B_{6.1}$ сплавів на їхню електрохімічну поведінку у нейтральному розчині боратного буфера, і 1 М розчині H₂SO₄. Доведено, що утворення щільної оксидної плівки в процесі загартування та відпалювання призводить до самостійної пасивації поверхні стрічки в буферному розчині. Захисні властивості плівки поліпшуються зі зменшенням зерен, що утворюють у процесі термічної обробки на поверхні та в аморфній матриці сплавів, а також за рахунок підвищення однорідності поверхні. З'ясовано, що процес пасивації в обох розчинах відбувається легше зі збільшенням концентрації кремнію в поверхневих шарах аморфних стрічок.



Рис. 2. ACM – зображення поверхні AMC $Fe_{84}Mo_2B_8Si_2P_4$: *a* – вихідна; *б* – відпалена при 593 К протягом 600 с [35]. **Fig. 2.** AFM-image of the surface of the $Fe_{84}Mo_2B_8Si_2P_4$ AMA: *a* – initial; *b* – annealed at 593 K for 600 s [35].

Наногеометрія поверхні також змінюється внаслідок механічних деформацій аморфних матеріалів. Для крихкої аморфної стрічки Fe₇₈Si₉B₁₃ [37] методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) досліджена морфологія поверхні внаслідок її розтягу. Під час розтягування аморфної стрічки формуються порожнини з нанорозмірною структурою, які характерні для морфології поверхні аморфного матеріалу у разі деформації (рис. 3).

Відстань смуг розтягу становить близько 150 нм і шорсткість поперечної поверхні становить приблизно кілька десятків нанометрів. Відстань періодичних смуг в АМС $Fe_{78}Si_9B_{13}$ набагато більше, ніж у сплавах $Mg_{65}Cu_{15}Ni_5Gd_{10}$ (~50 нм) [38], $Ni_{42}Cu_5Ti_{20}Zr_{21.5}Al_8Si_{3.5}$ (~60 нм) [39], $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ (~70 нм) [40], $Mg_{65}Cu_{25}Tb_{10}$ (~100 нм) [41]. Це свідчить про те, що розмір відстані напливів на зламі поверхні визначається чинниками: режими навантаження, склад матеріалу і механічними властивостями [37].



Puc. 3. CEM-зображення, де видно періодичний рисунок поблизу тріщини (стрілка показує напрям розповсюдження тріщини).
Fig. 3. SEM-image showing periodic striation pattern near to crack origin (arrow shows crack propagation direction).

Топологія поверхні аморфних сплавів також впливає на їхні магнітні властивості, зокрема у [42] досліджено вплив мікроструктурних і поверхневих морфологічних змін внаслідок відпалювання за T = 540 °C протягом 30 хв на м'які магнітні властивості Fe_{73.5-x}Cr_xSi_{13.5}B₉Nb₃Au₁ (x = 1, 2, 3, 4, 5) сплавів. З одержаних результатів виявлено, що додавання Cr злегка знижувало середній розмір зерен α-Fe(Si) фази. Процес кристалізації нанозерен розпочинається на поверхні сплаву, а потім поширюється в об'єм матеріалу. АСМ результати виявили велику варіацію морфології поверхні густини і розмірів виступів вздовж площини стрічки через мікроструктурні зміни, спричинені термічним відпалом і різним вмістом Cr (рис. 4).



Рис. 4. Шорсткість поверхні Fe_{73,5-x}Cr_xSi_{13,5}B₉Nb₃Au₁ (x = 1, 2, 3, 4, 5) відпалених при T = 540 °C протягом 30 хв.

Fig. 4. The surface roughness of $Fe_{73,5-x}Cr_xSi_{13,5}B_9Nb_3Au_1$ (x = 1, 2, 3, 4, 5) annealed at T = 540 °C for 30 min.

Магнітні властивості нанокристалізованих зразків помітно поліпшили шляхом правильної термічної обробки, зокрема збільшенням магнітної проникності та зменшенням коерцитивності, яке, ймовірно, пов'язане з утворенням нанорозмірної фази (див. табл.).

Таблиця

Магнітні характеристики вихідних і відпалених при Т = 540 °C протягом 30 хв сплавів Table

Зразок	Вихідні			Відпалені		
	μ_i	μ_{max}	$H_{c}(Oe)$	μ_i	μ_{max}	H_{c} (Oe)
x =1	832	16,2	0,188	11,8	28,0	0,044
x =2	980	12,0	0,070	13,0	40,1	0,02
x =3	950	11,9	0,210	23,0	50,5	0,028
x =4	850	15,0	0,067	11,0	22,1	0,047
x =5	856	16,0	0,188	12,2	19,0	0,051

Magnetic characteristics of the initial and annealed at $T = 540^{\circ}C$ for 30 min alloys

Аморфні та нанокристалічні металеві сплави є перспективними матеріалами для реакцій виділення водню з лужних водних розчинів, оскільки вони володіють підвищеною стійкістю до корозії і досить доброю каталітичної активністю [43, 44]. Активність електрокаталітичних матеріалів, зазвичай, покращують або за допомогою синергетичного ефекту електрокаталітичних компонентів сплаву, або за рахунок збільшення площі поверхні електрода [44, 45]. У [46] виявили каталітичні властивості сплавів $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$, $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$, Со₆₆Fe₄Si₁₆B₁₂Mo₂ і Zr_{73.22}Ti_{19.71}Cu_{1.24}Fe_{5.83} для реакцій виділення водню. Ці сплави досліджували різними обробками: полірування, кислотне травлення, анодне окиснення. Найменш стійкий до корозії сплав Fe₆₇Co₁₈B₁₄Si₁, виявив найбільшу активність для виділення водню у відполірованому стані і у разі незначної поверхневої попередньої обробки. Найбільш корозійностійкий сплав, Zr_{73.22}Ti_{19.71}Cu_{1.24}Fe_{5.83}, виявив найменшу активність для виділення водню у відполірованому стані, і значно ліпшу каталітичну активність при анодному окисленні в лужному середовищі цього сплаву. СЕМ-аналіз довів, що поверхня полірованого сплаву Zr_{73.22}Ti_{19.71}Cu_{1.24}Fe_{5.83} не була повністю гомогенна і містила кілька маленьких агрегатів розміром 3-14 мкм, які були міцно впроваджені і наявні у всій товщині стрічки (рис. 5). Активація поверхні за допомогою кислотного травлення знижує стійкість до корозії сплаву Zr73.22 Ti19.71 Cu1.24 Fe5.

Значною мірою кислотна обробка сплавів $Co_{66}Fe_4Si_{16}B_{12}Mo_2$ і $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ була ефективнішою для виділення водню і не змінила корозійні властивості цих сплавів. За допомогою CEM-досліджень виявили, що після кислотної обробки (1 M HF/1 M HNO₃) протягом 1 хв сплаву $Co_{66}Fe_4Si_{16}B_{12}Mo_2$ шорсткість поверхні збільшується. Коли час обробки збільшили до 10 хв, то отримали шорстку поверхню з тонкою пористою структурою. Очевидно, що кислотна активація поліпшила активність сплаву за рахунок збільшення його ефективної площі поверхні і створюючи більшу кількість ділянок для адсорбції водню. Отже, пориста поверхня призводить до збільшення густини струму.

СЕМ аналіз обробленого кислотою сплаву $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ виявив, що поверхня є високо шорсткою і численні дрібні порожнини утворюють пористу структуру, тому збільшується площа поверхні електрода порівняно з відполірованою поверхнею цього сплаву. Збільшення шорсткості цього сплаву є результатом селективного розчинення Р зі сплаву. Пориста структура сплаву $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ спричиняє більшу активність виділення водню для цього сплаву.



Рис. 5. CEM-зображення поверхні полірованого сплаву Zr_{73,22}Ti_{19,71}Cu_{1,24}Fe_{5,83}. **Fig. 5.** SEM micrographs of the polished glassy Zr_{73,22}Ti_{19,71}Cu_{1,24}Fe_{5,83} electrode surface.

Висновки

Наногеометрія поверхні або шорсткість є важливою характеристикою аморфних матеріалів і визначає їхні експлуатаційні властивості, зокрема зносостійкість, контактну жорсткість, корозійну стійкість та інші функціональні характеристики поверхні. Морфологія поверхні AMC залежить від багатьох чинників, а саме методу синтезу аморфних сплавів, їхнього композиційного складу чи модифікації AMC. Для аморфних сплавів є відмінності в топографії поверхні між контактним і зовнішнім боком аморфної стрічки зумовлені термодинамікою виробничого процесу, а також шорсткістю поверхні барабана та його дефектів. Унаслідок термічного відпалювання аморфних сплавів шорсткість поверхні, зазвичай, змінюється. Температурне відпалювання аморфних стрічок при температурах нижче температури кристалізації сприяє істотним покращенням їхніх властивостей, що пов'язано з тим, що AMC є термодинамічно нестабільними і температурна обробка таких сплавів супроводжується структурною релаксацією, спрямованої на досягнення стабільнішої структури.

Наногеометрія поверхні АМС визначає їхні фізико-хімічні властивості, зокрема механічні, магнітні, каталітичні тощо. Стійкість до корозії сильно залежить від якості поверхні матеріалу. Тож для збільшення стійкості до корозії АМС мають володіти більш гладкою поверхнею.

Магнітні та каталітичні властивості АМС помітно поліпшують шляхом правильної термічної обробки, за якої можна контролювати шорсткість поверхні та розмір нанофази.

ЛІТЕРАТУРА

- Botta W.J., Berger J.E., Kiminami C.S., Roche V., Nogueira R.P., Bolfarini C. Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys // J. Alloys Compd. – 2013. –Vol. 586. – P. S105– S110 (https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.009).
- H.M.M.N. Hennayaka, Ho S. Lee, S. Yi Surface oxidation of the Fe based amorphous ribbon annealed at temperatures below the glass transition temperature // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 618. – P. 269–279 (https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.160).
- Wang G., Huang Zh., Xiao P., Zhu X. Spraying of Fe-based amorphous coating with high corrosion resistance by HVAF // J. Manuf. Process. – 2016. – Vol. 22. – P. 34–38 (https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.01.009).
- Liu T., Shen H., Zhang T., Li W., Qin Ch., Zhang T. Thein fluence of hydrogen absorption on the electrical resistivity and mechanical properties of Zr-based amorphous alloy // J. Non-Cryst. Solids. – 2013. – Vol. 365. – P. 27–32 (https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.032).
- Koga G.Y., Nogueira R.P., Roche V., Yavari A.R., Melle A.K., Gallegod J., Bolfarini C., Kiminami C.S., Botta W.J. Corrosion properties of Fe-Cr-Nb-B amorphous alloys and coatings // Surf. Coat. Tech. – 2014. – Vol. 254. – P. 238–243 (https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.022).
- Kramer M.J., Mecco H., Dennis K.W., Vargonova E., McCallum R.W., Napolitano R.E. Rapid solidification and metallic glass formation – Experimental and theoretical limits // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 3633–3639 (https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.172).
- 7. *Носенко В.К.* Аморфні та нанокристалічні сплави для приладобудування і енерго-
- ефективних технологій // Вісн. НАН України. 2015. № 4. С. 68–79.
- Ковбуз М., Герцик О., Бойчишин Л., Котур Б. Електрокаталітичні властивості аморфних металевих сплавів на основі заліза та алюмінію // Праці НТШ. Хімія і Біохімія. – 2013. – Т. 33. – С. 64–74 (http://nbuv.gov.ua/UJRN/pntsh_him_2013_33_9).
- Öztürk S., Öztürk B., Erdemir F., Usta G. Production of rapidly solidified Cu–Sn ribbons by water jet cooled rotating disc method // J. Mater. Process. Tech. – 2011. – Vol. 211. – P. 1817–1823 (https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2011.06.001).
- Boichyshyn L., Hertsyk O., Kovbuz M., Pereverzieva T., Rudenko O., Nizameiev M. Physicomechanical properties of tape and bulk samples of amorphous alloys based on Fe // Chem. Met. Alloys. – 2016. – Vol. 9.– P. 48–53.
- Ковбуз М., Переверзєва Т., Герцик О., Бойчишин Л., Котур Б., Носенко В. Способи одержання нерівноважних металевих сплавів // Праці НТШ Хім. науки. – 2016. – Т. XLIV. – С. 49–56.
- Поперенко Л.В., Манько Д.Ю. Прояв локалізованих електронних станів в оптичних властивостях аморфних і наноструктурованих металевих сплавів // Реєстрація, зберігання і обробка даних. – 2010. – Т. 12(2). – С. 34–42.
- Назаров Ю.Ф. Шкилько А.М., Тихоненко В.В., Компанеец И.В. Методы исследования и контроля шероховатости поверхности металлов и сплавов // Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т. 5(3-4). – С. 207–216.
- Касияненко В.Х., Карбовский В.Л., Артемюк В.А., Карбовская Л.И., Смоляк С.С., Клюенко Л.П., Соболев А.И., Лозовой В.Е., Лукьяненко Ю.А., Носенко В.К. Субшероховатость и морфологические особенности поверхности аморфного сплава Fe₈₂Si₄B₁₄ при термической обработке // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2015. – Т.13(2). – С. 337–347.
- 15. Poperenko L.V., Kravets V.G., Lysenko S.I., Vinnichenko K.L. Optical properties of the modified structures of surface layers of amorphous metallic alloy ribbons // Functional

Materials. - 2006. - Vol. 13(1). - P. 154-160.

- Paluga M., Švec P., Janičkovič D., Mrafko P., Conde C.F. Surface morphology in amorphous Fe–Mo–Cu–B ribbon system // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 2039–2044 (https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol. 2007.01.068).
- Bukowska A., Pietrusiewicz P., Zdrodowska K., Szota M. The surface structural and mechanical properties of the amorphous Co₂₂Y₅₄Al₂₄ ribbon // Adv. Sci. Technol. – 2013. – Vol. 7(19). – P. 1–4 (10.5604/20804075.1061775).
- 18. *Nabiałek M.* Novel, Fe-based functional bulk amorphous materials obtained using suction casting method // Inżynieria Materiałowa. 2014. Vol. 35(2). P. 171–175.
- Nabialek M. Effect of rapid quenching on the copper wheel surface on the microstructure, surface development and microhardness of Fe₈₆Zr₇Nb₁Cu₁B₅ amorphous ribbons // Inżynieria Materiałowa. – 2014. – Vol. 35(2). – P. 176–178.
- Мудрий С.І., Никируй Ю.С. Кристалізація аморфного сплаву Fe_{73,7}Nb_{2,4}Cu_{1.0}Si_{15,5}B_{7,4} під дією лазерного опромінення поверхні // Фіз. хім. тв. тіла. – 2010. – Т. 11(2). – С. 395–400.
- Салій Я.П., Рувінський М.А., Никируй Л.І. Особливості розподілу нанооб'єктів на поверхні парофазних конденсатів напівпровідників IV-VI // Фіз. хім. тв. тіла. – 2016. – Т. 17(4). – С. 471–475.
- Скирта Ю.Б. Вплив відпалу на структуру поверхні плівок Ni₂MnGa // Металлофиз. Новейшие технол. – 2016. – Т. 38(9). – Р. 1179–1194.
- Su Yu-G., Chen F., Wu Ch.-Y., Chang M.-Hs. Effect of surface roughness of chill wheel on ribbon formation in the planar flow casting process // J. Mater. Process. Tech. – 2016. – Vol. 229. – P. 609–613 (https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.10.014).
- Panda A.K., Manimaran M., Mitra A., Basu S. AFM surface morphology and magnetic properties of nanocrystalline Fe₇₁Nb_{3.7}Cu₁Al₃Mn_{0.8}Si_{13.5}B₇ ribbons // Appl. Surf. Sci. – 2004. – Vol. 235. – P. 475–486 (https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.03.254).
- Czaja P., Maziarz W., Przewoźnik J., Żywczak A., Ozga P., Bramowicz M., Kulesza S., Dutkiewicz J. Surface topography, microstructure and magnetic domains in Al for Sn substituted metamagnetic Ni–Mn–Sn Heusler alloy ribbons // Intermetallics. –2014. – Vol. 55. – P. 1–8 (https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.07.001).
- Poperenko L.V., Kravets V.G., Lysenko S.I., Vinnichenko K.L. Optical properties of surface layers of Co-based amorphous metallic alloys // J. Magn. Magn. Mater. – 2005. – Vol. 290– 291. – P. 640–643.
- Karolus M., Kwapuliński P., Chrobak D., Haneczok G., Chrobak A. Crystallization in Fe₇₆X₂B₂₂ (X = Cr, Zr, Nb) amorphous alloys // J. Mater. Process. Tech. – 2005. Vol. 162– 163. – P. 203–208 (https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.077).
- Chrobak A., Chrobak D., Haneczok G., Kwapuliński P., Kwolek Z., Karolus M. Influence of Nb on the first stage of crystallization in Fe_{86-x}Nb_xB₁₄ amorphous alloys // Mater. Sci. Eng. A – 2004. – Vol. 382. – P. 401– 406 (https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.013).
- Zhang Y.R., Ramanujan R.V. Microstructural observations of the crystallization of amorphous Fe–Si–B based magnetic alloys // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 505. – P. 97– 102 (https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.10.016).
- Takahara Y., Narita N. EXAFS and Mössbauer studies on local atomic structure in an amorphous Fe–B–Si alloy // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – Vol. 315. – P. 153–157 (https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01203-5).
- Карбовский В.Л., Ильинский А.Г., Лепеева Ю.В., Загородний Ю.А. Исследование процессов структурной релаксации поверхности аморфного сплава Fe₇₇Si₈B₁₅ методом сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии // Металлофиз. новейшие технол. – 2012. – Т. 34(1). – С. 99–110.
- 32. Zhang Y.R., Ramanujan R.V. The effect of niobium alloying additions on the crystallization

of a Fe–Si–B–Nb alloy // J. Alloys Compd.– 2005. – Vol. 403. – P. 197–205 (https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.019).

- 33. Paredes J.I., Prida V.M., Gorria P., Hernando B. AFM investigations during the nanostructure formation in FeZrB alloys // J. Non-Cryst. Solids. 2007. Vol. 353. P. 883–887 (https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.01.023).
- Pon-On W., Winotai P., Tang I-M. Nanocrystallization kinetics of amorphous Fe₈₁B_{13.5}Si_{3.5}C₂ magnetic ribbons // Mater. Res. Bull. – 2008. – Vol. 43. – P. 1004–1015 (https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.04.023).
- Han Y., Kong F.L., Han F.F., Inoue A., Zhu S.L., Shalaan E., Al-Marzouki F. New Fe-based soft magnetic amorphous alloys with high saturation magnetization and good corrosion resistance for dust core application // Intermetallics. – 2016. – Vol. 76. – P. 18–25 (https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.05.011).
- Lad'yanov V.I., Eremina M.A., Zhdanova L.I., Lomaeva S.F., Krutkina T.G., Kanunnikova O.M. The effect of the topography and chemical composition of the surface layers of FeCuNbBSi amorphous alloys on their electrochemical behavior // Protection of Metals. 2004. Vol. 40(4). P. 337–343 (https://doi.org/10.1023/B:PROM.0000036954.17185.c8).
- Zhang K., Li X. New fracture morphology of amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2008. – Vol. 18. – P. 383–387 (https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60067-9).
- Pan D.G., Zhang H.F., Wang A.M., Wang Z.G., Hu Z.Q. Fracture instability in brittle Mgbased bulk metallic glasses // J Alloys Compd. – 2007. – Vol. 438(1/2). – P. 145–149 (https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.014).
- Shen J., Liang W.Z., Sun J.F. Formation of nanowaves in compressive fracture of a lessbrittle bulk metallic glass // Appl. Phys. Lett. 2006. – Vol. 89. – P. 121908(1–3) (https://doi.org/10.1063/1.2356083).
- Wang G., Wang Y.T., Liu Y.H., Pan M.X., Zhao D.Q., Wang W.H. Evolution of nanoscale morphology on fracture surface of brittle metallic glass // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89. P. 121909(1–3) (https://doi.org/10.1063/1.2354011).
- Xi X.K., Zhao D.Q., Pan M.X., Wang W.H., Wu Y, Lewandowski J.J. Periodic corrugation on dynamic fracture surface in a brittle bulk metallic glass // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89.– P. 181911(1–3) (https://doi.org/10.1063/1.2374688).
- 42. Le Anh-T., Chau N., Cuong N.D., The N.D., Kim Ch., Rhee J.-R., Lee H.AFM study and magnetic properties on nanocrystalline Fe_{73.5-x}Cr_xSi_{13.5}B₉Nb₃Au₁ (x = 1~5) alloys // J. Magn. – 2006. – Vol. 11(1). – P. 43–50 (10.4283/JMAG.2006.11.1.043).
- Mihailov L., Spassovand T., Bojinov M. Effect of microstructure on the electrocatalytic activity for hydrogen evolution of amorphous and nanocrystalline Zr–Ni alloys // Int. J. Hydrogen Energ. – 2012. – Vol. 37. – P. 10499–10506 (https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.042).
- Sequeira C.A.C., Santos D.M.F., Brito P.S.D. Electrocatalytic activity of simple and modified Fe–P electrodeposits for hydrogen evolution from alkaline media // Energy. – 2011. – Vol. 36. – P. 847–853 (https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.030).
- Rosalbino F., Maccio D., Angelini E., Saccone A., Delfino S. Electrocatalytic properties of Fe–R (R = rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 403. – P. 275–282 (https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.075).
- Brookes H.C., Carruthers C.M., Doyle B. The electrochemical and electrocatalytic behaviour of glassy metals // J Appl. Electrochem. – 2005. – Vol. 35. – P. 903–913 (10.1007/s10800-005-4726-5).

SUMMARY

Mariia-Olena DANYLIAK, Lidiia BOICHYSHYN

FEATURES OF NANOGOMETRY OF THE AMORPHOUS METALLIC ALLOYS SURFACE BRIEF OVERVIEW

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: lboichyshyn@yahoo.com

Surface nanogeometry or roughness is an important characteristic of the amorphous alloys (AMA) and it determines their properties, in particular, wear resistance, contact rigidity, corrosion resistance, and other functional characteristics of the surface. The morphology of the AMA surface depends on many factors: the obtaing method of the amorphous alloys, their composition, or AMA modifications. So, for amorphous alloys there are differences in the surface topography between the contact and the outer side of the amorphous tape due to the thermodynamics of the production process, as well as the roughness of the drum surface and its defects. As a result of thermal annealing of amorphous alloys, surface roughness tends to change. Temperature annealing of amorphous tapes at temperatures below the crystallization temperature contributes to a significant improvement in their properties due to the fact that AMA is thermodynamically unstable and the temperature processing of such alloys is accompanied by structural relaxation aimed at achieving a more stable structure.

Nanogeometry of the AMA surface determines their physical and chemical properties: mechanical, magnetic, catalytic, and etc. So, the corrosion resistance strongly depends on the quality of the material's surface. Therefore, in order to increase the corrosion resistance, the AMA should have a smoother surface.

The magnetic and catalytic properties of the AMA significantly improve by proper heat treatment, because of controled the surface roughness and size of the nanofaze.

Keywords: amorphous metallic alloys, nanocrystalline alloys, surface morphology, roughness.

Стаття надійшла: 22.06.2018. Після доопрацювання: 21.09.2018. Прийнята до друку: 28.09.2018.
УДК 547:54-31+541.123.23+542.921.2

Володимир ДУТКА¹, Галина МІДЯНА², Олена ПАЛЬЧИКОВА³, Юрій ДУТКА¹

ВПЛИВ РЕАКЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ШВИДКІСТЬ ТЕРМОЛІЗУ АЛІФАТИЧНИХ ПЕРОКСИКИСЛОТ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, e-mail: vdutka@ ukr.net

²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України, вул. Наукова За, м. Львів, Україна

> ³Інститут геології і геохімії горючих копалин Національної академії наук України, вул. Наукова За, м. Львів, Україна

Вивчено термічний розклад аліфатичних пероксикислот (ПК) у різних органічних розчинниках. З'ясовано, що реакційне середовище впливає на первинний гомолітичний розклад і на вторинні реакції ланцюгового індукованого розкладання ПК. Знайдено кореляційні рівняння, які зв'язують константи швидкості термолізу ПК та енергетичні параметри термічного розкладу з основними фізико-хімічні параметрами розчинників.

Ключові слова: термоліз, пероксикислоти, константи швидкості розкладу, кореляційні рівняння, енергія активації.

Органічні аліфатичні пероксикислоти (ПК) широко застосовують як окиснюючі агенти, напівпродукти органічного синтезу, епоксидуючі сполуки [1–3]. Головний недолік ПК – їхня низька стабільність, оскільки в чистому вигляді, і в розчинах ці пероксидні сполуки можуть розкладатися (дуже часто за декількома механізмами одночасно). Багато реакцій за участю ПК проводять в інтервалі температур 363 – 383 К за цих умов можливий термічний розклад пероксидів, тому інформація про закономірності термолізу в різних органічних розчинниках має важливе значення. В нашому дослідженні наведені дані з термічного розкладу аліфатичних пероксикислот в 13 органічних розчинниках різної природи.

Пероксикислоти, які використовували в роботі для дослідження, синтезували за реакцією взаємодії відповідної карбонової кислоти з концентрованим пероксидом водню в сірчанокислому середовищі [4, 5]. Після синтезу одержані вищі ПК декілька разів перекристалізували з гексану. Досліджували ПК, які містили від 8 до 16 атомів карбону. Число, після позначки ПК, означає кількість атомів карбону в молекулі пероксикислоти. Швидкість термічного розкладу ПК визначали за ампульною методикою. В чисту суху ампулу поміщали певний об'єм розчину пероксиду з відомою концентрацією. Ампулу продували аргоном, запаювали. Ампули поміщали в термостат, температура в якому підтримувалась з точністю $\pm 0,05^{\circ}$ С. Досліди проводили в інтервалі температур 358 – 383 К. Через певні проміжки часу ампули виймали з термостату, різко охолоджували, відкривали і знаходили кількість ПК, яка не розклалась йодометрично. Ампульна методика дозволяє суттєво зменшити вплив різних чинників на процес термолізу і дає надійні відтворювані результати. В більшості кінетичних дослідів використовували пероксидеканову кислоту (ПК10). Органічні розчинники очищували згідно з відомими методиками [6, 7] та фракціонували в атмосфері аргону. Для вивчення впливу реакційного середовища на швидкість реакції термічного розкладу ПК застосовували відоме рівняння Коппеля-Пальма [8], яке зв'язує фізико-хімічні характеристики розчинників, такими як: полярність (Y), поляризованість (P), електрофільність (кислотність) (E_T), нуклеофільність (основність) (B), енергія когезії (δ), молярний об'єм (V_m) із швидкістю реакції термічного розкладу.

Усі фізико-хімічні параметри, які є складовими розширеного рівняння Коппеля-Пальма взяли з праць Макітри Р.Г. [9, 10]. Розширене рівняння Коппеля-Пальма допомагає знайти кореляційні залежності між швидкістю термічного розкладу ПК з переліченими параметрами розчинника. Загалом кореляційне рівняння має вигляд:

$$k = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M, \qquad (1),$$

де $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ – поляризованість розчинника (*P*);

 $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ – полярність розчинника (*Y*), (функція Кірквуда);

В – емпіричний параметр, який описує нуклеофільну сольватацію розчинником за Пальмом. Значення нуклеофільності (В) знаходять експериментально за допомогою методу ІЧ-спектроскопії за зсувом частот коливання ОН-групи фенолу в присутності досліджуваного розчинника;

 E_T – параметр, який описує електрофільну специфічну сольватацію розчинником за Райхардтом і визначає здатність розчинників до кислотно-основної взаємодії. Параметр розраховують: $E_T = (25,10 \pm 1,06) + (14,84 \pm 0,74)$ Y + (9,59 ± 3,70)P;

δ² – параметр розчинності Гільдебрандта, квадрат якого пропорційний до енергії когезії середовища;

V_M – молярний об'єм розчинника, відображає можливий вплив структурних факторів.

Параметри *E* і *B* враховують специфічну сольватацію, тоді як *Y* і *P* – неспецифічну сольватацію реагентів розчинником

k – константа швидкості реакції в розчиннику;

 a_0 – константа швидкості реакції в газовій фазі (приймається, що в газовій фазі Y = P = E = B = 0); Величини a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 , a_6 свідчать про вплив кожного з фізико-хімічного параметрів розчинника на константу швидкості реакції і розраховуються за лінійною регресією. Для монопероксидних сполук кореляційні рівняння отримали в роботах [11, 12]. Ця праця є продовженням дослідження [12]. Термічний розклад ПК10 добре описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. В координатах lnC_o/C_t від t кінетичні криві – лінійні (рис. 1).



Рис. 1. Напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих термолізу ПК10 в розчині толуену. Температура, К: 1–383; 2–378; 3–373; 5–368; 5–363; 6–358. Вихідна концентрація ПК10–0,05 моль/л.

Fig. 1. Kinetic curves of thermal degradation of PK10 in toluene. Temperature, K: 1–383; 2–378; 3–373; 5–368; 5–363; 6–358. Initial peroxy acids concentration PK10–0,05 mol/l.

Зі збільшенням температури швидкість термічного розкладу пероксидеканової кислоти (ПК10) збільшується. За тангенсом кута нахилу прямих обчислено ефективні констант швидкості термолізу. Подібні залежності простежуються і для інших пероксикислот (табл. 1). Залежність констант швидкості термічного розкладу від кількості атомів карбону в молекулі ПК, знайдена за різних температур у толуені, свідчить про те, що розмір~ вуглеводневого радикала, який зв'язаний з пероксидною групою, практично не впливає на сумарні константи швидкості термічного розкладу. Зміна розміру вуглеводневого радикала від 8 – 16 атомів карбону в молекулах ПК також не буде впливати на швидкість термолізу і в інших розчинниках. Результати з вивчення термолізу досліджуваних ПК дають підстави спостережувані використати константи термічного розкладу для ПК10 визначені в різних органічних середовищах для всіх вивчених ПК.

Результати дослідження термічного розкладу ПК10 в різних органічних розчинниках свідчать про значний вплив реакційного середовища на швидкість термолізу. Кінетичні криві для реакції розкладу наведені на рис. 2. Як і у толуені, кінетичні криві – лінійні в координатах lnC_0/C_t від t, однак тангенс кута нахилу цих залежностей – різний. Розраховані константи швидкості термічного розкладу ПДК зображені в табл. 2. В залежності від природи розчинника значення $k_{e\phi}$ змінюються більш як в 100 разів. За температурною залежністю сумарних констант термолізу були розраховані ефективні енергії активації (*E*) досліджуваного процесу (див. табл. 2). Числові значення *E* лежать в межах 55 до 119 кДж/моль. Зазначений факт засвідчує значний вплив розчинника на активаційні параметри термолізу.

Таблиця 1

Сумарні константи термолізу й енергії активації аліфатичних пероксикислот в толуені. Вихідна концентрація ПК – 0,05 моль/л

Table 1

			0		<i>v</i> 1	U	
Пороконкионото		k _{ec}	*Е _{ак}				
пероксикислота	358К	363К	368К	373К	378К	383К	кДж/моль
ПК8	-	6,32	9,83	14,5	23,1	34,4	99
ПК9	3,18	4,89	7,65	13,1	23,8	33,6	112
ПК10	3,92	6,79	10,6	15,8	24,9	33,7	96
ПК12	-	-	8,78	15,2	25,3	34,0	109
ПК13	2,77	4,73	7,69	13,0	23,1	35,4	116
ПК14	-	6,40	10,0	14,7	23,4	32,3	95
ПК15	-	5,66	8,96	14,2	20,6	32,5	104
ПК16	-	-	10,2	14,2	23,9	34,1	96
4TT 6	-			H /			

		6 (1 (1)	•	
Annaront rate constants and	activation energy	oc of the thermol	VCIC DOPOV	ande in talijana
ADDAICHT I ALC CONStants and	acuvation cheren			v actus in ioiuche

*Похибка визначення E_{ак} не перевищувала ± 5 кДж/моль.



Рис. 2. Напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих термолізу ПК10 при 383 К. Розчинник: 1 – хлорбензен; 2 – бензен; 3 – дихлоретан; 4 – оцтова кислота; 5 – толуен; 6 – ацетон; 7 – діоксан; 8 – декан. Вихідна концентрація ПК10 – 0,05 моль/ л.

Fig. 2. Kinetic curves of the thermolysis of PK10 at 383 K. Solvents: 1 – chlorobenzene; 2 – benzene; 3 – dichloroethane; 4 – acetic acid; 5 – toluene; 6 – acetone; 7 – dioxane; 8 – decane. Initial PK10 concentration: 0,05 mol/l.

Отримані результати термолізу ПК10 в різних розчинниках свідчать про те, що реакція термічного розкладу включає в себе процеси ланцюгового індукованого розпаду. Проведення реакції розкладу ПК10 за різних вихідних концентрацій підтверджують цей висновок (див. табл. 3). Зі збільшенням вихідної концентрації пероксикислоти збільшується ефективна константа.

Кінетику термодеструкції ПДК можна описати відомим рівнянням:

$$-dc/dt = k_0 c + k_i c^n, (2)$$

де k_0 – константа швидкості первинного гомолітичного розкладу, k_i – константа ланцюгового індукованого розпаду, n – формально, кінетичний порядок реакції індукованого розкладу.

Визначити числові значения k_0 можна екстраполяцією залежностей k на нульову концентрацію ПДК. Числові значения k_i та n можна розрахувати побудувавши залежність $ln(k_{e\phi} - k_0)$ від lnC. Такі залежності, як і варто було очікувати, лінійні. За тангенсом кута нахилу таких залежностей знайщли числові значення n, які становлять 1,70 - 1,84 (табл. 3).

Таблиця 2

Ефективні константи швидкості термолізу ПК10 та відповідні величини E, ΔH[≠], ΔS[≠], ΔG[≠] у різних розчинниках. (Вихідна концентрація ПК10 – 0.05 моль/л)

Table 2

Effective rate constant and $\Delta H^{\neq}, \Delta S^{\neq}, \Delta G^{\neq}$ of the thermolysis of peroxydekanoic acid in the studie
solvents. ([IIK10]= 0.05 mol/l)

Deerrore	k _{еф} 10	$\int c^{-5} c^{-1} \Delta k^{-1}$	=±0.04k	*Е _{ак}	ΔH^{\neq}	$\Delta \mathrm{S}^{ eq}$	ΔG^{\neq}
Розчинник	373К	378К	383К	кДж/моль	кДж/моль	Дж/моль К	кДж/моль
Хлорбензен	1,20	1,84	2,86	101	97,8	54,4	76,6
Бензен	1,01	2,31	5,33	104	100,8	67,6	74,6
Тетрахлормет	4,30	6,23	8,15	85	81,8	21,8	73,2
Дихлоретан	8,16	11,8	15,5	86	82,8	30,8	71,2
Хлороформ	12,5	16,6	20,5	67	63,8	-17,5	73,5
Оцтова к-та	11,6	15,8	22,8	70	66,8	-8,0	70,1
Толуен	15,8	24,9	33,7	96	92,8	61,6	68,7
Етилацетат	20,0	33,4	52,9	119	115,8	127,6	70,5
Ацетон	37,5	45,5	53,4	55	51,8	-40,4	70,5
Діоксан	25,5	41,3	67,7	118	114,8	127,2	69,7
Декан	35,9	51,9	81,4	104	100,8	90,3	69,7
ДМФА	138	176	-	57	53,8	-23,0	65,5
Нитробензен	12,5	24,6	37,0	100	96,8	74,1	68,4

*Похибка у визначенні Е_{ак} ± 5.0 кДж/моль.

Для знаходження кореляційних залежностей ми використали рівняння, яке зв'язує константи швидкості термолізу ПК10 з основними фізико-хімічними константами розчинників. У розрахунках порядок величин констант швидкості термолізу не враховували.

Для величин $k_{e\phi}$, отриманих при 373 К (див. табл. 2) одержано кореляційне рівняння з невисоким коефіцієнтом множинної кореляції (R = 0.9219). Не вразовуючи результати, які отримані у 1,3-діоксані числове значення R збільшилось до 0,9703, що відповідає добрій кореляції. У цьому випадку отримано кореляційне рівняння

 $k_{e\phi} = 98,822 - (619,87 \pm 169,863) f(n^2) - (132,26 \pm 47,75) f(\varepsilon) + (0,07642 \pm 0,0774)B - (3,1613 \pm 1,0119)E_T + (0,5650 \pm 0,0932)\delta^2 + (0,3817 \pm 0,1137) V_M.$ (3)

де N = 12; R = 0,9703; S = $\pm 9,0738$; F = 0,4365. Тут N – число розчинників; R – множинний коефіцієнт кореляції; S – критерій Стьюдента, F – критерій Фішера.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно дорівнюють: -0,2504; 0,3790; 0,7679; 0,2658; 0,6843; -0.0389.

Таблиця 3

Константи швидкості різних вихідних концентрацій ПК10 та параметри реакції індукованого розкладу

Table 3

The rate constants dependence on initial peroxydecanoic acid concentration and parameters induced decomposition reaction

		$k_{e\phi \cdot 10}^{5}$, c^{-1} ; $\Delta k = \pm 0.03 k$						5		
Розчинник	Темп.,	Поч	Початкова концентрація ПК10, моль/л.						$k_{i} 10^{4}$	n
	K	0,01	0,025	0,05	0,10	0,15	0,20	C		
Оцтова	373	5,35	8,12	11,6	17,1	-	21,3	3,40	6,11	1,70
кислота										
Толуен	373	10,5	11,5	15,8	19,4	22,9	24,1	8,80	5,99	1,79
Толуен	383	22,1	25,8	33,8	37,1	44,3	49,8	19,2	12,3	1,77
Толуен	393	45,3	53,2	68,4	86,0	89,9	100	40,4	26,1	1,84
Декан	373	16,3	25,6	35,9	43,1	-	61,9	12,0	20,3	1,80
Діоксан	373	20,5	22,4	25,5	33,3	_	37,7	18,3	5,33	1,70

*Розмірність констант (моль/л)ⁿ⁻¹с⁻¹.

Аналіз зазначеної залежності засвідчує, що основність середовища В не впливає на процес термічного розкладу. Невраховування цього параметра з розгляду привело до п'ятипараметрового кореляційного рівняння

$$\begin{aligned} &k_{e\varphi} = 128,07 - (752,47 \pm 108,52)f(n) - (141,91 \pm 49,57)f(\epsilon) - (3,4991 \pm 0,9936)E_T + \\ &+ (0,6391 \pm 0,0576)\delta^2 + (0,3710 \pm 0,1179)V_M. \end{aligned}$$

Множинний коефіцієнт кореляції дещо зменшився. Отже, на термоліз ПДК за цих умов впливає як специфічна, так і неспецифічна сольватація так і структурні чинники.

Для величин $k_{e\phi}$, отриманих при 378 К, одержано кореляційне рівняння з невисоким коефіцієнтом множинної кореляції (R = 0,9441). Найбільше відхилення дають результати, які отримані в 1-3 діоксані, виключення їх зу розгляді привело до зростання R до 0,9743, при цьому отримали вираз

$$\begin{split} k_{e\varphi} &= 98,822 - (619,87 \pm 169,86) f(n^2) - (132,26 \pm 4,7486) f(\epsilon) + (0,07642 \pm 0,0774) B - \\ &- (3,1613 \pm 1,0119) E_T + (0,5650 \pm 0,0932) \delta^2 + (0,3817 \pm 0,1137) V_M \quad (5) \\ &N = 12; \ R = 0,9743 \ S = \pm 10,686; \ F = 0,3979 \end{split}$$

Коефіцієнти парної кореляції відповідно дорівнюють: -02359; 0,3732; 0,7604; 0,2493; 0,6761; -0,0009.

Як і у випадку даних, які отримані при 373 К, на процес терморозкладу не впливає основність середовища (В). Неврахування у розгляді цього параметра привело до деякого зменшення множинного коефіцієнта кореляції R = 0,9701. Проте отримали п'ятипараметрове рівняння

$$\begin{split} k_{e\varphi} &= 142,69 - (924,79 \pm 131,86) f(n^2) - (170,19 \pm 60,23) f(\epsilon) - (4,271 \pm 1,2074) E_T + \\ &\quad + (0,8039 \pm 0,0699) \delta^2 + (0,5443 \pm 0,1433) V_M. \end{split} \eqno(6) \\ N &= 12; \ R = 0,9701; \ S = \pm 11,5308; \ F = 0,3582. \end{split}$$

Отже, на термоліз ПДК за цих умов впливають структурні чинники, специфічна та неспецифічна сольватація.

Для констант швидкості термічного розкладу, які отримані при 383 К, одержали шестипараметрове рівняння з низьким коефіцієнтом R = 0,9466. Не враховуючи результатів, які отримали в хлороформі, величина R зросла до 0,9736, що відповідає добрій кореляції. У цьому випадку отримали рівняння

$$\begin{split} k_{e\varphi} = &-34,092 - (2,6274 \pm 1,4116)10^2 f(n^2) - (0,2624 \pm 0,3231)10^2 f(\epsilon) + (0,2360 \pm 0,0521)B - \\ &- (0,5515 \pm 0,7962)E_T + (0,1770 \pm 0,1080)\delta^2 + (0,8199 \pm 0,0845)V_M. \end{split}$$

Аналіз отриманої залежності виявив, що параметр $E_{\rm T}$ не впливає на процес терморозкладу при 383 К. Н враховування цього параметра привело до деякого зменшення числового значення R = 0.9723. Параметр f(є) також практично не впливає на досліджуваний процес, оскільки його виключення зменшує R до 0.9706. Вплив параметрів δ^2 та P також практично не впливають на процес термічного розкладу ПДК при 383 К. Виключення їх з розгляду зменшує коефіцієнт множинної кореляції до 0.9606, при цьому одержано двопараметрове рівняння

$$k = -70,312 + (0,3230 \pm 0,0343)B + (0,7648 \pm 0,0786)V_{M}.$$
 (8)
N = 12; R = 0.9606; S = ±7,3762; F= 0.4880.

На константу швидкості термолізу ПК10 при 383 К впливає основність і мольний об'єм розчинника. Найбільше відхилення від кореляційної залежності (8) розрахованих значень від експериментальних даних ($\Delta k = k_{\text{роз}} - k_{\text{еф}}$) дають результати з термолізу в хлороформі (табл. 4).

При знаходженні кореляційної залежності, яка зв'язує енергію активації з основними фізико-хімічними параметрами розчинників, отримали рівняння, проте множинний коефіцієнт кореляції виявився низьким всього 0,7819. Найбільше відхилення дають результати, які отримали в ацетоні, ДМФА та бензені. Поступове ігнорування результатами в цих розчинниках приводить до зміни R від 0,8919 до 0,9468 та 0,9794, відповідно. Під час знаходження залежностей одержали рівняння

$$\begin{split} & E_{a\kappa} = 58,099 + (2,4306 \pm 0,8381)10^2 f(n^2) + (1,0775 \pm 0,2279)10^2 f(\epsilon) + (0,2807 \pm \pm 0,0311) B - (1,5690 \pm 0,1750) E_T - (0,1374 \pm 0,0652) \delta^2 + (0,2431 \pm 0,0494) V_M. \end{split} \tag{9} \\ & N = 10; R = 0,9794; S = \pm 3,57434; F = 1,6753. \end{split}$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i) відповідно, становлять: 0,0420; -0,2079; 0,4759; -0,4615; -0,0896; 0,3958.

Аналіз зазначеної залежності засвідчує те, що параметри δ^2 і f(n) не впливають на величину $E_{a\kappa}$. Під час обчислень отримали чотирипараметрове кореляційне рівняння

 $E_{a\kappa} = 117,593 + (93,489 \pm 23,893)f(\epsilon) + (0,2153 \pm 0,0248)B -$

$$-(2,5087 \pm 0,4780)E_{T} + (0,2466 \pm 0,0654)V_{M}. \tag{10} \\ N = 10; R = 0,9591; S = \pm 3,57434; F = 1,6753.$$

Отже, на величину енергії активації чинить вплив специфічна та неспецифічна сольватація та молярний об'єм розчинника.

Таблиця 4

Експериментальні значення констант термічного розкладу (k_{eф}) ПДК та (k_{pos}) розраховані за рівнянням (8) для даних при 383 К

Table 4

Apparent rate constants thermal decomposition (k_{ef}) C_{10} and calculate (k_{cal}) for equation (8) for experiments at 383 K

Decourse	Визначено	Обчислено	Відхилення
РОЗЧИННИК	k _{e¢}	k _{po3}	$\Delta \mathbf{k}$
Хлорбензен	2,86	19,73	16,87
Бензен	5,33	13,35	7,82
Тетрахлорметан	8,15	3,49	-4,66
дихлоретан	15,5	11,22	-4,28
Оцтова кислота	22,8	18,36	-4,44
толуен	33,7	29,68	-4,02
Етилацетат	52,9	57,50	4,60
Ацетон	53,4	48,27	-5,13
Діоксан	67,7	71,09	3,39
Декан	81,4	78,78	-2,62
Нітробензен	37,0	29,47	-7,53
Хлороформ	20,5	-4,22	-24,72

Для параметра перехідного стану ΔG[≠] реакції термічного розкладу ПК10 привів до кореляційного рівняння з коефіцієнтом множинної кореляції, який дорівнює рівним 0,8950. Виключення з розгляду даних, які отримали в хлорбензені та толуені привів до росту до 0,9712, при цьому отримали рівняння

$$\begin{split} \Delta G^{\neq} &= 88,104 + (4,2921 \pm 13,925) f(n^2) - (2,5217 \pm 3,0765) f(\epsilon) - (0,0168 \pm 0,0050) B - \\ &- (0,1140 \pm 0,0698) E_T - (0,0168 \pm 0,0070) \delta^2 - (0,0585 \pm 0,0075) V_M. \end{split}$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, дорівнюють: 0,1339; -0,5212; -0,6744; -0,4162; -0,7079; -0,0614.

Аналіз зазначеного рівняння засвідчує, що параметри $f(n^2)$ і $f(\varepsilon)$ практично не впливають на ΔG^{\neq} . Не врахування полярності (Y) та поляризованості (P) у розглядді дещо зменшує множинний коефіцієнт кореляції до 0,9681, проте кореляційне рівняння набуває вигляду

$$\begin{split} \Delta G^{\neq} &= 90,032 - (0,0108 \pm 0,0028)B - (0,1538 \pm 0,0516)E_{T} - \\ &- (0,0168 \pm 0,0034)\delta^{2} - (0,0595 \pm 0,0077)V_{M}. \end{split} \tag{12} \\ N &= 11; \ R = 0,9681; \ S = \pm 0,6350; \ F = 6,2864. \end{split}$$

Отже, на величини ΔG^{\neq} перехідного стану реакції термічного розкладу ПК10 впливає специфічна сольватація та параметри δ^2 та V_M середовища.

Вплив реакційного середовища на кінетичні й активаційні параметри реакції термічного розкладу ПК виявляється по-різному. Полярність, поляризованість, основність, електрофільність, структурні чинники розчинника можуть впливати на досліджуванні величини. На підставі отриманих кореляційних залежностей можна прогнозувати числові значення величин для тих середовищ, для яких немає експериментальних данних.

ЛІТЕРАТУРА

- 1. Antonovskii V.I., Khursan S.I. Physical Chemistry of Organic Peroxides. Moscow: Akademkniga 2003. 391 p. (in Russian).
- 2. Antonovskii V.I. Organic Peroxide Initiators Moscow, Chimijya 1972. 448 p. (in Russian).
- 3. *Rachimov A.I.* Chemistry and technology organic peroxyde compound Moskow: Khimija, 1979. P. 392. (in Russian).
- Parker W.E., Riccuti C, Ogg C.L., Swern D. Peroxides II. Preparation, characterization and polarographic behavior of long-chain aliphatic peracids // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. N 15. P. 4037–4041.
- Parker W.E., Wtinauer L.P., Swern D. Peroxides IV. Aliphatic diperacids // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol.79. N 8. P. 1929–1931.
- 6. *Weisberger A, Proskauer E.S., Riddick J.A. and Toops E.E. Jr.* Organic Solvents. Physical Properties and methods of Purifications, New York: Intersci., 1955, 2nd ed. 520 p. (in Russian).
- 7. *Gordon F.J.*, *Ford R.F.* The chemist's Companion, New York: Wiley 1972, -541 p. (in Russian).
- 8. Makitra R.G., Turovski A.A, Zaikov E.E. Correlation Analisis in Chemistry of Solution Utrecht-Boston.: VSP. 2003.
- 9. *Makitra R.G., Pirig Ja.N., Krivelyuk R. Makitra R.G.* Available from VINITI Moscow 1986, № 628–B86 (in Russian).
- Dutka V.S., Midyana G.G., Dutka Yu.V., Pal"chikova E.Ya. Solvent effects on the rate of thermolysis of lauroil peroxide // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – Vol. 85, – №12. P. 2703 – 2709. doi 10 1134/S1070363215120063.
- Midyana G.G., Makitra R.G., Pal"chikova E.Ya Solvent effects on the rate of thermolysis of peroxyde compounds // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2004. – Vol. 40, N. 10. – P.1459–1463. doi. 10.1007/s111789-005-0032-2.
- Dutka V.S., Midyana G.G., Dutka Yu.V., Pal"chikova E.Ya. Influence of solvents on the rate of thermal decomposition of peroxydecanoic acid // Russian Journal of General Chemistry. – 2018 – Vol. 88, N2 - P. 188 – 194. doi. 10.1134/S1070363218040047.

SUMMARY

V. DUTKA¹, G. MIDYANA², E. PAL'CHIKOVA³, Yu. DUTKA¹

SOLVENT EFFECT ON THE RATE OF THERMAL DECOMPOSITION OF ALIPHATIC PEROXY ACIDS

¹Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: vdutka@ukr.net ²Physical-Chemistry of Combustible Minerals Department of Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry National Academy of Science of Ukraine, Lviv, Ukraine

> ³Institute of Geology and Geochemistry of Fossil Fuels, National Academy of Science of Ukraine, Lviv, Ukraine

The thermal decomposition of aliphatic peroxy acids in various organic solvents was studied. It shown that the primary homolytic dissociation of the peroxide group accompanied by secondary reactions of chaininducted decomposition. The reaction medium affects the rate of both the primary homolytic dissociation and secondary induced decomposition processes. Correlation equations between the rate constants of the reactions in study and the physicochemical parameters of the solvents were proposed. The correlation equation for effective thermolysis rate constants and the basic physicochemical parameters of solvents at 383 K has the form:

 $\begin{array}{l} k = -70.312 + (0.3230 \pm 0.0343) B + (0.7648 \pm 0.0786) V_M . \\ N = 12; \, R = 0.9606; \, S = \pm 7.3762; \, F = 0.4880. \end{array}$

The basicity, and molar volume of solvent have effect of thermolysis process. The influence of polarization, polarizability and Hilderbrand's function on the thermal decay process is negligible. Correlation equations for effective rate constants for other temperatures are similar. The proposed correlation equations relate the parameters of the transition state of the thermolysis process and the physic-chemical parameters of solvents.

Keywords: thermolysis, peroxyacids, solvent effects, correlations equations, activation energy.

Стаття надійшла: 25.08.2018. Після доопрацювання: 22.09.2018. Прийнята до друку: 28.09.2018. УДК 54-161+544.653.22

Оксана ГЕРЦИК¹, Мирослава КОВБУЗ¹, Тетяна ГУЛА¹, Наталя ПАНДЯК², Надія СЕНЬКІВ³

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНОГО СПЛАВУ Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ РІЗНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

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

³Львівський медичний інститут, вул. В. Поліщука, 76, 79000 Львів, Україна

Досліджено електрохімічними методами (потенціометрією, циклічною вольтамперометрією, електрохімічною імпедансною спектроскопією) корозійну тривкість стрічкового аморфного сплаву Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} y 0,05 та 0,5 M водних розчинах сульфатної кислоти. Виявлено підвищення корозійної тривкості зразка цього складу в розчині більшої концентрації. З'ясовано, що підчас тривалого контакту з досліджуваними агресивними середовищами поверхня сплаву пасивується.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, ферум, корозійна тривкість, сульфатна кислота.

Сфера застосування аморфних металевих сплавів (AMC) постійно розширюється [1–5]. Останні розробки стосуються проблеми створення аморфних сплавів з підвищеною каталітичною активністю в рідинно- та газофазових процесах, зокрема, доокиснення шкідливих промислових викидів. Можливість зміни елементного складу, а також аморфна структура сплавів є підгрунтям пошуку нових матеріалів і дослідження їхніх властивостей, що створило б можливості їхнього подальшого застосування.

Комплексне вивчення хімічної активності аморфних сплавів на основі Fe визначає доцільність їхнього використання в різних галузях, є актуальною науковою та прикладною проблемою.

За допомогою рентгенівської, нейтронної, електронної дифракції виявили, що в AMC на відстані двох-трьох сусідніх атомів існує так званий ближній порядок. В таких моделях атоми зображені у вигляді кульок. Структура кристала утворюється на підставі багатократного повторення в трьох напрямах одиничної елементарної комірки [1]. Нагріваючи до температури кристалізації, ближній порядок перетворюється у звичайну кристалічну структуру. Для більшості аморфних сплавів температура кристалізації перебуваж в межах 680 - 1000 К. За кімнатної температури аморфні сплави можуть зберігати невпорядковану структуру та властивості близько $10^4 - 10^5$ років. Особливості структури АМС зумовлюють і специфічність їхніх фізико-хімічних властивостей. У аморфних металевих сплавах також простежується порушення складу поверхневих меж зерен, що спричиняє зміну їхніх електрохімічних параметрів. Межі зерен на поверхні нанорозмірні і розташовані в шарах завтовшки не більше 100 нм. Проте вплив їх на електрохімічні характеристики суттєвий. Їхня зміна може зумовлювати зміну механізму катодної й анодної реакції. Ця особливість забезпечує унікальність корозійної й електрохімічної поведінки аморфних сплавів.

Відомо [6], що на підставі першої стадії взаємодії Fe з водними розчинами утворюються поверхневі гідроксиди

$$Fe + H_2O \rightarrow [FeOH]_{anc} + H^+ + \overline{e}$$
,

які вступають у дальші перетворення й іонізуються

$$\begin{split} [\text{FeOH}]_{a,c} &\leftrightarrow [\text{FeOH}^+]_{a,c} + \overline{e} \\ \text{FeOH}^+ + \text{H}^+ &\rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}, \\ \text{Fe}^{2+} &\rightarrow \text{Fe}^{3+} + \overline{e} \\ . \end{split}$$

Характер утворених продуктів залежить від типу водного розчину, в якому є металевий сплав. З підвищенням концентрації окиснювальних кислот, наприклад, на залізних сплавах утворюються захисні плівки. Однак розчини нітратної кислоти, які містять менше 3% HNO₃, зумовлюють значну корозію таких матеріалів. Подальше збільшення концентрації кислоти призводить до уповільнення корозії внаслідок пасивації поверхні [7]. У розчинах нітратної кислоти, концентрація якої понад 50%, корозія залізних сплавів, практично, не відбувається. Підвищення корозійної тривкості залізних сплавів за високих концентрацій сульфатної кислоти можна пояснити утворенням на їхній поверхні захисного шару, який складається головно з нерозчинного в H_2SO_4 сульфату заліза [8].

Отже, швидкість корозії залізних сплавів у кислотах, які володіють окиснювальними властивостями, залежить від їхньої концентрації. При концентрації розчину 13 Н нітратної кислоти і 17 Н сульфатної розчинення, практично, припиняється [6]. В хлоридній кислоті цей процес відбувається по-іншому. У таких випадках зі збільшенням концентрації кислоти швидкість розчинення збільшується неперервно, тобто у кислотах, які не володіють окиснювальними властивостями (таких як хлоридна, неконцентрована сульфатна, фосфатна, ацетатна) корозійний процес відбувається з утворенням розчинення. Залізні сплави, леговані катодними додатками, у таких розчинах кислот, які не є окисниками, кородують швидше, тоді величина перенапруги водню зменшується зі збільшенням катодної поверхні [6].

З цього погляду зацікавлення викликає аморфний металевий сплав (AMC) Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} у вигляді стрічки, який містить, окрім базового металу Fe ще і Ni та Mo, які у сплаві з залізом можуть гальмувати процес корозії. Вихідні зразки одержували методом швидкого загартовування (10⁶ K/c) розплаву на обертовому мідному барабані у формі стрічки шириною 2 мм і товщиною близько 35 мкм. Для одержаних таким способом аморфних металевих стрічок розрізняють контактний (к) і зовнішній (з) боки, які відрізняються фізико-хімічними властивостями. Сплав виготовлений і переданий для дослідження з Інституту металофізики НАН України, м. Київ.

В результаті потенціометричного дослідження [9] корозійної тривкості AMC $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ (рис. 1, табл. 1) у 0,05 M і 0,5 M водних розчинах H_2SO_4 з'ясовано, що для контактної та зовнішньої поверхонь стрічки значення потенціалів зсуваються в анодний бік, тобто поверхня пасивується. Чим вища концентрація сульфатної кислоти, тим додатніше значення потенціалів поверхні сплаву, тобто вища їхня корозійна тривкість.



Рис. 1. Усталення потенціалу контактної (1) та зовнішньої (2) поверхонь аморфної стрічки $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ у 0,05 М (*a*) та 0,5 М (*б*) водних розчинах H_2SO_4 , $T = 293 \pm 2$ К.

Fig. 1. Time dependence of the potential of contact (1) and external (2) surfaces of amorphous tape $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ in 0,05 M (*a*) and 0,5 M (*b*) H₂SO₄ aqueous solution, T = 293 ± 2 K.

Таблиця 1

Результати потенціометричного дослідження контактної та зовнішньої поверхонь аморфної стрічки Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} у водних розчинах H₂SO₄, T = 293 ± 2 К

Table 1

Results of the potentiometric investigation of the contact and external sides of the amorphous ta	ipe
$Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ in H_2SO_4 aqueous solution, T = 293 ± 2 K	

Порорина	-Е ₀ , В	$-E_0, B \qquad -E_{\kappa}, B \qquad \Delta E, B$							
поверхня	0,05M H ₂ SO ₄								
К	0,46	0,40	0,06	0,1					
3	0,46	0,41	0,05	0,5					
	0,5M H ₂ SO ₄								
К	0,42	0,36	0,06	0,7					
3	0,39	0,36	0,03	0,4					

За результатами оцінки тривкості АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ (рис. 2, 3, табл. 2) у 0,05 М водному розчині H_2SO_4 методом циклічної вольтамперометрії [10–12] в умовах примусового сканування потенціалу в інтервалі (-1,5÷0,5) В із швидкістю розгортки потенціалу $v_{posr} = 50$, 20, 10 мВ/с контактної та зовнішньої поверхонь стрічок значення потенціалів корозії змінюються не суттєво, простежується загалом підвищення корозійної тривкості зразків, що зумовлює зсув потенціалів корозії в анодний бік, однак значення струмів корозії дещо зростають.



Рис. 2. Вольтамперограми (2-й цикл) контактної (*a*) та зовнішньої (б) поверхонь аморфної стрічки $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ у 0,05 М водному розчині H_2SO_4 (T = 293 ± 2 K) за різних швидкостей розгортки потенціалу: I - 50 MB/c; 2 - 20 MB/c; 3 - 10 MB/c.

Fig. 2. Voltmamperograms (2nd cycle) of the contact (a) and external (δ) surfaces of the amorphous tape Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} in 0,05 M H₂SO₄ aqueous solution (T = 293 ± 2 K) at different scanning rates: 1 – 50 mV/s; 2 – 20 mV/s; 3 – 10 mV/s.

Залежності зміни величини потенціалів корозії від кількості циклів сканування потенціалу, практично, не відрізняються, проте простежується звуження меж зміни потенціалу зі збільшенням швидкості розгортки. За всіх умов потенціал корозії зсувається в анодний бік, тобто підвищується корозійна тривкість сплаву. Ще більша пасивація поверхні сплаву $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ простежується під час контакту зразка з агресивним середовищем 0,5 М сульфатної кислоти (рис. 4, табл. 2) потенціал корозії ще більше зсувається в анодний бік, а значення струмів корозії зменшуються на два порядки, що свідчить про активне окиснення поверхні AMC і швидке формування захисних оксидних шарів у розчині вищої концентрації H_2SO_4 .

Застосовуючи метод електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС) [9], досліджено зміни ємності (Q_{dl}) й опору (R_2) подвійного електричного шару (ПЕШ) від природи поверхні сплаву та концентрації розчину сульфатної кислоти. У водних розчинах 0,05 M і 0,5 M H₂SO₄ з різною оксидантною здатністю до поверхні АМС – електрода (табл. 3) опір зовнішньої поверхні стрічки у концентрованому та розведеному розчині кислоти є вищим від контактної поверхні, що пов'язано з вищим ступенем структурування зовнішньої поверхні стрічки АМС вже у процесі надшвидкого охолодження розплаву. Однак у розчинах вищої концентрації сульфатної кислоти (0,5 М) опір ПЕШ дещо знижується, очевидно, за умови формування провідного оксидного шару, внаслідок чого зростає його ємність. Підтвердженням цього спряженого ефекту є, відповідно, підвищення коефіцієнта α.

Таблиця 2

Електрохімічні параметри корозії аморфної стрічки Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} залежно від кількості циклів сканування потенціалу (v_{розг} = 20 мB/c) у водних розчинах H₂SO₄, T = 293 ± 2 К

Table 2

	0,05 M				0,5 M			
Howen	Кон	Контактна Зовнішня		нішня	Кон	ітактна	Зовнішня	
помер	ПОВ	ерхня	ПОВ	ерхня	пон	верхня	поверхня	
циклу	-Е _{кор} ,	$i_{\kappa op}$ ·10 ² ,	-Е _{кор} ,	$i_{kop} \cdot 10^2$,	-Е _{кор} ,	i_{kop} ·10 ⁴ ,	-Е _{кор} ,	$i_{\kappa op} \cdot 10^4$,
	B	A/cm ²	B	A/cm ²	B	A/cm ²	B	A/cm ²
1	0,49	0,22	0,59	6,01	0,43	0,19	0,41	1,33
2	0,43	7,67	0,42	1,04	0,36	0,41	0,37	2,37
3	0,42	8,07	0,41	6,66	0,35	1,10	0,36	1,27
4	0,41	7,63	0,41	1,35	0,36	0,06	0,36	0,22
5	0,40	6,64	0,41	5,33	0,35	1,07	0,35	2,58
6	0,40	8,63	0,41	1,35	0,35	0,82	0,35	2,68
7	0,40	2,78	0,41	6,82	0,35	0,04	0,34	1,09
8	0,40	1,41	0,41	9,99	0,35	0,34	0,35	1,23
9	0,40	1,40	0,40	4,93	0,35	0,06	0,35	0,90
10	0,40	4,38	0,40	5,95	0,35	0,54	0,35	1,53

 $\label{eq:electrochemical corrosion parameters of the amorphous tape Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} \ dependent of potential scanning cycles (v = 20 mV/s) in H_2SO_4 aqueous solutions, T = 293 \pm 2 \ K$

Одержані результати підтверджують високу антикорозійну тривкість Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} – електрода у концентрованій сульфатній кислоті (0,5 M H₂SO₄), яка, як відомо, застосовується як субстрат у електрокаталізі виділення водню. Крім того, можна прогнозувати, що збільшення ступеня шорсткості поверхні утвореними оксидними шарами сприятиме підвищенню електрокаталітичної активності AMC – електрода.

У легованих залізних сплавах захист поверхні відбувається за рахунок металів з додатнішими стандартними потенціалами, як наприклад: $E_{Fe3+/Fe} = -0,44$ B, а $E_{Ni2+/Ni} = -0,25$ B та $E_{Mo3+/Mo} = -0,20$ B. Тоді поверхневий оксидно-відновний процес можна зобразити такою схемою (рис. 5):

Внаслідок недостачі нікелю чи молібдену на поверхні електрода існують «дірки» у захисті аморфного сплаву і тоді виникає корозійний процес, у якому базовий метал є анодом і руйнується. Нікель або його оксид є катодом, на якому виділяється за реакцією відновлення кисень.

Дослідження закономірностей самодифузії нікелю та молібдену з об'єму до поверхні виявило, що зі зменшенням відстані до поверхні від 30 до 2 мкм вона збільшується у 11 разів, а на поверхні – у 900 разів. Прискорення дифузії нікелю на поверхні є результатом збільшення дислокацій у поверхневому шарі у 6 разів і зменшенні розмірів когерентного розсіювання у 3 рази порівняно з цими ж параметрами на глибині 2 мкм.



Рис. 3. Зміна потенціалів корозії контактної (*a*) та зовнішньої (*б*) поверхонь аморфної стрічки $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ у 0,05 М водному розчині H_2SO_4 (T = 293 ± 2 K) за різних швидкостей розгортки потенціалу.

Fig. 3. Change of corrosion potentials of contact (*a*) and external (δ) surfaces of the amorphous tape Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} in 0,05 M H₂SO₄ (T = 293 ± 2 K) aqueous solution at different scanning rates.



Рис. 4. Вольтамперограми (2-й цикл) контактної поверхні аморфної стрічки Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} у 0,5 M водному розчині H₂SO₄ (T = 293±2 K) за різних швидкостей сканування потенціалу: *I* – 50 мB/с; *2* – 20 мB/с; *3* – 10 мB/с.

Fig. 4. Voltmamperograms (2nd cycle) of the contact surface of the amorphous tape $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ in 0,5 M H₂SO₄ aqueous solution (T = 293±2 K) at different scanning rates: I - 50 mV/s; 2 - 20 mV/s; 3 - 10 mV/s.

Таблиця 3

Результати вимірювань електрохімічних параметрів аморфного сплаву Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} у водних розчинах H₂SO₄ методом електорохімічної імпедансної спектроскопії

Table 3

Electrochemical parameters of the amorphous alloy Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} in H₂SO₄ aqueous solutions obtained be electrochemical impedance spectroscopy

Концентрація H ₂ SO ₄ , M	Бік	R ₁ , Ом∙см ²	R ₂ , Ом∙см ²	$Q_{dl} \cdot 10^{-6}, \Phi \cdot cm^{-2}$	α
0,05	к	25,7	122	36,9	0,80
	3	39,9	178	32,6	0,83
0.5	К	3,73	118	40,1	0,84
0,5	3	4,42	141	35,6	0,85





Fig. 5. Scheme of the protection amorphous alloy surface from corrosion than in alloy are presented components with different oxidation ability: I -alloy's surface; 2 -protective layer.

Таблиця 4

Елементний склад аморфного сплаву, %, ат., за даними енергодисперсійного мікроаналізу

Table 4

Elemental composition of the amorphous alloy, %, at., according results of the energydispersive microanalysis

	Fe	Ni	Mo	Si	В
Шихта	78,5	1,0	0,5	6,0	14,0
Точка 1	86,0	1,0	1,2	4,8	7,0
Точка 2	65,2	0,9	1,3	5,6	27,0

Точка 1 і 2 на поверхні сплаву віддалені одна від одної на відстані 200 мкм.

Молібден має особливість [13] утворювати оксиди ще в об'ємі сплаву й активно мігрувати до поверхні, концентруючись на межі метал-розчин. Крім того, за даними енергодисперсійного аналізу (табл.4) неметалеві додатки, силіцій і, особливо бор, здатні формувати ще після затверднення розплаву окремі мікрообласті, помітно збагачені цими електронейтральними компонентами, що знижують ймовірність корозії.

Отож, аморфний електрод $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ можна рекомендувати для процесу електрокаталітичного виділення водню з окислювальних водних розчинів з pH = 2–4.

ЛІТЕРАТУРА

- 1. *Riabov A. V., Okishev K. Yu.* New metallic materials and methods of their obtaining: tutorial // Cheliabinsk: YuUrHU Publisher, 2007. P. 15 (in Russian).
- 2. *Vinnik P. H., Morozova O. N., Kopyl A. N.* Material science: tutorial // Rostov na Donu: IPO PI YuPhU Publisher, 2007. P. 162 (in Russian).
- 3. *Hlezer A. M.* Amorphous and nanocrystalline structures: similarity, differences, interconversion // Rus. Chem. J. 2002. Vol. XLVI. Is. 5. P. 57–63 (in Russian).
- 4. *Zborshik A. M.* Lectures of discipline «New materials in metallurgy» // Donetsk: HVUZ «DonNTU», 2008. 253 p (in Russian).
- Kindrachuk M. V., Labunets V. Ph., Klymova T. S., Chershyn I. H. Material science: tutorial // Kyiv: NAU, 2012. – P. 225 (in Ukrainian).
- Man'kovs'ka E., Scoropad A., Semenystyi A. Corrosion resistance of metallic amorphous alloys and metrological reliability of thermocouples based on them // Vymiriyval'na tekhnika ta metrologiia. 2010. Vol. 71. P. 98–102 (in Ukrainian).
- Makletsov V. G. Electrochemical properties of Fe-based nanostructures in acid corrosion // Bulletin of Udmurt University. Series Physics. Chemistry. 2011. Vol. 2. P. 30–42 (in Russian).
- Makletsov V. G., Kanunnikova O. M. The effect of natural ageing of quickly quenched amorphous Fe₇₅S₁₂B₁₀Nb₁Cu₂ alloys on their corrosion behavior sin acidic sulfate environment // Prot. Met. Phys. Chem. 2009. Vol. 45. Is. 3. P. 353–358 (https://doi.org/10.1134/S2070205109030125)
- Pereverzieva T. H. Modification of surface of the amorphous metallic alloys based on Ferrum. // Diss. cand. chem. sci.: 02.00.04. Ivan Franko National University of Lviv, 2016. 175 p (in Ukrainian).
- Makletsov V. G., Zabil'skii V. V., Nikonova R. M., Busygin A. V. Electrochemical behavior of steel ShKh15 in acid sulfate solutions as a function of the quenching temperature // Rus. J. Electrochem. 2001. Vol. 37. Is. 3. P. 378–381 (https://doi.org/10.1023/A:1009050019267)
- Souza C. A. C., Ribeiro D. V., Kiminami C. S. Corrosion resistance of Fe-Cr-based amorphous alloys: An overview // J. Non-Cryst. Solids. 2016. Vol. 442. P. 56–66 (https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.009)
- Botta W. J., Berger J. E., Kiminami C. S., Roche V. et al. Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys // J. Alloy. Compd. 2014. Vol. 586. P. S105-S110 (https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.130)
- 13. Aftandiliants Ye. H., Zazymko O. V., Lonat'ko K. H. Material science: tutorial // Kherson: Oldi-plus Publisher; Kyiv: Lira-K Publisher, 2013. 612 p.

РЕЗЮМЕ

Oksana HERTSYK¹, Myroslava KOVBUZ¹, Tetiana HULA¹, Nataliia PANDIAK², Nadiia SENKIV³

ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE AMORPHOUS ALLOY Fe78,5Ni1,0M00,5Si6,0B14,0 IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SULFURIC ACID WITH DIFFERENT CONCENTRATION

¹Ivan Franko Lviv National University, Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

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

³Lviv medical institute, V. Polishchuka Str., 76, 79018 Lviv, Ukrain

Electrochemical methods (potentiometry, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy) used for investigation corrosion resistance of tape amorphous metallic alloy Fe78.5Ni1.0Mo0.5Si6.0B14.0 in 0.05 and 0.5 M aqueous solutions of sulfuric acid. It was established that for both the contact and the external surfaces of the tape, the potential values are shifted to the anode side, the surface is better protected. In the more concentrated sulfuric acid potential values are more positive and the alloy's surface has higher corrosion resistance. According to the results of the investigation $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ amorphous alloy by cyclic voltammetry under conditions of forced scanning potential in the interval $(-1.5 \div 0.5)$ V with the scanning rate = 50, 20, 10 mV/s, for both the contact and the external surfaces of the tape the value of the corrosion potentials does not change significantly. It can be traced in general the increasing of corrosion resistance of the samples, which causes the displacement of the corrosion potentials to the anode side, however, the values of corrosion currents a little bit increase. Dependences the changes of corrosion potentials from the number of scan cycles, practically, do not differ, but the narrowing of the potential change limits with the speed increasing is observed. Under all conditions, the corrosion potentials move to the anodic side and the corrosion resistance of the alloy increases. An even greater passivation of the Fe78.5Ni1.0Mo0.5Si6.0B14.0 surface is observed during the contact of the sample with an aggressive medium of 0.5 M sulfuric acid. In this case the corrosion potentials is even more shifted to the anodic side and the corrosion currents are reduced in two orders. This indicates the active oxidation of the amorphous surface and the rapid formation of protective oxide layers in a solution with higher concentrations of sulfuric acid.

Keywords: amorphous metallic alloy, ferrum, corrosion resistance, sulfuric acid.

Стаття надійшла: 27.08.2018. Після доопрацювання: 20.09.2018. Прийнята до друку: 28.09.2018.

УДК 544.544.6.678.07:537.31

Володимир ДУТКА, Ельза БІЛОСОРОЧКА, Олена АКСІМЕНТЬЄВА, Галина ГАЛЕЧКО, Ярослав КОВАЛЬСЬКИЙ

ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕР–ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА ПОЛІАНІЛІНУ

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

Досліджено термомеханічні властивості полівінілового спирту (ПВС) та композитів поліаніліну (ПАНІ) з ПВС. Доведено, що збільшення вмісту ПАНІ в композиті приводить за зменшення температури склування. Вивчено електропровідність композитів на основі ПВС і ПАНІ. Зростання вмісту електропровідного компонента в композиті сприяє росту електропровідності. Досліджено залежність електропровідності композитів від температури. Знайдено ефективну енергію активації перенесення заряду.

Ключові слова: полівініловий спирт, поліанілін, термомеханічні властивості, електропровідність, композити.

Полімер-полімерні композити (ППК) на основі полівінілового спирту (ПВС) та поліаніліну (ПАНІ) характеризуються певною електропровідністю, добрими плівкоутворювальними властивостями, що дає змогу використовувати їх для формування еластичних плівок на різних поверхнях. Важливою перевагою таких ППК є простота одержання та можливість регулювання електропровідності [1–3] в пироких межах, що важливо на практиці. На властивості таких плівок можуть впливати методи формування та способи одержання ПВС і ПАНІ. Важливою властивістю ППК є їхні термомеханічні властивості, які впливають на експлуатаційні характеристики та довговічність пристроїв сформованих за їхньою участю.

Ми вивчили електропровідність і термомеханічні властивості композитів ППК, одержаних на основі ПВС і ПАНІ.

Для одержання композитів використовували ПВС молекулярною масою 40000 з залишковою кількістю ацетатних груп 3.2%. Поліанілілін одержували реакцією окиснювальної поліконденсації аніліну пероксидисульфатом амонію в кислому середовищі за методикою [4]. Полімерні композити отримували механо-хімічним способом, змішуючи дисперсні порошки ПВС і ПАНІ, за наявності невеликої кількості води. Після ультразвукової обробки протягом 15–20 хв отримані композити, з різним вмістом ПАНІ, висушували у вакуумі та подрібнювали. Термомеханічні властивості ППК вивчали методом сталого навантаження. Порошок композиційного

165

матеріалу поміщали у вимірюваний блок, який поступово нагрівався, фіксуючи температуру. На спресований ППК діяли вантажем, проводили вимірювання температури, визначаючи деформацію матеріалу. Електропровідність ППК визначали за стандартним двоконтактним методом за температури 293 К. Перед вимірюванням з досліджуваних ППК формувались таблетки. Для вивчення температурної залежності опору виміри проводили в умовах динамічної зміни температури зі швидкістю 5 К/хв. Зразок у вигляді спресованої таблетки поміщали у кварцовий циліндр між двома нікелевими дисковими контактами. Під час вимірювань зразок перебував під навантаженням 10 кг/см². Електричний опір фіксували за допомогою автоматичного імпульсного омметра-вольтметра В7-35, з діапазоном вимірювання $10-10^9$ Ом. Температуру зразка ППК вимірювали за допомогою термопари. Рівномірне нагрівання зразка забезпечувалось нагрівачем, вмонтованим у корпус приладу. Питомий опір (ρ) розраховували, враховуючи висоту та діаметр таблетки ППК. Питому об'ємну провідність (σ) визначали як величину, обернену до питомого опору.

Термомеханічні криві для ПВС і композитів – подібні. Було побудовано та досліджено термомеханічні криві композитів з різним вмістом ПАНІ в матриці полівінілового спирту. Термомеханічна крива ПВС має класичний характер (рис. 1).



Рис. 1. Термомеханічна крива полівінілового спирту. **Fig. 1.** Thermomechanical curve of polyvinyl alcohol.

На термомеханічній кривій (ТМК) зміна деформації від температури спостерігається за 75°С, яка свідчить про перехід від склоподібного стану до високоеластичного. Для промислових зразків ПВС такий перехід відбувається за 75–80 °С [5]. Для ППК з вмістом ПАНІ 5% мас. термомеханічна крива зображена на рис. 2. Залежність деформації ППК від температури має складний характер. На ТМК спостерігається два переходи – один у межах 40–65°С, інший за 75–80°С (рис. 2). Зі збільшенням вмісту ПАНІ в композиті температура першого переходу зменшується. Отримані результати свідчать про взаємодію ПАНІ з макромолекулами ПВС. Очевидно макромолекули ПАНІ чинять розпушуючий вплив на матрицю ПВС. Температура переходу для композита з вмістом ПАНІ 5% становить 52°С, а з вмістом 20% – близько 40°С. Другий перехід на ТМК для ППК в інтервалі температур 75–80°С відповідає зміні склоподібного стану до високоеластичного для ПВС не зв'язаного з електропровідним компонентом – ПАНІ.



Рис. 2. Термомеханічна крива композиту на основі ПВС з вмістом ПАНІ 5% мас. **Fig. 2.** Thermomechanical curve of composite of polyvinyl alcohol and polyaniline 5%.

Термомеханічні дослідження засвідчують те, що температура першого переходу суттєво змінюється від введення в матрицю ПВС невеликої кількості електропровідного ПАНІ. Для композитів, які містять понад 20% ПАНІ температура переходу не змінюється.

Важливою характеристикою ППК є їхня електропровідність. Результати дослідження електропровідності композитів на основі поліаніліну та полівінілового спирту наведено в таблиці. Відомо, що, вводячи в полімерну матрицю електропровідного наповнювача, залежність електропровідності σ від об'ємного вмісту φ є нелінійною [6 – 8]. Якщо малий вміст наповнювача, то величина σ близька до провідності чистого полімеру (σ_0), в цьому випадку частинки або агрегати частинок ізольовані одна від одної. Збільшення вмісту наповнювача приводить до різкого переходу з непровідності φ с (з відповідний стан на порозі перколяції $\varphi = \varphi_c$ (з відповідним значенням провідності φ сласться граничний вміст наповнювача в полімерній матриці, усі частинки стають провідними, а композиція має максимальну провідність σ_m .

Як і варто було очікувати, збільшення вмісту ПАНІ в композиті приводить до суттєвого зростання електропровідності.

З'ясовано, що питомий опір для всіх композитів з різним вмістом ПАНІ від температури описується експоненційним законом

$$\rho = \rho_o \exp(\varepsilon_{\sigma}/2kT),$$

де ε_{σ} – енергія активації перенесення заряду, ρ_o – стала.

Температурна залежність електропровідності композиту, який містить 70% поліаніліну та 30% ПВС, зображена на рис. 3. Збільшення температури приводить до росту електропровідності. За тангенсом кута нахилу була розрахована енергія активації електропровідності (ε_{σ}), яка становить 0,128 еВ. Для композита, який

містить 40% ПАНІ та 60% ПВС, залежність подібна, а числове значення ε_{σ} близьке до композита, який складається з 70% ПАНІ та 30% ПВС і становить 0,156 еВ.

Таблиця 1

Залежність опору та електропровідності полімер-полімерних композитів від вмісту ПАНІ *Table 1*

The dependence of resistance and electrical conductivity of polymer-polymer composites on the content of PANI

Вміст ПАНІ (%)	1 (мм)	R (Ом)	ρ (Ом·см)	σ (См/см ⁻¹)
2	11,1	51400	38000	2,63.10 ⁻⁵
5	7,25	16800	19000	5,26.10-5
10	8,50	18900	18200	$5,48 \cdot 10^{-5}$
20	8,90	67,8	62,5	$1,60 \cdot 10^{-2}$
40	9,50	7,75	6,69	$1,49 \cdot 10^{-1}$
70	7,10	1,17	1,35	$7,41 \cdot 10^{-1}$



Рис. 3. Залежність електропровідності композита на основі ПВС (30%) та ПАНІ (70%) від температури.

Fig. 3. Dependence of conductivity of composite on the basis of PVA (30%) and PANI (70%) on temperature.

Визначені параметри перенесення заряду свідчать, що досліджувані в праці композити на основі ПАНІ та ПВС є типовими органічними напівпровідниками [8, 9], параметри перенесення заряду залежать від будови полімерної матриці та від

167

типу легування. Енергія активації перенесення заряду, яка становить приблизно половину ширини забороненої зони напівпровідника [9], не перевищує 0,32 еВ, що свідчить про низький енергетичний бар'єр провідності для таких композитів.

Отже, композити на основі ПВС і ПАНІ володіють електропровідністю, яку можна змінювати, та добрими плівкоутворювальними властивостями. Зі зміною вмісту ПАНІ в композиті та збільшенні температури можна цілеспрямовано керувати його електропровідністю.

ЛІТЕРАТУРА

- Sarbani Adhikari, Banerji P. Polyaniline composite by in situ polymerization on a swollen PVA gel // Synthetic Metals – 2009. – Vol. 159, P. 2519 – 2524. Doi: 10.1016/j.sythmet.2009.08.050.
- Arenas M.C., Sandez G., Martinez-Alvares O., Castano V.M. Electrical and morphological properties of polyaniline polyvinyl alcohol in situ nanocomposites // Composites: Part B: – 2014. – 56. P. 857 – 861. Doi: org/10.1016/j.compositesh.2013.09.010.
- Mirmohseni A., Wallace G. Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline–polyvinyl alcohol composite // Polymer. – 2003. – P. 3523–3528. Doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00242-8.
- 4. *Stejskal J., Gilbert R.G.* Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // Pure Appl. Chem. 2002. Vol. 74, No 5. P. 857 867. Dx.doi.org/10.1351/pac200274050857.
- 5. Nikolayev A.F., Ochrimenko G.I. Water-soluble polymers. L.: Chimija 1979 -144 p. (in Russian).
- 6. Elektroactive polymeric matherials / Mamuniya Ye., Iurzenko M., Lebedev E. et all. Kyiv. 2013 402 c. (in Ukrainian).
- Foot P. J. S., Simonb R. Electrochemical polymerization and electrochromic properties of polyanilines / P. J. S. Foot // J. Phys. D: Appl.Phys. – 1988. – Vol. 22. – P. 1598–1603. Doi.org/10.1088/0022-3727/89/111598.
- Aksimentyeva O.I., Grytsiv M.Ya., Konopelnik O.I. Temperature dependence of resistance and thermal stability of doped polyaniline // Functional Materials. – 2002. – Vol. 9, N 2. – P. 251–254.
- Choi S.-J., Park S. Electrochemistry of conducting polymers. XXVI. Effect of Electrolytes and Growth Methods on Polyaniline Morphology // J. Electrochem. Soc. – 2002. – Vol. 149, N 2. – E26 – E34. doi:10.1149/1.1432675.

SUMMARY

Volodymyr DUTKA, Elza BILOSOROCHKA, Olena AKSIMENTYEVA, Halyna HALECHKO, Yaroslav KOVALSKYI

THERMOMECHANICAL PROPERTIES AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYMER-POLYMER COMPOSITES BASED ON POLYVINYL ALCOHOL AND POLYANILINE

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

The mechanic-chemical method used to produce polyvinyl alcohol (PVA) and polyaniline (PANI) composites. For synthesis, PVAs with a molecular weight of 40.010³ and a residual amount of acetate groups

of 3.2% were use. Polyaniline obtained by reaction of oxidation polycondensation of aniline with ammonium peroxydisulphate in sulfate acid medium. The thermomechanical properties of polyvinyl alcohol and composites of polyaniline from PVA been investigated. It shown that the increase in the content of PANI in the composite results in a decrease in the glass transition temperature. The conductive polymer of PANI acts on the macromolecule of PVA, which results in a decrease in the transition temperature of the glassy state - highly elastic. Electrical conductivity of composites based on PVA and PANI was study. The growth of the content of the conductive component in the composite leads to an increase in electrical conductivity. With increasing content of PANI from zero to 70% mass electric conductivity increases by four orders of magnitude. The dependence of the conductivity of composites on temperature is investigate. The energy of activation of charge transfer is find.

Keywords: polyvinyl alcohol, polyaniline, thermomechanical properties, electrical conductivity, composites.

Стаття надійшла: 25.08.2018. Після доопрацювання: 25.09.2018. Прийнята до друку: 28.09.2018. УДК 544.4 + 542.9 + 66.094.3.097

Юлія СТЕЦІВ, Михайло ЯЦИШИН, Олександр РЕШЕТНЯК

ОПТИЧНИЙ рН СЕНСОР НА ОСНОВІ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ

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

Плівки поліаніліну на поліетилентерефталатному субстраті отримано хімічним окисненням in situ 0,05 M розчину аніліну 0,08 M амоній пероксодисульфатом у водному 0,5 M розчині цитратної кислоти. Оптичні властивості поліаніліну на поліетилентерефталатному субстраті досліджено за допомогою ультрафіолетової та видимої спектроскопії. Доведено можливість використання одержаних плівок поліаніліну як матеріалів для pH сенсорів у діапазоні 2–12. Досліджено вплив часу витримування плівок поліаніліну в буферних розчинах на його оптичні властивості.

Ключові слова: поліанілін, плівки, рН, оптичні сенсори.

Вступ

Сьогодні відомо багато оптичних pH сенсорів із різними хімічними перетворювачами й оптичними принципами відклику на аналіт [1]. Завдяки багатьом перевагам, зокрема простоті виготовлення, портативності (невеликий розмір), електричній безпеці, економічності, не треба використовувати еталонний елемент, широкому динамічному діапазону визначення та стійкості до електромагнітних перешкод такі сенсори можуть бути застосовані для вимірювання pH *in vivo* [2–4].

Оптичне визначення pH грунтується на вимірюванні pH-індукованих змін оптичних властивостей відповідного матеріалу. Такими досліджуваними параметрами можуть бути поглинання, відбивання, флуоресценція, показник заломлення тощо. Матеріалами для чутливих елементів таких сенсорних пристроїв можуть слугувати електропровідні полімери, зокрема поліанілін (ПАн) і його похідні [5– 6], завдяки поєднанню їхніх електронних та оптичних властивостей. Їх можна застосовувати як хімічно чутливі матриці та як матриці для іммобілізації конкретних реагентів і ферментів [7].

Зокрема, доведена можливість використання ПАн, електрохімічно осадженого на вуглецеві нанотрубки з розчину аніліну (Ан) в 1 М H_2SO_4 як сенсорного матеріалу для оптичного визначення pH у межах 1–13 за допомогою ультрафіолетової та видимої (УФ-В) спектроскопії. Для такого сенсорного матеріалу простежувався практично лінійний оптичний відклик абсорбції від pH у межах 4–10 за довжини хвиль 585 і 850 нм [8]. Також як pH сенсори у межах 2–12 апробовано тонкі плівки ПАн: допованого 1 М HCl [9], 0,25 М H_2SO_4 [4], осаджені на внутрішні стінки полістирольних і кварцових кювет, відповідно, і синтезовані *in situ* на політетра-

фторетиленовій підкладці у середовищі 1 М НСІ [10]. Характерні УФ-В спектри поглинання залежно від рН середовища у межах 3-12 отримано для плівки ПАн (допованого 0,1 М H₃PO₄), синтезованої на скляному субстраті [11]. Нанокомпозит ПАн-пористе високо кремнеземне скло, отриманий у середовищі 2 М HCl, використано як сенсорний елемент для рН оптичного сенсора у межах рН 5-12 [12]. Для такого сенсора властивий оборотний і лінійний відклик у межах pH 7,4–9,5; відклик для зразків товщиною 0,5, 1 та 1,5 мм становив 4, 8 і більше 16 хв, відповідно. З'ясовано також, що зміна температури від 20 до 40 °C, іонна сила (0,15; 0,30 і 0,50 моль/л) та характер іонів (NaCl, KCl і NaClO₄) мають незначний вплив на динамічний діапазон рН [12]. У праці [13] плівки ПАн, електроосадженні на субстрат з оксиду фтористого олова в 1 М HCl, апробовано як матеріал для оптичного pH-сенсора в межах pH 2-8 з лінійним відкликом 97% і чутливістю ~25/рН у зеленому діапазоні УФ-В спектра. Автори [14] застосовували елетрохімічно синтезований ПАн, допований 1 М HCl, як оптичний pH-сенсор у межах pH 2–9 та виявили, що оптимальні межі визначення pH становлять 5–8, що зумовлено найбільшими змінами на УФ-В спектрах досліджуваних зразків. У праці [15] успішно апробовано наноструктурований ПАн, допований полівінілсульфоновою кислотою, нанесений на кварцеві слайди як оптичний сенсорний матеріал у лужному середовищі рН 7-12. Можливість застосування в медичній галузі плівки ПАн, допованої 1,0 М HCl і осадженої на пластинку з органічного скла – плексигласу, описано у [16]. Зокрема, з'ясовано, що нетоксичність і біосумісність плівок ПАн (pKa ~6,7) сприяє перспективності їхнього використання як оптичних сенсорів для in vivo вимірювання pH крові.

Крім використання УФ-В спектроскопії, для фіксації оптичного відклику також використовують інфрачервону з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) спектроскопію. Зокрема, оптичне силіконове волокно, покрите 100 µм плівкою ПАн, допованого З М HCl, використано як оптичний рН (3–12) сенсор у ближній інфрачервоній ділянці 1 100–1 450 нм [17]. З'ясовано, що лінійність (R^2) такого рН сенсора у ближній інфрачервоній ділянці та комерційного електрода рН-метра становить > 0,999. Автори [2] використали тонкі шари ПАн, допованого 2 М HCl, осаджені на скляні субстрати, для оптичного вимірювання рН у межах 2–12 у ближній інфрачервоній ділянці. Доведено відтворюваність і стабільність такого сенсорного матеріалу упродовж 300 год і до 500 циклів.

Сьогодні мало вивчено вплив різник чинників, зокрема часу витримування зразків у досліджуваних середовищах на оптичні характеристики плівок ПАн. Ми провели дослідження електронних спектрів плівок поліаніліну, осаджених *in situ* на ПЕТ субстрат, у буферних розчинах з різними значеннями рН у межах 1,68–12,43. Вивчили вплив часу витримування плівок ПАн на ПЕТ субстратах у різних буферних розчинах на форму електронних спектрів ПАн, що є важливим чинником для використання цих плівок для оптичних рН сенсорів.

2. Матеріали та методики дослідження

Для синтезу зразків використовували анілін (Aldrich, 99,5%), який перед використанням переганяли за пониженого тиску 4 Торр і зберігали в атмосфері аргону за ~2°С; амоній пероксодисульфат (АПС) та цитратну кислоту (ЦК) – х.ч., застосовували без перекристалізації. Поліетилентерефталатним субстратом (ПЕТ) слугувала плівка марки XEROX, товщиною ~90 мкм із розмірами 4×5 см. Буферні розчини готували зі стандарт-титрів: pH 1,68 – KH₃C₄O₈·2H₂O (0,05 M); pH 4,01 – C₄H₅O₆K (0,05 M); pH 6,86 − Na₂HPO₄ (0,025 M); pH 9,18 − Na₂B₄O₇·10H₂O (0,01 M); pH 12,43 − насичений Ca(OH)₂. Усі розчини готували на дистильованій воді.

Плівки ПАн на ПЕТ субстраті (ПАн/ПЕТ) синтезували за допомогою хімічної поліконденсації *in situ* аніліну відповідно до методики, описаної в [18–19]. Дослідження оптичних сенсорних властивостей плівок ПАн/ПЕТ залежно від pH середовища проводили за допомогою фіксації УФ-В спектрів зразків. Дослідження поглинання плівок ПАн/ПЕТ проводили, укладаючи зразки у кварцову кювету розміром ~1×1 см, заповнену відповідним буферним розчином у межах pH 2–12, реєстрували упродовж різного часу їхнього витримування електронних спектрів зразків за допомогою спектрофотометра Cadas 100. Спектри зразків записували стосовно плівки чистої ПЕТ і реєстрували в межах 300–900 нм, міжточковий інтервал становив 10 нм. Інфрачервоний з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) спектральний аналіз зразків проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 у межах 4 000–650 см⁻¹ у режимі відбивання (ATR), міжточковий інтервал становив 5 см⁻¹.

3. Результати досліджень та їхнє обговорення

3.1 УФ-В спектральні дослідження плівок ПАн/ПЕТ

Грунтуючись на зміні ступеня окиснення ПАн від pH середовища досліджено сенсорні властивості ПАн, осадженого на поверхню ПЕТ субстрату. З цією метою плівки ПАн у формі емеральдинової солі (ЕмС) поміщали в лужні буферні розчини, а плівки ПАн у формі емеральдинової основи (ЕмО) – в кислі буферні розчини, фіксували спектри поглинання зразків в ультрафіолетовій і видимій ділянках спектра. Після синтезу та в кислих розчинах плівки ПАн мали чи набували зелене забарвлення, яке змінювалось на синє у нейтральних і лужних розчинах, відповідно. Як видно з рис. 1, електронні спектри досліджуваних зразків суттєво залежать від pH середовища.

Зокрема, збільшення pH буферних розчинів від 2 до 12 призводить до зсуву максимумів поглинання (λ_{max}) плівки ПАн/ПЕТ з 830 нм (за pH 1,68) до 570 нм (за pH 12,43). Цей ефект зумовлено процесом протонування-депротонування плівки ПАн і, відповідно, пояснюється зміною співвідношення хіноїдних і катіон-радикальних фрагментів (поляронів) у ПАн [10], тобто різним ступенем протонування атомів нітрогену імміної групи в полімерному ланцюзі (схема 1).



Схема 1. Структурна формула повторюваної ланки ПАн: a – відновлена форма; δ – окиснена форма. Schema 1. Structural formula of repeating link of PAn: a – reduction form; b – oxidized form.



Рис. 1. УФ-В спектри плівки ПАн після витримування упродовж 180 хв у розчинах з різним рН: *1* – 1,68; *2* – 4,01; *3* – 6,86; *4* – 9,18; *5* – 12,43.

Fig. 1. UV-vis spectra of the PAn film after exposure for 180 min in solutions with different pH: 1 - 1,68; 2 - 4,01; 3 - 6,86; 4 - 9,18; 5 - 12,43.

Крім того, наявність на УФ-В спектрах плівки ПАн (рис. 1) трьох ізобестичних точок за ~360, 460 і 720 нм свідчить про те, що ПАн переходить з форми ЕмС до ЕмО без будь-яких проміжних станів окиснення [11]. Зміна λ_{max} на УФ-В спектрах плівки ПАн, осадженої на ПЕТ субстрат, спостерігається у всьому досліджуваному діапазоні рН, а крива залежності λ_{max} плівки ПАн від рН буферних розчинів має сигмоїдальний характер (рис. 2, *a*). Як видно з отриманих результатів (рис. 2, *a*), зміна λ_{max} у межах рН 2–4 та 9–12 відбувається поступово і незначно, а в ділянці рН 5–8 абсорбція плівок ПАн/ПЕТ суттєво залежить від рН середовища і, відповідно, λ_{max} змінюється швидко. Зокрема, депротонування ПАн відбувається за рН 6,86, про що свідчить наявність на УФ-В спектрі плівки ПАн широкої абсорбційної смуги з максимом ~670 нм (рис. 1).

Отже, наші дослідження засвідчують, що плівки ПАн, осаджені на ПЕТ підкладки, чутливі до pH середовища і їх можна використовувати як оптичний pH сенсор, контролюючи λ_{max} цього сенсорного матеріалу. Оскільки пік поглинання плівки ПАн у межах 450–900 нм широкий, то λ_{max} важко точно виміряти. Отож, моніторинг pH, який ґрунтується на зміні λ_{max} від pH, характеризується невисокою точністю [4]. Альтернативним способом може бути оптичне визначення pH з використанням плівок ПАн, яке полягає в контролі абсорбції (оптичної густини) при λ_{max} [16]. Залежність pH від інтенсивності оптичного поглинання за 600 і 830 нм зображено на рис. 2, *б*. Як видно з рис. 2, *б*, із збільшенням pH середовища від 2 до 12 інтенсивність абсорбції плівки ПАн при $\lambda = 570$ нм зростає, а при $\lambda = 830$ нм у цьому ж діапазоні pH – зменшується, що підтверджує перехід ПАн з форми ЕмС у ЕмО.



Рис. 2. Залежність λ_{\max} плівки ПАн від pH (*a*) і залежність інтенсивності оптичного поглинання плівки ПАн за 570 і 830 нм від pH (δ).

Fig. 2. The dependence of the λ_{max} of the PAn film from pH (*a*) and dependence of the optical absorption intensity of the PAn at 570 and 830 nm from pH (*b*).

3.2 ІЧ-ФП спектральні дослідження плівок ПАн/ПЕТ

Зміна pH середовища також зумовлює деякі відмінності ІЧ-ФП спектрів плівок ПАн, які одержали після витримування у відповідних буферних розчинах. Зокрема, наявність характерної та широкої смуги в межах ~3 400–1 750 см⁻¹, яка відповідає поглинанню поляронів [20], свідчить про утворення ПАн у електропровідній формі – ЕмС (рис. 3), тоді як на ІЧ-ФП спектрі ПАн у неелектропровідному стані – ЕмО, утвореному за рН 9,18, ця смуга не простежується (рис. 3).



Рис. 3. ІЧ-ФП спектри плівок ПАн/ПЕТ. Fig. 3. FT-IR spectra of PAn/PET films.

Крім того, для дедопованої плівки ПАн (рис. 3) простежується зменшення співвідношення інтенсивностей його основних характеристичних піків – валентних коливань С=С зв'язків хіноїдного та бензеноїдного циклів макромолекул ПАн [21], відповідно, а саме 0,74 для плівки ПАн у формі ЕмО та 0,9 для плівки ПАн у формі ЕмС. Також простежується зміщення характеристичного піка хіноїдного кільця до 1 593 см⁻¹ для ПАн у стані ЕмО проти 1 580 см⁻¹ для ПАн у стані ЕмС (рис. 3).

3.3 Кінетика зміни електронних спектрів плівок ПАн на ПЕТ субстратах

Щоб дослідити перехід ПАн з однієї форми в іншу за різних рН ми вивчили зміни оптичних властивостей плівок ПАн від часу їхньої експозиції у буферних розчинах. Зокрема, з'ясували, що при витримуванні синтезованих зразків у лужному середовищі з рН 12,43 процес дедопування ПАн починається достатньо швидко (рис. 4, *a*, *б*). Про це свідчить характер отриманого електронного спектра плівки ПАн (рис. 4, *a*, *крива* 2) вже після 1 хв витримування в буферному розчині, а саме наявність двох характеристичних для ЕмО піків при 330 та 600 нм [22]. Отож, збільшення часу дослідження (понад 1 хв) витримування призводить до зсуву екситонного піка з 600 нм до 570 нм (рис. 4, *a*), а також зростання оптичної густини за цієї довжини хвилі.

Повністю перехід ЕмС в ЕмО відбувається приблизно через 1,5 год, про що свідчить плато на кривих залежностей оптичних чутливостей (при 600, 830 нм) плівки ПАн від часу витримування в досліджуваному розчині (рис. 4, б).

Дедопування плівок ПАн у лужному середовищі з рН 9,18 (рис. 4, e) відбувається повільніше, ніж за рН 12,43 (рис. 4, a). Про це свідчить наявність на УФ-В спектрах ПАн (рис. 4, e) плеча з максимумом ~420 нм, яке відповідає полярон– π^* переходу [22], інтенсивність якого з часом витримування зменшується і повністю зникає після ~100 хв. Збільшення часу витримування, як і в попередньому експерименті з рН 12,43 (рис. 4, a), призводить до гіпсохромного зсуву піка з 660 до 600 нм (рис. 4, e) і зростання його оптичної густини. Аналіз отриманих результатів виявив, що повне перетворення ЕмС в ЕмО відбувається приблизно через 2 год, про що засвідчує плато на кривих залежності оптичних густин (при 600, 830 нм, відповідно) плівки ПАн від часу витримування у досліджуваному буферному розчині (рис. 4, e).

Витримування плівки ПАн у буфері з практично нейтральним середовищем (pH 6,86) також зумовлює дедопування ПАн. Свідченням цього є характер отриманого електронного спектра (puc. 4, ∂), який типовий для ПАн у формі EмO [22]. У цьому випадку також простежується синій зсув піка з 660 нм до 640 нм (puc. 4, ∂) та зростання його оптичної густини зі збільшенням часу експозиції. Аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що за досліджуваний інтервал часу відбувається неповне дедопування плівки ПАн. Оскільки інтенсивність оптичного поглинання при 600 нм плівки ПАн все ще зростає зі збільшенням часу витримування (puc. 4, e). Крім того, співвідношення інтенсивностей піків при максимумах поглинання EмC та EмO $\epsilon < 1$ (puc. 4, ∂), тоді як для плівок ПАн, витриманих у буферних розчинах з pH 9,18 та 12,43 $\epsilon > 1$ (puc. 4, a та e).

Також ми дослідили вплив на оптичні властивості плівок ПАн у формі ЕмО часу витримки у кислих буферних розчинах (рис. 5). З рис. 5, *а* видно, що внаслідок обробки плівки ПАн розчином з рН 4 відбувається процес допування, тобто зворотний перехід ЕмО у ЕмС.



Рис. 4. УФ-В спектри плівки ПАн після синтезу (1) і після витримування упродовж різного часу в розчинах з pH: 12,43 (*a*); 9,18 (*e*); 6,86 (*d*) і залежність оптичних густин плівки ПАн (*б*, *e*, *e*) при різних довжинах хвиль від часу витримування у відповідних буферних

розчинах. Час витримування, хв: 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10; 7 – 15; 8 – 20; 9 –25; 10 – 30; 11 – 45; 12 – 60; 13 – 75; 14 – 90; 15 – 105; 16 – 120; 17 – 135; 18 – 150; 19 – 165; 20 – 180; 21 – 195; 22 – 210; 23 – 240.

Fig. 4. UV-vis spectra of the PAn film after synthesis (1) and after exposure for different times in solutions with pH: 12,43 (*a*); 9,18 (*c*); 6,86 (*e*) and the dependence of the optical densities of the PAn film (*b*, *d*, *f*) at different wavelengths after exposure for different time in the corresponding buffer solutions. Time of exposure, min: 2 - 1; 3 - 3; 4 - 5; 5 - 7; 6 - 10; 7 - 15; 8 - 20; 9 - 25; 10 - 30; 11 - 45; 12 - 60; 13 - 75; 14 - 90; 15 - 105; 16 - 120; 17 - 135; 18 - 150; 19 - 165; 20 - 180; 21 - 195; 22 - 210; 23 - 240.

Це підтверджується наявністю на УФ-В спектрах (рис. 5, *a*) трьох характеристичних піків ПАн у його електропровідній формі ЕмС, а саме ~330, 420 та 830 нм [22]. З'ясовано, що у спектрах поглинання ПАн (рис. 5, *a*) простежуються зменшення інтенсивності піка при 330 нм, поява плеча при ~420 нм і, відповідно, зростання його інтенсивності, а також поступовий багатохромний зсув піка при 600 нм до 830 нм за умови збільшення часу експозиції у досліджуваному буферному розчині (рН 4). Допування плівки ПАн відбувається поступово і досягає насичення після ~2 год від початку експерименту, про що свідчить практично усталене значення оптичного поглинання за різних довжин хвиль (рис. 5, *б*).



Рис. 5. УФ-В спектри плівки ПАн після синтезу (1) і після витримування упродовж різного часу в розчинах з pH: 4,01 (*a*); 1,68 (*s*) і залежність оптичних густин плівки ПАн (*б*, *c*) при різних довжинах хвиль від часу витримування у відповідних буферних розчинах. Час витримування, хв: 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10; 7 – 15; 8 – 20; 9 – 25; 10 – 30; 11 – 45; 12 – 60; 13 – 75; 14 – 90; 15 – 105; 16 – 120; 17 – 135; 18 – 150; 19 – 165; 20 – 180; 21 – 195; 22 – 210; 23 – 240.

Fig. 5. UV-vis spectra of the PAn film after synthesis (1) and after exposure for different times in solutions with pH: 4,01 (*a*); 1,68 (*c*) and the dependence of the optical densities of the PAn/PET film (*b*, *d*) at different wavelengths after exposure for different time in the corresponding buffer solutions. Time of exposure, min: 2 - 1; 3 - 3; 4 - 5; 5 - 7; 6 - 10; 7 - 15; 8 - 20; 9 - 25; 10 - 30; 11 - 45; 12 - 60; 13 - 75; 14 - 90; 15 - 105; 16 - 120; 17 - 135; 18 - 150; 19 - 165; 20 - 180; 21 - 195; 22 - 210; 23 - 240.

Схожа тенденція для плівки ПАн простежується і в буферному розчині з pH 1,68 (рис. 5, *в*). Перетворення ПАн з форми ЕмО в ЕмС у буферному розчині з pH 1,68 (рис. 5, *г*) відбувається швидше, зокрема вже після ~50 хв, порівняно з аналогічним процесом у розчині з pH 4 (рис. 5, *б*). Однак простежується зменшення інтенсивності смуги з піком при ~830 нм (рис. 5, *в* і *г*) зі збільшенням часу витримки плівки ПАн у середовищі з pH 1,68, що очевидно пояснюється природою буфера.

Отож, при витримуванні плівок ПАн у розчинах з різним pH відбувається перехід ПАн з однієї форми в іншу (схема 2).



Схема 2. Перетворення ПАн з форми Емс в ЕмО [23]. Scheme 2. Transformation of PAn from the form of EmS to EmB [23].

Наприклад, у лужних розчинах відбувається дедопування ПАн – нейтралізація аніонів кислоти (схема 2), тобто ПАн перетворюється з форми ЕмС в ЕмО, що візуально можна спостерігати за зміною забарвлення від зеленого до синього, відповідно, а на абсорбційних спектрах простежується синє зміщення поляронної смуги (~840 нм) до 600 нм (рис. 4). За повторної обробки у кислому середовищі відбувається зворотний перехід (ЕмО в ЕмС).

Висновки

Отже, синтезовані плівки поліаніліну на поліетилентерефталатному субстраті з використанням цитратної кислоти як допанту можна використовувати як сенсорний матеріал для визначення pH. Доведено, що крива залежності λ_{max} плівки поліаніліну від pH буферних розчинів має сигмоїдальний характер, зумовлений допантом і характером процесів, які відбуваються у плівці поліаніліну, спричинених допуванням чи дедопуванням поліаніліну за заданого значення pH середовища. Вивчено кінетичні закономірності перетворення різних форм поліаніліну. З'ясовано, що трансформація емеральдинової солі поліаніліну в емеральдинову основу залежить від pH розчину і часу витримування зразків у буферних розчинах. Характер трансформації спектрів поглинання плівок поліаніліну залежно від pH середовища зумовлено структурою плівки поліаніліну, осадженої з полімеризаційного розчину за наявності цитратної кислоти. За pH 12,43 перетворення поліаніліну з ЕмС в ЕмО відбувається дуже швидко, тоді як у розчині з pH 1,68 зворотний процес дещо повільніший, що зумовлено природою йонів, які беруть у них участь.

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (№ державної реєстрації 0117U001235 держбюджетної теми ХФ56-Ф "Нанокомпозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями").

ЛІТЕРАТУРА

 Reshetnyak O., Kovalyshyn Ya. Application of polyaniline in chemosensorics: modern state // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. – 2014. – Vol. XL. – P. 70–94 (in Ukrainian).

- Grummta U.-W., Pron A., Zagorska M., Lefrant S. Polyaniline based optical pH sensor / Anal. Chim. Acta. – 1997. – Vol. 357. – P. 253–259 (https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00572-2).
- 3. *Lin J.* Recent development and applications of optical and fiber-optic pH sensors / Trends Anal. Chem. – 2000. – Vol. 19, No 9. – P. 541–552. (https://doi.org/10.1016/S0165-9936(00)00034-0)
- Ayad M. M., Salahuddin N. A., Abou-Seif A. K., Alghaysh M. O. pH sensor based on polyaniline and aniline–anthranilic acid copolymer films using quartz crystal microbalance and electronic absorption spectroscopy / Polym. Adv. Technol. – 2008. – Vol. 19. – P. 1142–1148. (https://doi.org/10.1002/pat.1106).
- Lange U., Roznyatovskaya N. V., Mirsky V. M. Conducting polymers in chemical sensors and arrays // Anal. Chim. Acta. – 2008. – Vol. 614. – P. 1–26 (https://doi.org/10.1016/ j.aca.2008.02.068).
- Tsyzh B. R., Aksimentyeva O. I., Olhova M. R., Horbenko Yu. Yu. Sensory properties of polyaniline films, obtained on the optically transparent carriers // Scientific Messenger LNUVMBT named after S.Z. Gzhytskyj. – 2016. – Vol. 18, No 2. – P. 121–125. (in Ukrainian). (https://doi.org/10.15421/nvlvet6824).
- Pringsheim E., Terpetschnig E., Swolfbeis O. Optical sensing of pH using thin films of substituted polyanilines / Anal. Chem. – 1997. – Vol. 357, Is. 3. – P. 247–252. (https://doi.org/ 10.1016/S0003-2670(97)00563-1).
- Ferrer-Anglada N., Kaempgen M., Roth S. Transparent and flexible carbon nanotube/ polypyrrole and carbon nanotube/polyaniline pH sensors / Phys. Stat. Sol. – 2006. – Vol. 243. – P. 3519–3523 (https://doi.org/10.1002/pssb.200669220).
- Pringsheim E., Zimin D., Wolfbeis O. S. Fluorescent Beads Coated with Polyaniline: A Novel Nanomaterial for Optical Sensing of pH / Adv. Mater. – 2001. – Vol. 13, No 11. – P. 819–822. https://doi.org/10.1002/1521-4095(200106)13:11<819::AID-ADMA819>3.0.CO;2-D.
- Shkirskaya S., Kolechko M., Kononenko N. Sensor properties of materials based on fluoride polymer F-4SF films modified by polyaniline / Curr. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 15. – P. 1587– 1592 (https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.09.017).
- Ayad M. M., Salahuddin N. A., Alghaysh M. O., Issa R. M. Phosphoric acid and pH sensors based on polyaniline films / Curr. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 10. – P. 235–240 (https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.05.030).
- Sotomayora P. T., Raimundo Jr. I. M., Zarbin A. J. G. et al. Construction and evaluation of an optical pH sensor based on polyaniline±porous Vycor glass nanocomposite // Sensor. Actuat. B-Chem. 2001. Vol. 71. P. 157–162 (https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00726-7).
- Mello H., Mulato M. Optochemical sensors using electrodeposited polyaniline films: Electrical bias enhancement of reflectance response // Sensor. Actuat. B-Chem. – 2015. – Vol. 213. – P. 195–201 (https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.102).
- Lindfors T., Ivaska A. pH sensitivity of polyaniline and its substituted derivatives / J. Electroanal. Chem. – 2002. – Vol. 531. – P. 43–52 (https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02) 01005-7).
- Vieira N. C. S., Fernandes E. G. R., Faceto A. D. et al. Nanostructured polyaniline thin films as pH sensing membranes in FET-based devices // Sensor. Actuat. B-Chem. – 2011. – Vol. 160. – P. 312–317 (https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.07.054).
- Jin Z., Su Y., Duan Y. An improved optical pH sensor based on polyaniline // Sensor. Actuat. B-Chem. – 2000. – Vol. 71. – P. 118–122 (https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00597-9).
- Ge Z., Brown C. W., Sun L., Yang S. C. Fiber-optic pH Sensor Based on Evanescent Wave Absorption Spectroscopy // Anal. Chem. – 1993. – Vol. 65. – P. 2335–2338 (https://doi.org/ 10.1021/ac00065a028).
- Stetsiv Yu., Demko C., Yatsyshyn M., Pandyak N. The kinetics of deposition of polyaniline on polyethylene and polyethylene terephthalate substrates-matrices // Proc. Shevchenko Sci. Soc.

Chem. Sci. - 2016. - Vol. XLIV. - P. 37-49 (in Ukrainian).

- 19. *Stetsiv Yu.* Sensor properties of polyaniline films on polyethylene terephthalate substrate // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2017. Vol. XLVIII. P. 107–113 (in Ukrainian).
- Šeděnková I., Trchová M., Blinova N. V., Stejskal J. In-situ polymerized polyaniline films. Preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515, Is. 4. – P. 1640–1646 (https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.05.038).
- Wu W., Pan D., Li Y. et al. Facile fabrication of polyaniline nanotubes using the self-assembly behavior based on the hydrogen bonding: a mechanistic study and application in highperformance electrochemical supercapacitor electrode // Electrochim. Acta. – 2015. – Vol. 152. – P. 126–134 (https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.130).
- Duboriz I., Pud A. Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material // Sensor. Actuat. B-Chem. – 2014. – Vol. 190. – P. 398–407 (https://doi.org/10.1016/ j.snb.2013.09.005).
- Trchová M., Morávková Z., Šeděnková I., Stejskal J. Spectroscopy of thin polyaniline films deposited during chemical oxidation of aniline // Chem. Pap. – 2012. – Vol. 66, Is. 5. – P. 415– 445 (https://doi.org/10.2478/s11696-012-0142-6).

SUMMARY

Yuliia STETSIV, Mykhaylo YATSYSHYN, Oleksandr RESHETNYAK

OPTICAL pH SENSOR BASED ON POLYANILINE FILMS

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

The films of polyaniline were deposited by in situ chemical oxidation of 0.05 M aniline monomer by 0.08 M ammonium persulfate in 0.5 M citric acid aqueous solution in the presence of polyethylene terephthalate films. The doping-dedoping-redoping processes of polyaniline films accompanies by change of color of its films from green to violet and to green, respectively, that confirms the formation of the different forms of polyaniline visually. In particular, the synthesized films of polyaniline were green, indicating the formation of polyaniline in the conductive form - of protoned emeraldine salt. The dedoped films of polyaniline (after exposure to alkaline solutions) were blue, which indicates the formation of polyaniline in the non-conducting form of - of emeraldine base. The optical properties of polyaniline on the polyethylene terephthalate substrate have been investigated using ultraviolet-visible and Fourier transform infrared spectroscopy. It is shown the possibility of using the obtained polyaniline films as materials for pH sensors in the wide range 2-12. In particular, the curve of the dependence of the polyaniline film the maximum wavelength (λ_{max}) on the pH of buffer solutions has a sigmoidal character, conditioned both by the dopant, and the nature of the processes occurring in the polyaniline film, caused by doping or de doping of the polyaniline at a given pH value of the medium. The influence of the time of exposure the polyaniline films in buffer solutions on its optical properties was investigated. It was established that the transformation of the emeraldine salt of polyaniline into the emeraldine base of polyaniline depends on the pH of the solution and the time of exposure the samples in buffer solutions. At pH 12.43, the transformation of a polyaniline film from emeraldine salt into emeraldine base occurs very rapidly, whereas in a solution with pH of 1.68 the reverse process is somewhat slower, due to the nature of the ions that take part in them.

Key words: polyaniline, films, pH, optical sensors.

Стаття надійшла: 27.08.2018. Після доопрацювання: 20.09.2018. Прийнята до друку: 28.09.2018.
МАТЕРІАЛИ

ГЛАДИШЕВСЬКИЙ РОМАН ЄВГЕНОВИЧ – КРИСТАЛОХІМІК ЗІ СВІТОВИМ ІМ'ЯМ (ДО 60-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)



Професор Роман Євгенович Гладишевський – вчений у галузі кристалохімії, неорганічної хімії та матеріалознавства. Народився 19 вересня 1958 року у Львові. У 1980 році закінчив з відзнакою хімічний факультет Львівського державного університету імені Івана Франка та отримав кваліфікацію "хімік. Викладач хімії". У 1980–1981 роках – інженер Науково-дослідного інституту матеріалів (м. Львів), у 1982–1988 роках – аспірант, інженер, старший науковий співробітник кафедри загальної хімії Львівського політехнічного інституту. У 1987 році у Московському державному університеті ім. М.В. Ломоносова захистив кандидатську дисертацію "Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системах РЗМ-Со-Ga, де РЗМ – метал ітрієвої підгрупи". У 1988–1990 роках – старший науковий співробітник кафедри фізики напівпровідників Львівського університету. Впродовж наступних восьми років (1990–1997) проходив наукове стажування за кордоном, працював науковим співробітником лабораторії кристалографії та кафедри фізики твердого тіла Женевського університету (Швейцарія), професором лабораторії структури матеріалів Університету Савуа (м. Ансі, Франція). В 1997 році вступив у докторантуру кафедри неорганічної хімії Львівського університету. В 2001 році у Львові захистив докторську дисертацію "Інтерметаліди та оксиди: від ідеальної до реальної кристалічної структури". У 2000–2005 роках – доцент (вчене звання доцента присвоєно в 2004 р.), професор (вчене звання професора присвоєно в 2008 р.). З 2006 року завідує кафедрою неорганічної хімії, а з 2014 року – проректор з наукової роботи Львівського національного університету імені Івана Франка.

Науково-організаційна діяльність професора Р.Є. Гладишевського спрямована на подальше зміцнення наукової школи "Кристалохімія", яку він очолює з 2006 року. Він зробив вагомий внесок у розвиток кристалохімії неорганічних сполук. Його наукові інтереси поєднують вивчення діаграм стану систем, кристалічної структури та фізичних і хімічних властивостей з метою встановлення взаємозв'язку між складом, структурою та властивостями неорганічних сполук, зокрема інтерметалідів і високотемпературних надпровідників. На сьогодні за його участю вивчено фазові рівноваги у 95 багатокомпонентних системах, синтезовано понад 650 нових неорганічних сполук і визначено їхню кристалічну структуру, відкрито 80 нових структурних типів і досліджено комплекс фізичних властивостей, у тому числі електричних, магнітних, оптичних, понад 370 сполук і матеріалів на їхній основі. Особливу увагу приділено алюмінідам, галідам, силіцидам і германідам, які містять рідкісноземельні елементи, та багатокомпонентним купратам. Основні методи дослідження грунтуються на рентгенівській дифракції.

Професор Р.С. Гладишевський:

- Здійснив класифікацію структурних типів неорганічних сполук, що грунтується на послідовності позначень правильних систем точок. Ця класифікація знайшла своє застосування при створенні бази даних ТҮРІХ ("Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry", м. Берлін, Німеччина), яка містить кристалографічні дані для структурних типів інтерметалідів і споріднених до них сполук.
- Запропонував кристалохімічний алгоритм експериментальних досліджень діаграм стану багатокомпонентних металічних систем і концепцію для розуміння їхніх особливостей і прогнозування утворення сполук з певним складом і структурою. Зокрема, визначив концентраційні області існування фаз із структурами родини типу CaCu₅ – основи постійних магнітів з особливими характеристиками.
- Розробив нові підходи для визначення валентного стану атомів в інтерметалічних сполуках, що базуються на інтерпретації експериментальних дифракційних даних. Це дозволило описати хімічний зв'язок у низці інтерметалідів, у тому числі у силіцидах і германідах рідкісноземельних металів.
- Запропонував нові схеми взаємозв'язків між структурними типами, зокрема вивів ряд гомологічних серій структур неорганічних сполук (наприклад, CrB-YAlGe). Окремі з відкритих структурних типів мають велику кількість представників (наприклад, Y₂Co₃Ga₉ – 94).
- Довів, що причини появи структурних дефектів, характерних для реальних структур, та причини існування різноманітних близькоспоріднених ідеальних структур однакові і відповідають невпорядкованому та впорядкованому розподілу локальних змін.
- Запропонував нові методи структурного аналізу з врахуванням особливостей реальних структур. Це дозволило визначити складну структуру надпровідника на основі бісмуту Ві-2212, відомого матеріалу з температурою

переходу в надпровідний стан 92 К, та інших фаз із модульованими та композитними структурами.

- Сформулював закономірності виникнення структурних модуляцій, що дозволило керувати їхніми параметрами та, відповідно, змінювати властивості матеріалів. Серед досягнень синтез надпровідника Ві,Pb-2212 без модуляції зі значно зменшеною анізотропією властивостей.
- Запропонував класифікацію надпровідних оксидів з високою критичною температурою ("Academic Press", м. Сан-Дієго, США), яка включає оригінальне виведення правил укладки атомних шарів, просторової групи структур і генеалогічного дерева родини високотемпературних надпровідників.
- Розробив нові методи синтезу надпровідної кераміки, з використанням яких, зокрема, було вперше вирощено монокристали фази Bi-2223, синтезовано нову надпровідну фазу Bi,Pb-2223F з флюором (*T_k* = 75 K).
- Створив нові матеріали на основі інтерметалідів, які запатентовано як резистори та термоелементи, а також розробив технології виготовлення одно- та багатоволоконних стрічок на основі Tl,Pb,Bi-1223 для виробництва надпровідників з високою густиною критичного струму.

Професор Р.Є. Гладишевський – співавтор серії монографій видавництв "Landolt-Börnstein" і "Walter de Gruyter" (Німеччина), присвячених систематиці кристалічних структур неорганічних сполук. Опублікував у співавторстві 22 монографії і понад 750 наукових статей та тез доповідей на конференціях, одержав 10 патентів. Керує науково-дослідними темами за рахунок коштів Державного бюджету, а також ґрантами Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD, США) та Компанії "Матеріал Фази Дані Система" (MPDS, Швейцарія), спільними дослідженнями з вченими Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (м. Київ), Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (м. Київ), Технічного університету м. Мюнхена (Німеччина), Інституту низьких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебятовського ПАН (м. Вроцлав, Польща), Університету Савуа (м. Ансі, Франція), Женевського університету (Швейцарія) в галузі кристалохімії неорганічних сполук.

Професор Р.Є. Гладишевський викладає лекційні курси "Неорганічна хімія", "Кристалохімія", "Методи визначення кристалічної будови речовини", "Прикладна кристалохімія", "Фізичні властивості неорганічних матеріалів" у ЛНУ ім. Івана Франка; викладав лекційний курс "Кристалографія" в Університеті Савуа (м. Ансі, Франція). За його участю підготовлено 27 навчально-методичних розробок, у тому числі посібники з кристалохімії українською, англійською та французькою мовами. Систематично керує магістерськими роботами.

Професор Р.Є. Гладишевський – керівник 14 кандидатських і докторських дисертацій, захищених у ЛНУ ім. Івана Франка та співкерівник 5 дисертацій, захищених за кордоном. Запрошений професор Лабораторії структури матеріалів Університету Савуа (м. Ансі, Франція, 1998, 1999, 2000, 2010) та запрошений науковець Лабораторії кристалографії та Кафедри фізики твердого тіла Женевського університету (Швейцарія, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2014, 2016). Неодноразово був запрошений на міжнародні конференції з пленарними доповідями, зокрема International Workshop on Tl and Hg Based Superconducting Materials (м. Кембридж, Англія, 1997), Annual Meeting of American

Сгузtallographic Association (м. Сент-Луїс, США, 1997), XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии (м. Київ, 2003), XLVI Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemiczhego (м. Люблін, Польща, 2003), 15, 16, 19 International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (м. Краків, Польща, 2006, м. Дрезден, Німеччина, 2008, м. Генуя, Італія, 2014, м. Відень, Австрія, 2018,), XXXV Journées d'Etude des Equilibres entre Phases (м. Ансі, Франція, 2009), XV International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (м. Шклярска Поремба, Польща, 2009), International Conference on Innovation and Development of International Education (м. Пекін, Китай, 2016), II Міжнародному Форумі "Innovation Магкеt" ("Інноваційний розвиток КНР та українсько-китайське науково-технічне співробітництво") (м. Київ, 2017). Виступив з доповіддю на Урочистому засіданні з нагоди 80-річчя від дня народження лауреата Нобелівської премії в галузі хімії Роалда Гоффмана (м. Золочів, 2017).

Головний редактор міжнародного наукового журналу "Chemistry of Metals and Alloys" (з 2008), заступник головного редактора журналу "Праці наукового товариства ім. Шевченка", Украинского химического журнала (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ), член редколегій Вісника Львівського університету (серія хімічна), журналів "Фізика і хімія твердого тіла" (Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ), "Фізико-хімічна механіка матеріалів" ("Materials Science") (Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів), "Chemistry and Chemical Technology" (Національний університет "Львівська політехніка"), "Ukrainian Journal of Physical Optics, Supplement: Scientific Horizons" (Інститут фізичної оптики, м. Львів). Голова організаційних комітетів VIII-XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (м. Львів, 2002–2016), І-VI Школи молодих науковців "Дифракційні методи визначення будови речовини" (м. Львів, 2011–2018), І-ІV Науково-методичної конференції "Сучасні тенденції навчання хімії" (м. Львів, 2015–2018), І-ІХ Всеукраїнського конкурсу юних дослідників "Кристали" імені Євгена Гладишевського (м. Львів, 2010-2018), голова локальних організаційних комітетів виїзних сесій Наукових рад з проблем "Неорганічна хімія" та "Електрохімія" НАН України "Альтернативна хімічна енергетика", "Сучасні проблеми хімії неорганічних речовин і матеріалів цвільного і подвійного призначення" (м. Львів, 2006, 2015), XVII Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, присвяченої 90-річчю заснування НАН України (м. Львів, 2008), член наукових комітетів International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application.

Професор Р.Є. Гладишевський – член бюро Наукової ради з проблеми "Неорганічна хімія" НАН України, керівник наукової секції хімії Західного наукового центру НАН України та МОН України, член Експертної ради з питань проведення експертизи дисертаційних робіт МОН України з хімічних наук, член секції за фаховим напрямом "Хімія" Наукової ради Міністерства освіти і науки України, член Комітету з Державних премій України в галузі науки і техніки, голова Комітету кристалографів України, представник України в Міжнародній спілці кристалографів та Європейській кристалографічній асоціації, дійсний член Наукового товариства імені Шевченка, віце-президент Львівської обласної Малої академії наук учнівської молоді, почесний амбасадор Львова (2017–2018). У 1981 році Р.Є. Гладишевський нагороджений Медаллю АН УРСР за найкращу студентську роботу. У 2008 році став Лауреатом державної премії України в галузі науки і техніки в складі колективу авторів, неодноразово отримував відзнаки Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD, США, 2008–2017). У 2012 році Романа Євгеновича було обрано членом-кореспондентом НАН України за спеціальністю "Кристалохімія". З 2010 року – академік Академії наук вищої освіти України, а з 2015 року – академік Академії наук вищої школи України. Співзасновник українсько-шведської Науково-консультаційної компанії "Структура-властивості".

Колеги та учні



(Світлини з архівів кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка та родини Гладишевських).



Візит лауреата Нобелівської премії в галузі хімії Роалда Гоффмана (Корнельський університет) до Львівського національного університету імені Івана Франка (2015 р.).



"Команда" бази даних ТҮРІХ (м. Женева, 1992 р.); зліва направо: Крістіна Боффі, Луїза Желато, Бернар Шабо, Марінелла Пензо, Карін Цензуаль, Роман Гладишевський, Ервін Парте, Біргітта Кунзлер.



В горах разом із Марком Далле (Університет Твенте) та Енріко Джанніні (Женевський університет) (Сілс-Марія, 2005 р.).

3 академіком НАН України Сергієм Волковим (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України) під час XVII Української конференції з неорганічної хімії (м. Львів, 2008 р.).



189



XIII Міжнародна конференція з кристалохімії інтерметалічних сполук (м. Львів, 2016 р.).



Всеукраїнський конкурс юних дослідників імені Євгена Гладишевського "Кристали: кольори та світло" (м. Львів, 2018 р.).



3 батьком, Євгеном Гладишевським (м. Львів, 2011 р.).

ВІКТОР ЗАКОРДОНСЬКИЙ (до 80-річчя від дня народження)



Член Наукового товариства імені Шевченка, доцент, старший науковий співробітник, принциповий, відповідальний, уважний і толерантний Віктор Закордонський у грудні цього року зустрічає свій ювілей.

Народився Віктор Панасович 5 грудня 1938 р. в с. Липівка Городоцького р-ну Хмельниччини у сім'ї вчителів, де панувала любов до людей, навчання та праці. У такій атмосфері він зростав і цей настрій завжди передає всім, з ким спілкується. Після успішного закінчення школи у 1956 році поступив на хімічний факультет Львівського державного університету імені Івана Франка. Ще під час навчання Віктор активно займатися науковими дослідженнями у області колоїдної хімії. У 1961 році з відзнакою закінчує хімічний факультет і розпочинає свою трудову кар'єру спочатку на посаді лаборанта, а згодом асистента кафедри фізичної та колоїдної хімії університету.

У 1964–1968 рр. Віктор Закордонський навчається в аспірантурі цієї ж кафедри і під керівництвом доцента Т.М. Полонського займається вивченням особливостей адсорбції полімерів із розбавлених розчинів на твердій поверхні. Для підвищення кваліфікації як кращий молодий науковець у 1966–67 роках був скерований на наукове стажування у Фізичний інститут університету ім. К. Маркса (м. Лейпциг, Німецька демократична республіка). Після закінчення аспірантури у 1968 року успішно захищає кандидатську дисертацію на тему "Адсорбція β-ціанетилових ефірів полівінілового спирту та полімерів β-заміщених етилметакрилатів на твердій поверхні" та продовжує свою трудову кар'єру на хімічному факультеті як

асистент, старший викладач, доцент новоствореної кафедри хімічної кібернетики та технології.

Трудова діяльність Віктора Панасовича була дуже різноманітною. З 1971 по 1974 рік він ділився своїми знаннями і досвідом, працюючи в Алжирській Народно-Демократичній Республіці завідувачем кафедри прикладної хімії, радником Департаменту нафтохімії Національного інституту газу, нафти та хімії (м. Бумердес).

Після повернення в Україну доцент Закордонський В.П. очолює кафедру природничих наук (1975–1986), а з 1982 року стає деканом підготовчого факультету для іноземних громадян Львівського університету.

У 1986 році Віктор Панасович знову повернувся на кафедру фізичної та колоїдної хімії Львівського університету, де працював доцентом цієї кафедри. Він активно включається в навчальний процес, навчально-методичну та наукову роботу кафедри, читає фундаментальні курси "Хімічна технологія та моделювання хімікотехнологічних процесів" і "Основи хімічної екології", а також ряд спецкурсів для студентів, які спеціалізуються на кафедрі фізичної та колоїдної хімії. Активну наукову роботу Віктор Панасович продовжив, працюючи на посаді старшого наукового співробітника.

Велику увагу доцент Закордонський В.П. приділяв написанню підручників та посібників: член авторського колективу посібника "Лабораторні роботи з фізичної хімії", у співавторстві з професором М.М. Солтисом ним написано навчальні посібники "Теоретичні основи процесів хімічної технології", "Практикум з хімічної технології", "Математичне моделювання в хімії і хімічній технології", які використовуються вже не один рік студентами різних вузів.

Наукові інтереси Віктора Закордонського в основному пов'язані із фізикохімічною проблематикою полімерних композиційних матеріалів та дисперсних систем. Під його керівництвом захищено три кандидатські дисертації. Він є автором понад 200 наукових праць, авторських свідоцтв та патентів.

В.П. Закордонський неодноразово обирався членом Вченої Ради та членом методичної Ради хімічного факультету, був багаторічним головою експертної комісії хімічного факультету, член Наукового Товариства імені Шевченка від часу його відновлення. Він ніколи не жалів своєї енергії і завзяття, щоб вирішувати до переможного кінця справи, за які він з охотою брався.

За вагомі наукові досягнення, педагогічну та громадську діяльність Віктор Закордонський нагороджений відзнакою МінВУЗу СРСР "За відмінні успіхи в роботі", почесними грамотами МінВузу СРСР та УРСР, грамотами та подяками Ректора університету.

Як досвідчений викладач, науковець, чуйний і добрий наставник Віктор Панасович користується заслуженим авторитетом та повагою серед студентів, співробітників і професорсько-викладацького колективу факультету та університету.

> Шановний Вікторе Панасовичу! На килимі життя, немов чарівна м'ята, Розквітла Ваша ювілейна дата, Хай квіт життя повік не одцвітає, Нехай добро до Вас щоднини прибуває.

> > Колектив кафедри фізичної та колоїдної хімії

Дарія СЕМЕНИШИН

ПЕТРО БОГДАН ІВАНОВИЧ КРИП'ЯКЕВИЧ (95 РОКІВ ВІД НАРОДЖЕННЯ)



10 лютого 1923 року народився Петро Богдан Іванович Крип'якевич, визнаний Міжнародною спілкою кристалографів одним із найкращих кристалографів світу за розробку систематики «Структурних типів інтерметалічних сполук», яка зарахована до фундаментальних наукових відкрить середини XX століття.

Його батьками були Марія Сидорович та Іван Крип'якевич, відомий історик, який пізніше став академіком НАН України.

У Петра Богдана був молодший брат Роман, який все своє життя опікувався братом, доля якого була досить трагічною через важку і невиліковну хворобу.

В родині Крип'якевичів ім'я Петро використовувалось в офіційних установах (школі, інституті, на роботі), а всі домашні називали його Богдан або Даньо.

Дитячі роки Богдан провів у Львові. Досягнувши шкільного віку, протягом 1934–1939 років навчався в Українській академічній гімназії та фізико-математич-

ному ліцеї. Атестат зрілості одержав у 1940 році, як випускник-відмінник СШ № 2. Під час війни у 1940–1941 роках був студентом 1-го курсу хімічного відділу природничого факультету Львівського університету. В 1941–1942 роках навчався та закінчив хімічний технікум. У 1942-1944 роках був студентом Львівського політехнічного інституту, а в 1944–1945 – студентом хімічного факультету Віденського політехнічного інституту. У 1945 році служив в рядах Радянської армії і був звільнений у зв'язку з навчанням в університеті. Після повернення до Львова у 1945 році поступив на 4-й курс хімічного факультету Львівського державного університету. В цей період Петро важко захворів і змушений був перервати навчання (1946–1949 роки). Поліомеліт у дорослому віці прикував Петра Івановича до ліжка. Як писав його товариш Ярослав Дашкевич «Він лежав вдома, в невеличкій темнуватій кімнаті від подвір'я, один час на перехресті між життям і смертю: хвороба перекреслила надії на будь-яке особисте життя. ... Я подивляв силу Богдана – і до життя, і до навчання, тепер знову перерваного важкою недугою. Богдан поволі, дуже поволі підіймався на ноги: на милицях, з деформованими і атрофованими руками і долонями. Від нього не було чути скарг, очі світилися ще хворобливим блиском, але жадоба до науки – до улюбленої хімії – додавала йому волі до життя». Роки 1946–1949 проминули у боротьбі за життя, у лікуванні в Одесі, Грузії, але не принесли бажаного здоров'я. Петро Іванович назавжди залишився важко хворим, але мав надзвичайну пам'ять, жадобу до життя, прекрасно знав хімію, математику, літературу, мистецтво і музику.

В 1949-1951 роках закінчує 4 та 5 курси хімічного факультету Львівського університету, а в 1951 році одержує диплом хіміка з відзнакою.

Петра Івановича залишають на роботу в університеті і зараховують на посаду старшого лаборанта кафедри неорганічної хімії (1948–1958 роки).

Виняткові всесторонні здібності, добре знання іноземних мов (польської, німецької, англійської, російської), відмінне навчання і надзвичайна працьовитість були вирішальними для його зарахування на посаду лаборанта ще до закінчення університету, а згодом інженера кафедри неорганічної хімії для виконання наукової роботи. До його обов'язків належали постійний перегляд і реферування наукових літературних джерел. Петро Іванович з роками набирався досвіду, критично осмислював прочитане, мав дані про сотні і тисячі нових сполук. Всі члени кафедри звертались до нього за консультаціями і завжди могли одержати кваліфіковану приязну допомогу.

У 1948 році вийшла з друку перша публікація П.І. Крип'якевича, а остання 236а - вже після його смерті у 1982 році.

У 1957 році Петро Іванович захищає кандидатську дисертацію на тему: «Дослідження з кристалохімії металічних сполук з високими координаційними числами», виконану під керівництвом проф. Черкашина Є.Є. В даній роботі розглянуто актуальні питання кристалохімії, поліморфізму та морфотропії інтерметалічних сполук з ікосаедричною координацією атомів.

Кристалохімія цього важливого класу неорганічних сполук, широко опрацьована у подальших працях П.І. Крип'якевича, стала предметом його докторської дисертації «Структурні типи інтерметалічних сполук», захищеній у Львові в 1972 році. Опонентами даної роботи були світила кристалохімічної науки: академік М.В. Бєлов, член-кореспондент Академії наук СРСР Г.Б. Бокій та професор Є.С. Макаров. В дисертації П.І. Крип'якевич дав детальний опис координаційних характеристик 550 відомих на цей час структурних типів інтерметалічних сполук та їх класифікацію. На основі даної дисертації було видано монографію «Структурні типи інтерметалічних сполук», що є настільною книгою багатьох кристалохіміків світу до цього часу.

П.І. Крип'якевич був науковим керівником кандидатських дисертацій 12 аспірантів і співробітників кафедри.



Петро Богдан Іванович Крип'якевич у колі колег.

Важко оцінити вклад П.І. Крип'якевича у розвиток кристалохімії інтерметалічних сполук, який у співавторстві з іншими науковцями кафедри вперше синтезував 593 інтерметалічні сполуки і встановив їх кристалічну структуру. Серед них є представники 25-ти нових, раніше невідомих структурних типів.

П.І. Крип'якевич приймав активну участь у ряді університетських, республікканських, всесоюзних і міжнародних конференцій. Був організатором і відповідальним редактором збірників тез трьох Всесоюзних наукових конференцій з кристалохімії інтерметалічних сполук, що проводились у Львові із запрошенням іноземних вчених у 1971, 1974 та 1978 роках.

Помер Петро Богдан Крип'якевич у Львові 2 грудня 1980 року після важкої недуги на 57 році життя. Похований у Львові на Личаківському цвинтарі.

У пам'яті тих, хто особисто знав П.І. Крип'якевича, спілкувався з ним, назавжди залишаться найкращі спогади про нього, як про людину, що привертала до себе увагу всебічною освіченістю, широтою поглядів, обізнаністю з українською та іноземною літературою, музикою, живописом, прекрасним знанням історії України та Львова.

У відношенні до своїх учнів та колег був винятково делікатний, чуйний, безкорисний, людяний, уважний, але вимогливий і принциповий стосовно наукових досліджень. Велику увагу звертав на достовірність результатів експерименту, на представлення цих результатів у наукових статтях, по декілька разів повертав на доопрацювання статті, дисертації, поки не було досягнуто відповідного рівня. Зауваження робив делікатно, рекомендував постійно працювати зі словником. Навчав любити і шанувати рідну мову, казав – «Кожне слово – це скарб, і ним не можна розкидатися».

Розповідь про Петра Івановича була б неповною, якщо б ми не згадали про його родину, молодшого брата Романа та його дружину Лесю, які намагалися не дати йому почуватися ізольованим від зовнішнього світу. Вони возили його містом в автомобілі, по місцях, описаних їх батьком у книжці «Історичні проходи по Львові». Коли на хімічному факультеті відбувалися захисти дисертацій або наукові конференції, то Роман Іванович привозив брата на засідання. Вони обоє до останніх днів жертовно піклувалися про Петра Івановича.

Був період у житті родини Крип'якевичів, коли їм не давали можливості працювати. Дуже шкода, що незабутній і дорогий Петро Богдан Крип'якевич не дожив до незалежної України, про яку мріяв і для блага якої плідно працював.

Дана стаття написана на основі бібліографічного довідника «Петро Богдан Іванович Крип'якевич 1923-1980» Грань: Вид. Львів-Івано-Франківськ, 2005, -124 с. / Укладачі: Є. Гладишевський, С. Пукас, Н. Лясковська, О. Романів, Ю. Луцишин.

Онуфрій БАНАХ

У ВІНОК ПОШАНИ ПРОФЕСОРА КАЗИМИРА ПАТРИЛЯКА (ДО 80-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)



Казимир Іванович Патриляк (1938–2015) – відомий український вчений у галузі каталізу та нафтохемії.

Уперше про нього я довідався від члена-кореспондента НАНУ Юрія Тарасевича, який запропонував його кандидатуру як офіційного опонента до захисту кандидатської дисертації Ірини Жибак. Професора Патриляка представив як досвідченого фахівця з проблем адсорбції.

 – До того ж він очолює відділ каталітичного синтезу в Інституті біоорганічної хемії та нафтохемії.

- А наскільки його тематика пов'язана з цеолітами? - поцікавився я.

 – Пов'язана і доволі щільно. Адже цеоліти широко застосовують у каталізі як одні з найефективніших адсорбентів. Крім того, його відділ працює над проблемою виробництва синтетичних цеолітів в Україні.

Я відразу ж зателефонував до Києва за вказаним номером. Казимир Іванович перебував на своєму робочому місці. Він охоче погодився на мою пропозицію і попросив передати йому дисертацію для ознайомлення. Ця розмова відбулася 16 вересня 2002 року, а безпосередньо ми зустрілися вже в наступному році у Львові. Про його прибуття довідалися від співробітниці Львівської політехніки кандидатки хемічних наук Оксани Барановської.

 Казимир Іванович часто буває на кафедрі хемічної технології переробки нафти та газу у нас в Політехніці. І цього разу також приїде на захист дисертації.

6 червня 2003 року ми з Іриною Жибак прибули на факультет технології органічних речовин на площі Святого Юра, де в авдиторії №339 на третьому поверсі зазвичай проводилися захисти. Вчена рада вже закінчила своє засідання, люди поступово розходилися. Оксана Євстахіївна з Казимиром Івановичем очікували в залі; він першим запримітив нас. Користуючись нагодою, я подарував йому свіжий примірник «Праць 3-го Західноукраїнського симпозіуму з адсорбції та хроматографії», який тільки-но вийшов друком. Казимир Іванович подякував, відтак ми перейшли до справи.

– Стосовно Вашої дисертації маю таку думку, що аналіз отриманих даних викладений тут доволі завужено. Дисертантка надто обмежує себе рамками адсорбції. Насправді ж ваші результати будуть дуже корисними для широкого кола наукових проблем, зокрема в цеолітному каталізі. Адже адсорбція на всяких сорбентах і на цеолітах зокрема – лише перша стадія каталітичних процесів.

 Важко не погодитися з цією думкою. Все ж хочу наголосити, що перед нами стояло конкретне завдання: вилучити з повітря основні забрудники і проаналізувати хроматографічним способом їхній склад.

– Так, очевидно, Ви маєте рацію. Ми, нафтохеміки, звикли дивитися на цеоліти як на каталізатори.

– До речі, як просувається справа з виробництвом українських цеолітів?

– Та по-різному. Ми пробували використовувати каолін із Просянівського родовища на Дніпропетровщині. За технологією *in situ* синтезували гранульовані цеоліти типів X та Y, ще й отримали технологічні регламенти на виробництво. А на їхній основі виготовляли мікросферичні каталізатори для крекінґу й алкілування вуглеводнів.

– А чи не можна було би використати для цього закарпатські цеоліти?

– Чому ні? Ми працювали із закарпатським природним морденітом і клиноптилолітом теж. Із них спільно з Інститутом Писаржевського синтезували каталізатор для ізомеризації нормального гексану. Він за активністю й селективністю не поступається аналогам на основі синтетичного морденіту.

Було видно, що Казимир Іванович – компетентний фахівець, ще й цікавий співрозмовник. Він із захопленням розповідав про різні наукові випадки, історії, курйози і зразу ж налаштував прихильно до своєї персони.

 Мушу нагадати, що я за освітою інженер-нафтохемік. По закінченні нафтового факультету Львівської політехніки поїхав до Києва інженером відділу в новостворений Інститут хемії полімерів і мономерів. У цьому відділі працюю фактично й дотепер.

Нафтовий факультет, що його в 1961 році закінчив Казимир Патриляк, згодом перевели до Івано-Франківська, об'єднавши з місцевим філіалом Львівського політехнічного інституту; таким чином у 1967 році виник Івано-Франківський інститут нафти і газу (тепер Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу). Проте кафедра хемічної технології переробки нафти та газу, на якій спеціалізувався Казимир Патриляк, залишилася у Львові. – А стосовно виробництва цеолітів в Україні – справи невтішні, – продовжував він. – Всіляких позанаукових ускладнень більше, ніж можна собі уявити. Весь час щось вимагають, вигадують. Матеріалів, устаткування не дають. Коштів, як завжди, нема. Таке враження, що тим злодіям нічого не треба.

Відділ хемії вуглеводнів нафти, куди по закінченні Політехніки потрапив Казимир Іванович, був організований у 1959 році академіком Віктором Гутирею (1910–1983) у складі Інституту хемії полімерів і мономерів АН УРСР (тепер Інститут хемії високомолекулярних сполук НАНУ). Доти Віктор Гутиря працював заступником директора з наукової роботи Азербайджанського науково-дослідного інституту нафтової промисловости в Баку і того ж 1959 року переїхав до Києва. Тут зайняв аналогічну посаду заступника директора з наукової роботи Інституту хемії полімерів і мономерів АН УРСР, організованого в минулому році на базі однієї з лабораторій Інституту органічної хемії АН УРСР. Одночасно він очолив новостворений відділ хемії вуглеводнів нафти, в якому започаткував дослідження цеолітів. Певний час цей науковий підрозділ був єдиним на теренах колишнього СРСР, де проводилися такі дослідження. Взагалі цеолітна тематика тоді стрімко набирала ваги. У 1959 році в Києві в Інституті фізичної хемії імени Л. Писаржевського професор Ізраїль Неймарк (1907–1997) уперше в СРСР здійснив синтез цеолітів. У Тбілісі академіком Георгієм Цицишвілі (1915–2012) було започатковано Грузинську цеолітну школу. У 1963 році Віктора Гутирю обрали віце-президентом Академії наук УРСР, і відділ хемії вуглеводнів нафти очолив кандидат хемічних наук Петро Галич (1923-2005), який того ж таки 1959 року переїхав з Москви з Інституту нафти АН СРСР. Десь тоді відділ вуглеводнів нафти перейменували у відділ каталітичного синтезу. У 1975 році його підпорядкували Інститутові фізикоорганічної хемії та вуглехемії АН УРСР (тепер Інститут фізико-органічної хемії та вуглехемії ім. Литвиненка НАНУ). Попри те, що цей Інститут базувався в Донецьку (у 2014-му переїхав до Києва), відділ каталітичного синтезу продовжував функціонувати в Києві. У 1989 році його долучили до складу новоствореного Інституту біоорганічної хемії та нафтохемії (ІБОНХ) АН УРСР. У 1990 році Петра Галича на посаді завідувача відділу змінив Казимир Патриляк.

Через два місяці Казимир Іванович надіслав офіційний відгук на дисертацію Ірини Жибак. Попри загалом позитивну оцінку з урахуванням ваківських вимог, він не оминув того факту, що отримані експериментальні дані були б корисними також в інших галузях: «Ніскільки не докоряючи дисертантці як висококваліфікованому фахівцеві в галузі цеолітів та адсорбції, опонент як спеціаліст із цеолітів і цеолітного каталізу змушений, тим не менше, вказати на сильну звуженість дисертанткою значущости власної роботи через обмеженість аналізу одержаних результатів рамками адсорбції, тоді як переважна більшість вміщених у дисертації експериментальних даних та закономірностей принципового характеру мають не менше значення для цеолітного і навіть гетерогенного каталізу в цілому». На підтвердження цієї думки Казимир Іванович навів проблему регенерації каталізаторів. Оскільки в процесі каталізу в порах адсорбенту утворюється кокс, який забиває пори, необхідне його очищення. Кокс випалюють, продуваючи повітря через каталізатор. Ця стадія доволі тривала, порівняно з терміном ефективної дії каталізатора: «В реакції каталізатор працює 2-4 с, а регенерується впродовж 20-30 хв». Під час продування утворюються водяна пара, чадний і вуглекислий гази, а сам каталізатор перегрівається. Необхідно було знайти надійний спосіб уникнення перегріву.

Наближався день захисту дисертації. Напередодні 15–18 вересня 2003 року в Люблині мав відбутися VII Польсько-український симпозіум із поверхневих явищ. Казимир Іванович планував поїхати до Люблина, а при нагоді відвідати родичів у Підкарпатському воєводстві.

Як мені стало відомо згодом, він походив зі Сяноцького повіту. Там у селі Нагоряни тодішнього Жешувського воєводства (тепер у складі Підкарпатського воєводства Республіки Польща) в лемківській родині Івана Михайловича Патриляка та Марії Михайлівни з дому Леньо 16 грудня 1938 року народився син Казимир. Під час Другої світової війни їхня хата була зруйнована. Притулок родині надав однофамілець Ян Патриляк. По закінченні війни Казимирові батьки розпочали нове будівництво, однак скоро почалася операція з «обміну» населенням між УРСР та Польською народною республікою. Навесні 1946 року їхню родину переселили на Тернопільщину в село Гаї Розтоцькі Зборівського району. Патриляки осіли на обійсті, яке доти займали поляки. Колишній господар був стрибком і загинув, а його родина репатріювала до Польщі. В Гаях Розтоцьких Казимир закінчив школу і 1956 року вступив до Львівської політехніки.

З Польщі Казимир Іванович мав повернутися 24 вересня. Ми з моїм співробітником Володимиром Роговиком очікували на автовокзалі. Через непередбачені складнощі на кордоні автобус запізнювався на три години. Нарешті диспетчерка оголосила, що автобус із Люблина прибув. Разом із Казимиром Івановичем приїхала його молодша дочка Люба, тоді кандидатка хемічних наук. Ми відвезли їх до готелю «Львів», де завчасно замовили номер.

Захист мав відбутися наступного дня, 25 вересня, на хемічному факультеті Університету ім. Івана Франка, що на вулиці Кирила і Мефодія. Ми вирушили за годину до початку засідання уп'ятьох – разом із нами був чоловік Ірини Жибак Мирослав, який вів машину. Однак по дорозі трапився прикрий випадок. На проспекті Шевченка нашу машину зачепив сусідній автомобіль, пошкодивши задній бампер. Почалася суперечка, з'ясування аргументів. Справа затягувалася. Хоча пошкодження було незначне, проте ми поспішали, на зайві розмови не було часу. Все ж про себе я подумав, що це погана прикмета.

Засідання спеціалізованої вченої ради мало початися, як завжди, пополудні. Казимир Іванович висловив бажання спершу нанести візит ввічливости голові спеціалізованої вченої ради, і ми попрямували на кафедру фізколоїдної хемії в кабінет завідувача професора Євгена Ковальчука (1939–2012). Потім всі разом пройшли до авдиторії №2, так званої Менделєєвської, де проводилися захисти.

Коли відповідно до формальних процедур надійшла черга промовляти опонентам, Казимир Іванович звернувся до авдиторії зі словами:

– Вважаю за велику честь виступати на такій солідній вченій раді у славному Львівському університеті. Львів – місто моєї юности, тому я із задоволенням відгукнувся на пропозицію виступити опонентом.

Після цього він перейшов до суті:

– Дослідження цеолітів є вельми актуальним, особливо враховуючи їх використання як адсорбентів для охорони довкілля, зокрема для вилучення й аналізу занечищувачів атмосфери на рівні мікроконцентрацій. Мушу сказати, що цеолітній проблематиці присвячено десятки тисяч робіт, і віднайти свою нішу доволі непросто. Онуфрієві Степановичу і його дисертантці таку нішу знайти вдалося. Маю на увазі використання цеолітів типів М, Х та Y із малими ступенями обміну катіонів для вилучення і концентрування оксидів вуглецю й азоту. Про високу достовірність отриманих експериментальних результатів свідчать належні кореляції між зміною потенціалу Гібса, що є рушійною силою адсорбції, та іншими адсорбційними характеристиками. Також вже традиційно підтверджено наявність ефекту малих заміщень. І хоча дехто ставиться до цього з підозрою, вбачаючи причину в елементарній похибці, зокрема в недостатньому відмиванні цеоліту, в мене особисто існування цього ефекту сумнівів не викликає.

Далі Казимир Іванович виклав власне формулювання серцевини, як він висловлювався, виконаної роботи:

– У дисертації наведено теоретичне узагальнення виявлених нових закономірностей адсорбції таких занечищувачів повітря як оксиди вуглецю й азоту, деякі вуглеводневі гази і пари на Ад- та Си-вмісних цеолітах Х, У та М невисоких ступенів іонного обміну як за відсутности води, так і за її наявности. Виявлено нові закономірності зміни термодинамічних параметрів адсорбції, також розроблено високоефективні сорбенти для вилучення з повітря та хроматографічного аналізу індивідуальних газів та їхніх сумішей.

Ясна річ, він не забув про важливість отриманих результатів для регенерації каталізаторів, а також торкнувся проблеми наукової стандартизації, зокрема відсутности в поданій роботі традиційних українських наукових термінів:

– Я відвертий противник державного стандарту ДСТУ 2439-94. Адже з наукового вжитку зникають питомі українські терміни, такі як вуглець, азот, водень, кисень. Замість них отримуємо латинізовані покручі – карбон, нітроген, гідроген, оксиген. На мою думку, дисертантка надто ревно дотримується приписів. Хоча, наскільки мені відомо, цей горезвісний стандарт все ж допускає вживання в наукових публікаціях усталеної української хемічної лексики.

Держстандарт ДСТУ 2439-94 був запроваджений Міністерством освіти України 31 березня 1994 року. На той час міністром був Петро Таланчук. Попри безумовну повагу цієї персони, таке нововведення, на мій погляд, було абсолютно недоцільним. Цей норматив критикували і критикують вчені-хеміки, зокрема члени Наукового товариства ім. Шевченка, які розуміють вагу національної наукової термінології, проте віз і нині там. Очевидно, що дисертантка погодилася з думкою Казимира Івановича, оскільки й сама є противником анігіляції української хемічної номенклатури. Проте, як зауважив Євген Ковальчук, існувала гіпотетична небезпека того, що недотримання стандарту стане приводом до зайвих претензій ВАКу.

У результаті таємного голосування всі члени спеціалізованої вченої ради висловилися за присудження Ірині Жибак наукового ступеня кандидата хемічних наук.

Однак диявол кристься в деталях. Через кілька місяців Ірину все-таки викликали на засідання експертної ради ВАК. Ми губилися в здогадах щодо можливих причин такого рішення. Казимир Іванович радив уважно переглянути всі критичні зауваження щодо дисертаційної роботи, наведені провідною установою – Інститутом фізичної хемії ім. Писаржевського. Проте, як з'ясувалося згодом – і це було головною претензією – підозру викликав 13-річний термін, що минув від часу завершення експериментальної роботи до подання її на захист. Також дехто з членів експертної ради заперечував існування ефекту малих заміщень, а це ж була серцевина виконаної роботи! Мені пригадалася погана прикмета в день захисту – пригода з автом. Але оскільки значної шкоди ми тоді не зазнали – отже, виснував я для себе, і цього разу мало би обійтися. I справді, все обійшлося. На засіданні експертної ради ВАК 9 лютого 2004 року Ірина відповідала блискуче на всі поставлені запитання, розвіявши зайві сумніви. Того ж дня ВАК офіційно підтвердила ухвалу спеціалізованої вченої ради Львівського університету.

Наприкінці 2004 року після подій на Майдані і перемоги Помаранчевої революції в українському суспільстві панувало загальне піднесення. Все більше патріотичної молоді було залучено до національної роботи. Ця тенденція не оминула й родини Казимира Патриляка. Його старший син Богдан реалізував видавничий проект «Українська книга й українська музика». Молодший Іван, на той час кандидат історичних наук, цього року видав свою першу монографію «Військова діяльність ОУН (Б) 1940–1942 рр.». У повітрі витали надії й сподівання на подальший розвій української справи. У новорічній вітальній листівці Казимир Іванович написав: «Може нарешті справдяться слова нашого пророка і ми дочекаємося свого Вашингтона? Бо ж упевнено було сказано: А діждемось таки колись».

У 2006 році ми з Іриною Жибак вирішили видати її дисертаційну роботу окремою книжкою. За передмовою, звісно ж, звернулися до Казимира Івановича. Через місяць він надіслав текст. У ньому, ясна річ, наголосив на важливості отриманих результатів щодо регенерації каталізаторів. Адже запропонований Іриною Жибак спосіб хроматографічного аналізу чадного і вуглекислого газів одночасно з однієї проби давав реальну можливість проконтролювати процес випалювання коксу і таким чином уникнути перегріву каталізатора. «Горіння коксу контролюють за співвідношенням СО/СО₂, а також вмістом реакційної вологи у газах згоряння. Цей контроль має першорядне значення для уникнення перегрівів, а отже, і дезактивації каталізатора. Розроблені авторами книжки адсорбенти і знайдені умови ефективного розділення СО і СО₂ можуть стати надійною основою контролю при аналізі продуктів горіння коксу не лише на цеолітах, але й на будьяких інших твердих каталізаторах».

Наукова діяльність Казимира Патриляка нерозривно пов'язана з відділом каталітичного синтезу. На підставі проведеної експериментальної роботи ним у 1969 році були захищені кандидатська («Дослідження утворення та розкладу комплексу карбамід-октан»), а в 1986 р. докторська («Сполуки включення та наукові основи інтенсифікації процесів карбамідної депарафінізації») дисертації. Коли у квітні 1986 року сталася катастрофа на Чорнобильській АЕС, із числа співробітників відділу каталітичного синтезу та деяких інших підрозділів було створено відділ фізико-технічних проблем нафтохемії. Очолити його доручили Казимирові Івановичу. Перед новоствореним науковим підрозділом стояло завдання розробити способи пилопригнічення та запобігання пилінню курних територій (ріллі, піщаних пустирів, кар'єрів, доріг та узбіч). Працювати доводилося в зоні відчуження ЧАЕС. Результатом стало закріплення понад 5 тис. га курних площ різних типів, курних узбіч сотень кілометрів шосейних доріг, усунення пиління сотень кілометрів грунтових доріг. Завдяки цьому рівень радіації повітряного басейну знизився в десятки разів. Після завершення основних робіт цей відділ у повному складі був у 1990 р. долучений до відділу каталітичного синтезу, керівником якого призначили Казимира Патриляка.



Підготовка експерименту до кандидатської дисертації.



К. Патриляк, В. Благоєв (працівники ІБОНХ). 20. IV. 1988. Зона відчуження ЧАЕС.

Окрім експериментальної, він займався і викладацькою роботою. Від 2000 року був професором Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут».

Казимир Патриляк є автором та співавтором понад 200 наукових праць, зокрема 2 монографій («Соединения включения и некоторые проблемы гетерогенных равновесий» (1987), «Алкилирование на цеолитах», видана 1991 р.), понад 20 патентів на винаходи. Серед головних його наукових здобутків – виявлення

закономірности аномальної зміни тиску насиченої пари над речовиною у масивному та кластерному станах і аналіз наслідків, що з неї випливають; відкриття явища коливальної адсорбції і його ролі як перемикального механізму певних коливальних процесів. Він підготував 10 кандидатів та одного доктора наук, понад 20 інженерів-технологів і магістрів. Був членом спеціалізованих вчених рад ІБОНХ та Інституту фізичної хемії ім. Л. Писаржевського НАНУ із захисту кандидатських і докторських дисертацій. Входив до складу редколегій журналів «Каталіз і нафтохімія», «Теоретическая и экспериментальная химия» (обидва НАНУ), «Нефтехимия» (Російська АН). Упродовж 1993–1996 рр. був членом експертної ради з хемії ВАК України.



Виступ на спеціалізованій вченій раді в Інституті фізичної хемії. 2012. Київ.

Відділ каталітичного синтезу Казимир Іванович очолював до 2012 року; відтоді ним завідує його дочка Любов Казимирівна. У 2006 році вона захистила докторську дисертацію «Гетерогенно-каталітичні карбоній-іонні перетворення вуглеводнів», ставши наймолодшим тоді в Україні доктором хемічних наук. Науковцями є обидва його сини – старший Богдан, кандидат історичних наук (2013), працює заступником генерального директора з наукової та фондової роботи Національного музею історії України, молодший Іван – доктор історичних наук (2013), декан історичного факультету, професор кафедри новітньої історії України Київського національного університету ім. Т. Шевченка.

Коли на початку 2014 року вийшла моя книга «Нас єднала ідея наукового пошуку», я надіслав її Казимирові Івановичу з дарчим підписом: «Славному галичанину та киянину, видатному вченому та професорові, главі родини українських патріотів і науковців – із вдячністю за дієву підтримку дослідників Львівської цеолітно-хроматографічної групи».

Онуфрій БАНАХ

НАША СПІВПРАЦЯ З АКАДЕМІКОМ АНДРОНІКАШВІЛІ ЯК СВІДЧЕННЯ ТРАДИЦІЙНИХ УКРАЇНСЬКО-ГРУЗИНСЬКИХ ЗВ'ЯЗКІВ



Академік Теймураз Георгійович Андронікашвілі (1928–2013) – відомий учений в галузі адсорбції та хроматографії. Тривалі роки нас поєднували спільні наукові інтереси, творча співпраця і просто дружні стосунки. Я схильний вважати це закономірним наслідком тісних контактів між Україною та Грузією, що їх витворила історія. Мої візити до Тбілісі і його до Львова сприяли постійному науковому діалогові у спільній царині цеолітно-хроматографічних досліджень.

Уперше побачити Грузію мені пощастило влітку 1961 року, ще до знайомства з Теймуразом Георгійовичем. Я повертався з наукового відрядження із Грозного і колеги-однокурсники Микола Шестак (нар. 1934 р.) і Борис Черняк (1934–2017) порадили проїхати неодмінно Воєнно-Грузинською дорогою. Рейсовим автобусом прибув до Орджонікідзе (тепер Владикавказ); звідти починається Воєнно-Грузинська дорога. Повсюди за вікном, куди сягає око, розкинулися кукурудзяні поля, плантації соняшника й буряка. В долинах туляться гірські села, над ними видніються дзоти часів Другої світової війни. Однак рельєф швидко змінюється, дорога піднімається вгору. Моє місце було ззаду за водієм-грузином. Помітивши загальне пожвавлення, викликане зміною ландшафту, він оголосив, що буде нашим екскурсоводом і з цього моменту пояснював усе якнайдетальніше. Треба віддати належне, він був добре обізнаний із предметом своїх розвідок. Позатим шлях ставав вужчим, звивистішим, все небезпечнішим. Якщо глянути вперед на зміїсту стрічку, висічену поміж прямовисних скель – дорога скидається на гзимс, або ж примарок, вимуруваний на старовинних українських печах-бовдурах, котрі ще збереглись подекуди у старих глиняних хатах. Глянеш навпроти вниз – прірва.

Зліва у вікні виринув гігантський багатотисячотонний мегаліт.

– За своїми розмірами він посідає друге місце в світі, – підказав водій.

Потім вималювався дивовижний утвір, прорубаний у скелях, ніби кільце.

– А це Перстень цариці Тамар.

За якийсь час почався «смертний поворот» – вузька, надзвичайно звивиста ділянка, де часто трапляються автокатастрофи. Двом машинам тут не розминутись. Ще один подібний відрізок називається «Пронеси, Господи». Тільки стережись! Зате, коли підводиш очі – на тлі яскравого блакитного неба здіймаються блискучі вершини, повиті серпанком, від чого вони здаються сріблястими. Розкішне видовище! Водій зупинив автобус, аби можна було помилуватися течією ріки Терек. Ми стали на краю урвища – тут прямовисна скеля нагадувала стіну висотного будинку. Сувора, дика краса. Стає моторошно і перехоплює подих. Це Дар'яльська ущелина.

За чотири години в'їхали в селище Казбегі (тепер Степанцмінда). Поміж двох гірських хребтів там прокладений висячий міст. Увагу привернули стародавні руїни.

– Це монастир часів цариці Тамар. Сюди приходять вклонитися релігійним святиням. Віруючі аж із Краснодара, Армавіра, Ростова-на-Дону, Баку.

Проминувши Казбегі, водій вказав на сторожову вежу, зведену приблизно в той самий час.

Тепер не можу пригадати, звідки в мене виникла симпатія до Грузії. Можливо, тому, що з дитинства подобалася поема Шоти Руставелі «Витязь у тигровій шкурі», обов'язкова в тих часах у шкільній програмі. Написана на зламі XII–XIII століть в епоху правління Тамар Великої, вона втілювала Золотий вік Грузії:

Про Тамар тепер співаймо, лиймо ключ кривавих сліз;

Я колись виборні оди їй на славу вже приніс, -

Гішер плес я взяв чорнилом, а комиш калямом стис,

В серце тих, що спів мій чують, пісня влучить наче спис.

Поет оспівує лицарську доблесть, вірність присязі, дружбі й коханню. Та над Грузією вже насувалися хмари – із заходу чигали турки-сельджуки, з півдня – перси, далеко на сході збирали сили монголи, спраглі дійти до останнього моря. Необхідно було шукати союзників, дружніх правителів. Здається, тут ідеться саме про це:

Мусить друг заради друга знести горе, злиднів лють,

Серцеві віддати серце, бо любов їм креслить путь.

Також я любив географію. Грузія асоціювалася із засніженими вершинами, увінчаними недоступними замками. Серед скель і фортечних веж там живуть орли і кавказькі барси.

Нарешті в'їхали у Тбілісі. Пригадую незабутнє враження від пам'ятника Матері Грузії, що височить над містом на правому березі Кури. В лівій руці в неї чаша з вином – для тих, хто приходить як друг, а права стискає меча на пострах ворогам. Ці ж мотиви присутні на зображеннях героїв поеми Шоти Руставелі, висічених на барельєфах пам'ятника великому поету на однойменному проспекті. Вдалині понад дахами видніється священна для грузинів гора Мтацмінда. Масивні куполи, монументальні склепіння, розкидані то тут, то там, нагадали архітектуру вірменського собору Сурб Аствацацін у Львові.

На українську мову «Витязя в тигровій шкурі» у 1930-их роках, коли відзначали 750-річчя поеми, переклав талановитий поет Микола Бажан (1904–1983). Цим традиційні українсько-грузинські зв'язки піднесено на ще вищий рівень.

Безпосередньому знайомству з Теймуразом Андронікашвілі передувало ознайомлення з його науковими публікаціями. Скрізь в наукових виданнях вони були представлені спільно з академіком Георгієм Цицишвілі (1915–2012).

У червні 1969 року в Ленінградському (нині Санкт-Петербурзькому) технологічному інституті проходила 3-тя Всесоюзна нарада з адсорбентів. Я прибув туди з наміром нав'язати контакти з авторитетними вченими і знайти наукового керівника для своєї дисертаційної роботи. Серед доповідачів числився академік Георгій Цицишвілі. У перерві після його виступу я підійшов зі своєю пропозицією. Шановний метр вислухав мене і порекомендував спочатку поговорити з Теймуразом Андронікашвілі:

– Якщо він погодиться – я заперечувати не буду.

Теймураз Адронікашвілі – високий худорлявий брюнет стояв поруч. Розмова тривала невимушена, він здивувався, що я уявляв собі обох значно старшими, аніж насправді. З'ясувалося, що Теймуразові Георгійовичу відомі деякі мої публікації, він попросив переслати відтиски йому до Тбілісі. Під кінець академік Цицишвілі запропонував приїхати в Грузію ознайомитися з їхніми методами цеолітних досліджень.

– Приїжджайте до нас в Інститут. Якщо сподобається – будемо працювати разом.

Така нагода трапилася наступного року. На другий навчальний семестр були заплановані курси підвищення кваліфікації викладачів вузів на базі Київського університету імени Тараса Шевченка. Необхідно було отримати дозвіл проходити їх у Тбілісі, за цим звертатися до декана факультету підвищення кваліфікації при Тбіліському університеті Олександра Ішхнелі. Теймураз Георгійович обіцяв посприяти. Сказано – зроблено. На початку березня 1970 року на мою адресу надійшла телеграма: «Ішхнелі згоден. Решту питань треба вирішувати на місці».

11 березня 1970 року я прилетів до Тбілісі. Як не дивно, в цей день випав сніг – для Грузії в таку пору явище вкрай рідкісне. Не гаючи часу, подався до Тбіліського університету, аби чимшвидше залагодити всі необхідні формальності. Головною метою був Інститут фізичної та органічної хемії (ІФОХ) імени П. Мелікішвілі, точніше лабораторія фізичної хемії, в якій працював Теймураз Андронікашвілі. Тут я проводив весь вільний від теоретичних занять час. Безпосередньо лабораторію очолював академік Цицишвілі, директор ІФОХ. В її складі функціонувала спеціальна група з дослідження цеолітів методом газової хроматографії під керівництвом Теймураза Андронікашвілі; через те в лабораторії його іменували «шефом». Теймураз Георгійович ознайомив мене з апаратурою і методиками досліджень цеолітів, заодно порадив поспішати з дисертацією, аби не випередили конкуренти. Ми узгодили план робіт на чотири місяці. Теймураз Георгійович виділив мені окрему кімнату і доручив своєму вихованцю кандидату хімічних наук Шоті Сабелашвілі (нар. 1934 р.) навчити тонкощам роботи з газовим хроматографом. Моїм завданням було приготувати модифікації синтетичного цеоліту типу X з різним вмістом катіонів барію і дослідити хроматографічним методом розділення на них газових сумішей при різних температурах. Академік Цицишвілі здійснював загальне керівництво.

Теймураз Георгійович часто навідувався в мою робочу кімнату. Чи не з першого дня він заговорив про необхідність організувати власну лабораторію. На той час я працював у Луцьку на загальнотехнічному факультеті, підпорядкованому Київському автомобільно-дорожньому інституту; подібна ідея видалася малоймовірною, і я промовчав.

Окрім наукових, ми торкалися найрізноманітніших тем. Взагалі Теймураз Георгійович любив поговорити. Про те, що його батьки, як і батьки дружини, як інтелігенти старої формації зазнали репресій в епоху сталінізму. Або на предмет усталеного в Радянському Союзі уявлення про грузинів як про безбідних торгівців апельсинами на базарі:

 Все, чого я досяг на сьогодні, мені далося наполегливою працею. А красти не вмію і не можу.

Найбільше розповідав про свою родину:

 На навчання дітей ми з дружиною витрачаємо 80% загального заробітку.
Необхідно насамперед дати знання іноземних мов. Без цього людина мало чого вартує.

Він повідомив, що в Кахетії має будинок і невелику земельну ділянку. Влітку родина відпочиває там. Дружина надає селянам безкоштовні медичні консультації, приймаючи по 70–80 осіб за сезон. В інший період будинок пустує і за ним доглядає своячка. А на даний час вони із дружиною зайняті підготовкою докторських дисертацій.

Робота хроматографа вимагала тривалих технологічних пауз, пов'язаних із необхідністю відновлення температурного режиму і охолодження апарату. Цей час я використовував для вивчення грузинської мови. Підручник у мене вже був, його мені ще раніше надіслав до Львова Теймураз Георгійович. А з грузинським алфавітом я познайомився завдяки Українській Радянській Енциклопедії, виданій у 1959–1965 роках під керівництвом того ж Миколи Бажана.

З того часу запам'ятався курйозний випадок. За пару тижнів, працюючи в лабораторії, я вже міг розуміти сенс розмов і більш-менш стерпно відповісти погрузинськи, хоча і з виразним акцентом. Якось в лабораторію заходить незнайомець середніх років і питає Шоту Сабелашвілі. Я відповідаю: «Шота саклші цавіда», що означало «Шота пішов додому». Той продовжував розпитувати, і я змушений був перейти на російську. Тоді він накинувся на мене:

Так ти вже забув рідну мову, га? Не хочеш зі мною говорити по-грузинськи?
Моїм запевненням, що я не грузин, він не вірив.

Про цей інцидент любив згадувати Теймураз Георгійович. Як і про те, що на прохідній Інституту йому доповідали: «До вас приходить українець, який реєструється в журналі грузинськими літерами».

Всі вони дуже здивовані, що ви навчилися писати по-нашому.

Черговий міліціонер на прохідній теж не вірив, що я не грузин.

Взагалі-то, жодних вахтерів в університеті або в гуртожитку, де я зупинився, пригадати не можу. Гуртожиток містився в студентському містечку на проспекті Іллі Чавчавадзе на західній околиці грузинської столиці. Близько двадцяти двочотириповерхових будинків, побудованих у 1960-ті, приблизно по 40 кімнат кожен. Цікаво, що в епоху тотального дефіциту я у Тбілісі не спостерігав надто великих черг у магазинах, їдальнях чи майстернях. Не бачив і тисняви в громадському транспорті й метрі.

На жаль, мої дослідницькі результати виявилися негативними – цеоліти втрачали стабільність і частково розкладалися при нагріванні по мірі зростання в них вмісту барію. Я був засмучений. Але Теймураз Георгійович навпаки, виглядав задоволений.

Рівно через місяць, 11 квітня він запросив мене до себе додому. Квартира Андронікашвілі містилася в центрі Тбілісі на вулиці Пурцеладзе, 8. Старий будинок російської імперської архітектури, другий поверх. За грузинським звичаєм, квартира не мала номера.

– Листоноша й так знає, де я живу, – відповідав Теймураз Георгійович.

Він познайомив мене з дружиною Нателою (1937-2009). Вона була за походженням імеретинка, кандидат медичних наук, добре володіла англійською та німецькою мовами. Діти – 6-річний Гогі та 5-річна Іріне, хоча й не розуміли поросійськи, зате дуже втішилися, побачивши гуцульські іграшки, привезені зі Львова. З ними я спілкувався німецькою. Разом із родиною проживала мати Теймураза Георгійовича Марія Костянтинівна. Вона розповідала, що виховувалася в царські часи у тбіліському закладі Святої Ніно – щось на кшталт пансіону шляхетних дівчат. Російською мовою володіла вільно, а грузинської, як зазначив Теймураз Георгійович, її навчили вже онуки. В цей вечір мені довелося познайомитися і з традиційним грузинським застіллям. Загальновідомо, що грузини – надзвичайні умільці у справі проголошення тостів. Тамадою є господар будинку. Перший тост промовляється за здоров'я гостя, другий – за господиню будинку, потім за матір, дітей та всіх інших. Далі – за здоров'я гостя, за його дітей, Грузію, Україну, дружбу і т.д. Окрім звичних чарок, пропонується ріг з вином за умови випити до дна, як і перший тост – але тільки на початку, а потім, як заманеться, можна лише пригублювати.

Також вдалося довідатися більше про родину Теймураза Георгійовича.

Корені його родоводу сягають сивої давнини, часів візантійського кесаря Андроніка I Комніна (1118–1185). Мати Андроніка була дочкою грузинського царя Давида IV Будівника (1073–1125). Внаслідок перевороту Андронік був убитий в Константинополі, а його діти втекли до Грузії під крило цариці Тамар Великої (1166–1213). Вони осіли в Кахетії, де отримали земельні володіння і князівський титул. Один з онуків кесаря, теж на ім'я Андронік, започаткував династію Андронікашвілі (по-грузинськи – «син Андроніка»). Надалі імена представників цього роду раз по раз виринають на сторінках грузинської історії. Князівна Кетеван Андронікашвілі (1753–1782) була невісткою грузинського царя Іраклія II Багратіона (1720–1798), котрий визнав себе васалом російського царя. Після приєднання Грузії до Російської імперії багато представників цього роду зробили військову й дипломатичну кар'єру у Петербурзі; відтак їхнє прізвище русифікується – Андронікови. З них вийшло 10 генералів, зокрема генерал від кавалерії Іван Малхазович Андроніков (1798–1868), який у 1849–1855 роках служив військовим і цивільним губернатором Тифліської губернії. Останнього з Андроніковихгенералів Олександра розстріляли більшовики у 1924 році. Після цього жоден з нащадків більше в армії не служив. З новітнього періоду відомий Костянтин Єсейович Андроніков (1916–1997), який проживав у Парижі і перебував на дипломатичній службі у президентів Шарля де Голля і Жоржа Помпіду. Ті, що лишилися жити в Грузії, зберегли автентичне прізвище Андронікашвілі.



Родовий герб князів Андронікових.

Батько Теймураза Георгій Йосифович Андронікашвілі навчався в кайзерівській Німеччині, закінчивши у 1912 році Вищий технічний інститут у Карлсруе, працював інженером. Сам Теймураз народився у Тбілісі, де закінчив зі золотою медаллю 9-ту хлопчачу середню школу і 1947 року вступив на хеміко-технологічний факультет Грузинського політехнічного інституту. По закінченні з відзнакою інституту вступив у 1953 році до аспірантури Інституту хемії ім. П. Мелікішвілі АН Грузії (тепер ІФОХ), але скоро був відряджений до Московського інституту нафти АН СРСР; там під керівництвом професора Василя Соколова захистив у 1957 році кандидатську дисертацію, в якій уперше в практиці газоадсорбційної хроматографії використано природні цеоліти натроліт і десмін як адсорбенти для розділення вуглеводнів. У Москві Теймураз Андронікашвілі подружився з львів'янином, згодом професором Львівської політехніки Леонідом Квітковським (нар. 1929 р.). Повернувшись до Тбілісі, почав працювати в ІФОХ над дослідженням цеолітів під керівництвом Георгія Цицишвілі.

Поступово термін мого навчання добігав кінця. Я готувався доповідати про результати своєї роботи, хоча і з важким серцем.

Як виявилося, вони були цілком очікувані, оскільки підтвердився вже відомий факт несприятливого впливу порівняно великих катіонів барію на кристалічну структуру цеолітів.

 Молодець, так і є, – підсумував академік Цицишвилі. – Треба було тільки експериментально це довести. А заодно нам переконатися у Ваших якостях експериментатора.

Тобто це був ще й тест на дослідницьку сумлінність.

Після такого бойового хрещення я почувався готовим працювати самостійно. Теймураз Георгійович, щойно повернувшись із Москви, переглянув мій звіт про проведену роботу:

– Ну от і все. Пора Вам створювати власну науково-експериментальну базу і налагоджувати з нами спільні дослідження.

Ми обговорили план експериментальних робіт і тему дисертації. Мені належало зайнятися модифікуванням цеоліту Y катіонами лужних металів і дослідити отримані зразки газохроматографічним методом. Науковими керівниками кандидатської дисертації погодилися бути Георгій Цицишвілі і Теймураз Андронікашвілі. Залишалося придбати відповідне обладнання – матеріали, набори стислих газів, цеолітів і, найголовніше, сучасний газовий хроматограф. В ту пору все це «діставали». Необхідні були зв'язки – у Москві, Горькому (тепер Нижній Новгород), Дзержинську Горьковської області, але Теймураз Георгійович обіцяв посприяти.

Своє перебування в Грузії я бажав завершити поїздкою в Сурамі, де розташований музей Лесі Українки. Загальновідома роль великої поетеси у зміцненні приязних стосунків поміж українським і грузинським народами. А закладено фундамент вікової дружби видатним грузинським поетом Давидом Гурамішвілі. Тривалий час він проживав в українському Миргороді в Гетьманщині – тодішній українській автономії в складі Російської імперії. Там написав поетичну книгу «Давитіані» – твір усього свого життя; по-українськи її переклав усе той же Микола Бажан.

Невелике курортне містечко Сурамі розташоване за сотню кілометрів від грузинської столиці. Добиратися треба через Горі – батьківщину радянського диктатора Йосипа Сталіна. На під'їзді місцевість поступово втрачає гористий характер, від того нагадуючи пейзажі наших Карпат. У Грузії велика поетеса прожила десять років, тут написала знамениту «Лісову пісню». Свої останні дні вона провела в Сурамі.

– Якщо б я не була українкою, – повторювала Леся, – то воліла би бути грузинкою.

Завдяки допомозі Теймураза Андронікашвілі, мені вдалося без особливих труднощів укомплектувати в Луцьку хроматографічну лабораторію і в листопаді 1971 року розпочати роботу.

Наступного разу я прибув до Тбілісі в січні 1973 року. Треба було показати отримані результати Теймуразу Георгійовичу і отримати подальші інструкції. По прибутті застав типову для того часу картину – в холі готелю «Іверія» висіла табличка: «Местов НЕТ», у готелі «Сакартвело» половина приміщень взагалі перебувала в стані ремонту. У студентському містечку також повідомили, що допомогти не можуть, оскільки очікується якась перевірка. Позатим насувався вечір, ми мали зустрітися у Теймураза Георгійовича вдома. Довідавшись про мої поневіряння, він запропонував зупинитися в нього – за той час йому вдалося

придбати дві додаткові кімнати за рахунок спорожнілої сусідської квартири. Але приміщення потребували ремонту, були завалені всілякими речами, книгами. Я вирішив не турбувати Теймураза Георгійовича, оскільки ще залишався запасний варіант у готелі «Аджарія» – тамтешній адміністратор натякнув, що вночі, можливо, щось появиться.

Довгий зимовий вечір у теплій затишній обстановці за чаєм ми обговорювали наукові справи. Теймураз Георгійович минулого року захистив докторську дисертацію. Я за той час встиг модифікувати цеоліти У катіонами літію, натрію, калію, заліза й цезію і детально дослідити властивості кожного. Переглядаючи привезені графіки і таблиці, Теймураз Георгійович вигукнув:

– Це ж пекельна праця!

Я вказав на незрозумілий ефект, що його спостерігав на цеоліті NaY, в якому кожен десятий катіон натрію був заміщений калієм. Під час хроматографічного затримання на ньому кисню, метану і особливо етану спостерігалося несподіване підвищення хроматографічних і термодинамічних параметрів. Для інших компонентів газових сумішей і коли використовувалися зразки з іншим вмістом калію, цього не спостерігалось. У докторській дисертації Теймураза Андронікашвілі також непрямим чином згадувався схожий ефект, хоча й менш виразний – на цеолітних зразках KNaX, в яких 48% катіонів натрію було заміщено калієм. Поки що це явище не отримало чіткого пояснення.

Незважаючи на позитивну оцінку моїх результатів і дещо несподівано для мене Теймураз Георгійович наполіг на необхідності додатково модифікувати цеоліти ще й сріблом і дослідити їхні властивості:

 – У нас в Інституті зі срібловмісними цеолітами Х працював Шота Сабелашвілі і отримав оригінальні дані. Я переконаний, що Ваші результати будуть не менш цікаві.

Таким чином, мені належало знов зануритися в дослідницький котел. Та саме срібловмісні цеоліти Y у результаті виявилися родзинкою моєї подальшої наукової роботи.

Потім ми перейшли на загальні теми. В Україні нещодавно відбулись арешти в середовищі творчої інтелігенції. Грузини висловлювали нам свою солідарність. Вражала їхня палка і безсумнівна симпатія до України.

 Україна це великий материк, який обов'язково прокинеться і покаже світу свою могутність, – сказав тоді Теймураз Георгійович.

Восени 1973 року він уперше побував у Львові. Напередодні повідомив телеграмою, що очолює радянську делегацію на міжнародний симпозіум у Братиславі, і що 23 вересня потяг «Москва–Прага» прибуває на львівський перон.

У листопаді 1973-го у Тбілісі відбулася Перша Закавказька конференція з адсорбції та хроматографії, організована академіком Георгієм Цицишвілі. Теймураз Георгійович був його заступником в оргкомітеті. Мені доручили виступити зі спільною доповіддю, попередньо заслухавши і надавши відповідні вказівки.

Коли наприкінці роботи секції «Газова хроматографія» почалося обговорення доповідей, слово взяв кандидат хемічних наук Нодар Сихарулідзе. Цей час був відведений також і для додаткових повідомлень. Нодар Сіхарулідзе поінформував про виявлену ним незвичайну адсорбційну здатність деяких цеолітів із малим вмістом обмінних катіонів, назвавши її ефектом малих заміщень. Я не втримався від дискусії з цього питання. Адже аналогічне явище ми з Теймуразом Георгійовичем обговорювали в січні! Згодом у 2010 році мною була надрукована стаття «Ефект малих заміщень катіонів Na⁺ на K⁺ в цеолітах типу Y» у київському «Журналі хроматографічного товариства».

У той час я відвідував лекції з газової хроматографії, які Теймураз Георгійович читав на факультеті підвищення кваліфікації при Тбіліському університеті. Серед слухачів були не тільки грузини, тому він був змушений викладати матеріал поросійськи, але при цьому кожен абзац дублював грузинською мовою. Це означало щось більше, аніж звичну самоповагу грузина – таким способом Теймураз Георгійович намагався привернути увагу до грузинської культури. Мені ж його методика допомогла глибше торкнутися скарбниці грузинської мови.

У цей час побутували значні труднощі з публікацією наукових матеріалів.

 Що ж, будем шукати контактів із польськими хроматографістами, – виснував Теймураз Георгійович. – Нещодавно мене просили вислати до Польщі відбитки наших опублікованих робіт.

Наступного 1974 року за матеріалами нашої доповіді на Першій Закавказької конференції з адсорбції та хроматографії було надруковано в журналі «Сообщения АН ГССР» статтю «Вплив величин проби на характер розподілу вуглеводнів на цеолітах» (російською мовою). Це була наша перша з Георгієм Цицишвілі й Теймуразом Андронікашвілі спільна публікація.

Вдруге Теймураз Георгійович прибув до Львова як офіційний опонент на захист докторської дисертації Леоніда Квітковського. Захист відбувся 21 жовтня 1975 року у Львівському політехнічному інституті. Цього разу Теймураз Георгійович прилетів разом із дружиною Нателою. Кілька разів вони гостювали у нас вдома. Запам'яталася чудова гра Натели на фортепіано, особливо вальс «До дієз мінор номер сім» Фредеріка Шопена. Кілька днів було присвячено ознайомленню з архітектурою галицької столиці.

В одному з музеїв експонувалася художня виставка. Теймураз Георгійович нахилився над картиною кисті польського майстра, вдивляючись у нерозбірливий підпис:

– Тепер ми знаємо, хто потрапить до пекла після Страшного Суду, – нарешті випростався він. – Це неодмінно будуть розбійники, злодії і, як тут написано, «жидзє».

На той час у Тбілісі на базі хроматографічної групи, що функціонувала під його керівництвом, була створена окрема лабораторія хроматографії; її очолив Теймураз Георгійович. Практично одночасно почала працювати Львівська цеолітнохроматографічна група на базі Львівського медичного інституту, куди я перевів свою хроматографічну лабораторію. Офіційним народженням Львівської цеолітнохроматографічної групи можна вважати мою доповідь на Міжнародному симпозіумі з хроматографії в Самарканді у вересні 1976 року, в якій було представлено наше спільне з Теймуразом Георгійовичем дослідження срібловмісних цеолітів, зокрема їхню виняткову вибірковість щодо вилучення чадного газу з повітря.

Наступного року відбувся захист моєї кандидатської дисертації у Тбіліському університеті. Дата 23 травня дивним чином збіглася з днем народження Теймураза Георгійовича. Наслідуючи його метод спілкування з аудиторією, я на початку свого виступу звернувся до присутніх грузинською мовою.

У 1979 році в ІФОХ відзначали 50-річчя інституту. Його засновником був видатний український вчений Лев Писаржевський (1874–1938). З біографії Писаржевського відомо, що після закінчення Одеського університету він працював тут під керівництвом професора Петре Мелікішвілі (1850–1927), який також був вихованцем цього університету. Вони проводили спільні дослідження пероксидних сполук. У 1913 році професор Писаржевський переїхав до Катеринослава (тепер місто Дніпро), де почав викладати в Гірничому інституті (тепер Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»). Тут на базі кафедри електронної хімії він у листопаді 1927-го заснував Український інститут фізичної хемії і став його першим керівником. Згодом інститут перевели до Києва; від 1938 року він носить ім'я академіка Писаржевського. За цей час професор Мелікішвілі очолив заснований у 1918 році Тбіліський університет; в ньому викладав аж до своєї смерті в 1927 році. Наступного року академік Писаржевський прибуває до Тбілісі і починає викладати у щойно створеному Грузинському політехнічному інституті (тепер Грузинський технічний університет). Восени 1929 року він організував і очолив Інститут хімії (тепер ІФОХ), якому запропонував присвоїти ім'я Петре Мелікішвілі. У Політехнічному інституті викладав до 1934 року, а наступного року очолив Грузинський філіял Академії наук СРСР.

У 1979 році Теймураз Георгійович, нещодавно обраний членом-кореспондентом АН ГРСР і призначений заступником директора ІФОХ з наукової роботи, повідомив про новий хроматографічний напрямок, який почали розробляти в його лабораторії. Досі вони використовували рідкі нерухомі фази – тепер почали застосовувати цеолітний порошок, який наносили на твердий нейтральний носій (метод тонкошарової хроматографії). Над цією тематикою працювала наукова співробітниця ІФОХ Люба Епрікашвілі, захистивши кандидатську, а згодом і докторську дисертацію. Також і Львівська цеолітно-хроматографічна група розширила діапазон дослідницьких робіт: від 1981 року ми почали вивчати цеоліти в умовах різного насичення їх вологою. Цей підхід запропонував наш московський колега професор Віктор Берьозкін (нар. 1931 р.).

Теймураз Георгійович залишався ідейним надхненником Львівської цеолітнохроматографічної групи. Він був науковим керівником кандидатської дисертації Людмили Стрільчук, представляв провідну організацію (ІФОХ) під час захисту кандидатських дисертацій Романа Баранського (1938–2010) та Ірини Голос, надсилав офіційні відгуки на автореферати кандидатських дисертацій Надії Фартушок, Володимира Роговика, Ірини Жибак, надавав активну наукову підтримку Людмилі Чарнецький (1930–1996). Ми, своєю чергою, складали офіційні відгуки на автореферати кандидатських дисертацій, виконаних в ІФОХ та інших наукових закладах Тбілісі, Тенгіза Чумбурідзе, Лії Лаперашвілі, Мері Адолашвілі, Люби Епрікашвілі, Світлани Гаспарян, Кетеван Кікодзе, Ніни Какріашвілі, Марини Рухадзе, Каріни Хачатурян, Манани Каріаулі, а згодом і докторантів Мераба Кардаві, Люби Епрікашвілі, Гурама Майсурадзе, Теймураза Кордзахія, Майї Алелішвілі, Георгія Цінцкаладзе. На Всесоюзну нараду зі сорбентів для хроматографії, проведену з ініціативи Львівської цеолітно-хроматографічної групи у жовтні 1986 року в місті Косові на Прикарпатті, Теймураз Андронікашвілі відрядив впливову наукову делегацію в складі Нанулі Долаберідзе, Ади Крупенникової, Люби Епрікашвілі, Шоти Сабелашвілі, Джемала Какулія і Бежана Чанкветадзе.

У вересні 1984 року ВАК СРСР затвердила рішення спеціалізованої ради Тбіліського університету із присудження наукового ступеня Людмилі Стрільчук. Із цього приводу Теймураз Андронікашвілі висловився:

 – Українці в мене захищаються добре. А в дисертації Стрільчук Ваша велика заслуга.

Розмова тривала під час наукового відрядження до Москви.

– Хоч я виховав двадцять кандидатів, та поки що в мене немає жодного доктора хемічних наук, – додав він.

 Невже мені доведеться стати першим? – і я подав на йому підпис анотацію на заплановану докторську дисертацію.

Захист відбувся через вісім років у Львівському політехнічному інституті. В авторефераті я зазначив: «Вважаю своїм приємним обов'язком висловити глибоку подяку моїм науковим консультантам академіку АН Грузії доктору хемічних наук професору Теймуразові Андронікашвілі та доктору хемічних наук професору Вікторові Григоровичу Берьозкіну за допомогу при формулюванні теми дисертації, постійний інтерес і участь в обговоренні отриманих результатів». Потім Теймураз Георгійович згадував неодноразово: «Я завжди з гордістю відзначав, що першу докторську дисертацію за моїм сприянням виконав не грузин, а українець».

Після розпаду Радянського Союзу і здобуття незалежності Україною та Грузією наші наукові контакти дещо ослабли. Але незабаром відновилися. Традицію Закавказьких конференцій з адсорбції та хроматографії, ініційованих академіком Цицишвілі, підхопило Львівське хроматографічне товариство, яке виросло з Львівської цеолітно-хроматографічної групи. Перший Західноукраїнський симпозіум з адсорбції та хроматографії відбувся у травні 1997 року. Академік Теймураз Андронікашвілі, на той час директор ІФОХ, прибув до Львова на чолі грузинської делегації. Завдяки йому було встановлено наукові контакти з видатними польськими хроматографістами Зігфрідом Віткевичем (Варшава) і Яном Ружилом (Люблин); професор Ружило на першому Західноукраїнському симпозіумі очолював польську делегацію.



Анджей Лодига (Польща), О. Банах, Т. Андронікашвілі, Ян Ружило (Польща), Любомира Банах. 11.V.1997. Львів.
Починаючи з 2000 року, зусиллями Українського хроматографічного товариствва виходить «Журнал хроматографічного товариства». Авторитетним членом редколегії став академік Теймураз Андронікашвілі. У журналі публікувалися його наукові статті, праці інших грузинських колег.

У листі, надісланому в грудні 2008 року після російсько-грузинської війни, Теймураз Георгійович з гірким жалем констатував падіння престижу науки серед грузинської молоді, недооцінку її впливу на перспективи розвитку наших країн. Однак щодо України стверджував: «У вас становище інакше, ви багата й могутня держава і зможете досягти рівня Німеччини чи Англії. Найголовніше – згуртуватися».

Я ж, своєю чергою, хочу висловити упевненість у світлому майбутньому Грузії і сподіваюся на продовження плідної українсько-грузинської співпраці у прийдешніх поколіннях.

3MICT

Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ, Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ, Павло ДЕМЧЕНКО, Богдан КОТУР. Система Тb–Ni–С при 800 °С. Кристалічна та електронна структура монокристала TbNiC ₂	7
Людмила ПІСКАЧ, Ганна МАХНОВЕЦЬ, Галина МИРОНЧУК. Система TIInS ₂ – ZnS та властивості кристалу TIInS ₂ :Zn ²⁺	16
Ольга ЖАК. Кристалічна структура арсеніду HfNiAs	24
Д. Т. А. ДЖОНС, П. В. ВАЙПЕР, Я. З. XIM'ЯК. Включення алюмінію в –CH ₂ –CH ₂ –/ –CH=CH–ПМО	31
Микола БЛАЖЕЄВСЬКИЙ, Лілія ДУБЕНСЬКА, Валерій МОРОЗ. Щодо коректності подання результатів випробувань у хіміко-фармацевтичному аналізі	47
Галина МІДЯНА, Олена ПАЛЬЧИКОВА, Оксана ХАВУНКО, Степан МІДЯНИЙ. Вплив розчинників на кінетику цис-трансізомеризації деяких ароматичних азосполук	63
Христина РИМША, Марія ЖИГАЙЛО, Оксана ДЕМЧИНА, Ірина ЄВЧУК. Органо- неорганічні сульфовмісні мембрани для паливних елементів	68
Роман ПЕТРИШИН, Зіновій ЯРЕМКО. Вплив поверхнево-активних речовин і рН середовища на електроповерхневі властивості водних суспензій діоксиду титану	81
Михайло ЯЦИШИН, Вікторія МАКОГОН, Ульяна ЦІКО, Олександр РЕШЕТНЯК. Композитні матеріали на основі поліаніліну та природних мінералів: короткий огляд. 2. Особливості синтезу, властивості та застосування	92
Марія-Олена ДАНИЛЯК, Лідія БОЙЧИШИН. Особливості наногеометрії поверхні аморфних металевих сплавів. Короткий огляд.	. 132
Володимир ДУТКА, Галина МІДЯНА, Олена ПАЛЬЧИКОВА, Юрій ДУТКА. Вплив реакційного середовища на швидкість термолізу аліфатичних пероксикислот	. 145
Оксана ГЕРЦИК, Мирослава КОВБУЗ, Тетяна ГУЛА, Наталя ПАНДЯК, Надія СЕНЬКІВ. Електрохімічні характеристики аморфного сплаву Fe _{78,5} Ni _{1,0} Mo _{0,5} Si _{6,0} B _{14,0} у водних розчинах сульфатної кислоти різної	1.5.5
концентрації Володимир ДУТКА, Ельза БІЛОСОРОЧКА, Олена АКСІМЕНТЬЄВА, Галина	. 155
ГАЛЕЧКО, Ярослав КОВАЛЬСЬКИИ. Термомеханічні властивості та електропровідність полімер-полімерних композитів на основі полівінілового спирту та поліаніліну	. 164
Юлія СТЕЦІВ, Михайло ЯЦИШИН, Олександр РЕШЕТНЯК. Оптичний pH сенсор на основі плівок поліаніліну	. 170
МАТЕРІАЛИ	
Гладишевський Роман Євгенович – кристалохімік зі світовим ім'ям (до 60-річчя від дня народження)	. 183

Віктор Закордонський (до 80-річчя від дня народження)	. 192
Дарія СЕМЕНИШИН. Петро Богдан Іванович Крип'якевич (95 років від народження)	. 194
Онуфрій БАНАХ. У вінок пошани професора Казимира Патриляка (до 80-річчя від дня народження)	. 198
Онуфрій БАНАХ. Наша співпраця з академіком Андронікашвілі як свідчення традиційних українсько-грузинських зв'язків	. 206
3MICT	. 218
CONTENTS	. 220

CONTENTS

KOTYP Volodymyr LEVYTSKYY, Volodymyr BABIZHETSKYY, Pavlo DEMCHENKO, Bogdan KOTUR. System Tb–Ni–C at 800 °C. Crystal and electronic structure of TbNiC ₂ single crystal	7
Lyudmyla PISKACH, Ganna MACHNOVETS, Galyna MYRONCHUK. The TlInS ₂ –ZnS system and the properties of the TlInS ₂ :Zn ²⁺ crystal	16
Olga ZHAK. Crystal structure of the arsenide HfNiAs	24
James T. A. JONES, Paul V. WIPER, Yaroslav Z. KHIMYAK. Incorporation of aluminium into -CH ₂ CH ₂ -/-CH=CH-PMOs	31
Mykola BLAZHEYEVSKIY, Liliya DUBENSKA, Valerij MOROZ. Concerning the correctness of the presentation of the test results in the chemical-pharmaceutical analysis	47
Galyna MIDYANA, Olena PAL'CHIKOVA, Oksana KHAVUNKO, Stepan MIDYANYI. The effect of solvents on the kinetics of cis-trans isomerization of selected aromatic azo compounds	63
Khrystyna RYMSHA, Mariia ZHYHAILO, Oksana DEMCHYNA, Iryna YEVCHUK. Organo-inorganic sulfogroup-containing membranes for fuel cells	68
Roman PETRYSHYN, Zinovy YAREMKO. The influence of surfactants and pH of environment on the electro-surface properties of aqueous suspension of titanium dioxide	81
Mykhaylo YATSYSHYN, Viktoriya MAKOGON, Ulyana TSIKO, Oleksandr RESHETNYAK. Composite materials based on polyaniline and natural minerals: short review. 1. Features of synthesis, properties and applications	92
Mariia-Olena DANYLIAK, Lidiia BOICHYSHYN. Features of nanogometry of the amorphous metallic alloys surface Brief overview	132
V. DUTKA, G. MIDYANA, E. PAL'CHIKOVA, Yu. DUTKA. Solvent effect on the rate of thermal decomposition of aliphatic peroxy acids	145
Oksana HERTSYK, Myroslava KOVBUZ, Tetiana HULA, Nataliia PANDIAK, Nadiia SENKIV. Electrochemical characteristics of the amorphous alloy Fe _{78,5} Ni _{1,0} Mo _{0,5} Si _{6,0} B _{14,0} in aqueous solutions of sulfuric acid with different concentration	155
Volodymyr DUTKA, Elza BILOSOROCHKA, Olena AKSIMENTYEVA, Halyna HALECHKO, Yaroslav KOVALSKYI. Thermomechanical properties and electrical conductivity of polymer-polymer composites based on polyvinyl alcohol and polyaniline	164
Yuliia STETSIV, Mykhaylo YATSYSHYN, Oleksandr RESHETNYAK. Optical pH sensor based on polyaniline films	170

MATERIALS

Roman Gladyshevskii – a world known crystal chemist (to his 60th birthday)	. 183
Viktor ZAKORDONSKIY (To the 80-th annivessary)	. 192
Dariya SEMENYSHYN. Petro Bohdan Ivanovych Krypiakevych (95 years from his birthday)	. 194
Onufriy BANAKH. In the wreath of honor of Professor Kazimir Patrylyak (to the 80th anniversary of his birth)	. 198
Onufriy BANAKH. Our cooperation with academician Andronikashvili as evidence of the traditional Ukrainian-Georgian ties	. 206
CONTENTS	. 220

221

Правила для авторів

«Праці НТШ. Хімічні науки» входять до переліку фахових видань ДАК України з грудня 2015 року та до наукометричної бази даних IndexCopernicus. У науковому виданні висвітлюють результати експериментальних досліджень та огляди з питань хімії, а також рецензії на монографії, підручники і матеріали, присвячені видатним хімікам, пам'ятним та історичним датам, ювілеям.

Подання статті для публікації в «Працях НТШ. Хімічні науки» 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: *ntsh.chem@gmail.com*.

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, е-mail автора для листування, анотація 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, е-mail, розширений текст анотації (обсяг не менше 1800 символів.), до 5 ключових слів.

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

Підписи до рисунків та таблиць мають дублюватися англійською мовою.

Ілюстрації підготувати 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 згідно вимог видання у порядку цитування. Перелік літератури має бути повністю набраний латиницею, причому не пролітерований, а повністю перекладений, наприклад:

Ahmetov X.X. Inorganic chemistry. – Moscow: Nauka, 1988. – 300 p. (in Russian).

Dutka V.S.,...Oxidation by peroxyacetic acid // Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim. – 2017. – Vol. 57. – P.11-14 (in Ukrainian).

Для посилань на закордонні статті – перевірити наявність у них індексу DOI, який подавати в кінці відповідної статті, наприклад:

Moroz M., Demchenko P., Prokhorenko M. et al. Determination of the thermodynamic properties of the $Ag_2CdSn_3S_8....//$ J. Chem. Thermodyn. 2018. Vol. 118, P. 255-262 (https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.12.001).

Статті до «Праць НТШ. Хімічні науки» просимо подавати до 30 квітня кожного року. Редколегія повідомить авторів про вартість публікації статті, яка залежить від її обсягу, а також про терміни та умови переказу коштів після прийняття статті до друку. Після виходу журналу у світ авторам кожної статті буде надіслано один примірник на адресу автора для листування.

Наукове видання

Праці Наукового товариства ім. Шевченка Т. LIII

Хімічні науки

Літературний редактор: Наталія ПЛИСА Комп'ютерний набір: Оксана ГЕРЦИК Комп'ютерне макетування: Анатолій ЗЕЛІНСЬКИЙ

Здано до складання __.__.Підписано до друку __.__. Формат 70×100¹/₁₆. Папір офсетний №1. Тираж 120 прим.

> Наукове товариство ім. Шевченка 79013 Львів, вул. Генерала Чупринки, 21

Видруковано в Дослідно-видавничому центрі Наукового товариства ім. Шевченка 79008, вул. Винниченка, 26