



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 XLII

Lviv-2015

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

ПРАЦІ
НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА
ім. ШЕВЧЕНКА

Том XLII

Львів-2015

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

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

CHIEF EDITOR:

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

ASSOCIATE EDITORS:

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

EDITORIAL BOARD:

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

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

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

ISSN 1563-3950

© Shevchenko scientific society, 2015

ББК 26
П 70
УДК 551

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

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

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР:

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

ЗАСТУПНИКИ ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА:

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

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

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

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

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

ISSN 1563-3950

© Наукове товариство ім. Шевченка, 2015

XIMICHNI NAUKI

УДК 546.36 +544.273+ 541.12.038

Галина МІДЯНА¹, Роман МАКІТРА¹, Дмитро БРИК², Соломія КАЛЬМУК²,
Олена ПАЛЬЧИКОВА²

ВПЛИВ ОРГАНІЧНОЇ ФАЗИ НА ЕКСТРАКЦІЮ ІОНІВ ЦЕЗІЮ ТА РУБІДІЮ ФЕНОЛАМИ

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3^а, 79053 Львів, Україна
e-mail: gmidyana@gmail.com

²Інститут геології та геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, Львів 79053, Україна

Ефективним методом концентрування сполук цезію є їхня екстракція з водного середовища розчинами вищих алкіл-фенолів в органічних розчинниках. Коефіцієнти розподілу K залежать від структури екстрагента та від природи розчинника. Вплив фізико-хімічних характеристик розчинників на величину K може бути адекватно узагальнений лінійними багатопараметровими рівняннями.

Ключові слова: рівняння Коппеля-Пальма, багатопараметрові рівняння, розчинники, розподіл іонів.

Особливо значні успіхи в дослідженні рушійних сил ферментативного каталізу були досягнуті у випадку Хімотрипсину. Хімотрипсин – це ендопептидаза, яка в пептидах розщеплює пептидні зв'язки.

Цезій та його сполуки мають все ширше застосування у виробництві фотоелементів, газосвітних трубок, оптичних призм, у медицині. Також ведуться дослідження з використанням цезію у каталізі і як паливо в йонних двигунах. Однак він є досить рідким елементом – вміст цезію в літосфері оцінюють на $7 \cdot 10^{-4} \%$ (тобто на рівні з молібденом, торієм чи ртуттю). Щоправда, цезій концентрується в деяких породах, особливо у вивержених, деяких кислих сланцях і кам'яному вугіллі. Як мінерали-концентратори розглядають також алюмосилікати: лепідоліт чи ціннвальдіт, які є основною сировиною для одержання цезію. І в них вміст цезію був переважно у межах $(1-5) \cdot 10^{-1} \%$.

Основною проблемою у виділенні цезію є те, що його сполуки зазвичай супроводжуються переважаючими кількостями близьких до нього за властивостями сполук рубідію та калію.

Іншим потенційним джерелом одержання цезію є солеві розсоли, в які він потрапляє в процесі вивітрювання порід і мінералів, а також поклади калійвмісних мінералів – сильвіну та карналіту. Хоча вміст хлориду цезію там мінімальний ($\geq 2 \cdot 10^{-3} \%$), і внаслідок великотонажного одержання калійних добрив, розсоли, які відходять, теж можуть бути джерелом одержання цезію.

Варто ще згадати, що в останні десятиліття, у зв'язку з розвитком ядерної енергетики та застосуванням радіоактивних джерел у промисловості, стає можливою загроза появи у водах і ґрунтах радіоактивного ізотопу цезію ^{137}Cs .

Отож, важливою є проблема аналітичного визначення сполук цезію у мінералах, водах і технологічній сировині. Однак таке визначення ускладнене паралельною наявністю сполук рубідію, аналітичні форми якого здебільшого такі самі, як у цезію (хлорплатинати, перхлорати). Враховуючи, що вміст рубідію в зразках звичайно суттєво більший, ніж цезію, доцільно розробити методи його попереднього концентрування. Ефективним методом концентрування сполук цезію є їхня екстракція з водних розчинів. Цьому питанню присвячено багато експериментальних досліджень, особливо ефективними екстрагентами виявились фенол та алкілфеноли [1, 2] у слабколужному середовищі. Щоправда, як екстрагенти досліджували також і сполуки інших класів, наприклад, фосфомолібденову кислоту, але її ефективність менша [3].

Оскільки сам фенол і більшість його похідних при кімнатній температурі є твердими тілами, то їх використовують у вигляді розчинів в органічних рідинах. Підтверджено, що величина коефіцієнта розподілу K йона цезію суттєво залежить від основності водної фази, а також структури активного екстрагента – фенолу [2, 4, 5]. Найдетальніше вплив структури фенолів і розчинників на величину K йонів Cs^+ та Rb^+ вивчено у [2]. Там визначено розподіл цих йонів між розчином NaOH і розчинами 9 фенолів, від *n*-крезолу до *n*-нонілфенолу у 8–15 розчинниках. Автори виявили, що екстрагувальна здатність фенолів зростає з довжиною алкільного ланцюга у *пара*-положенні: коли для крезолів значення K йонів Cs^+ зазвичай <1 , то при кількості вуглеців у заміснику вище семи $K > 1$ і навіть вище десяти. Однак наявність замісника не в *пара*-, а *орто*-положенні до оксигрупи різко знижує значення K .

Суттєво впливає на процес екстракції також природа органічної фази – залежно від розчинника значення коефіцієнта розподілу йонів Cs^+ можуть змінюватись в 5–10 і більше разів. Цікаво те, що паралельно відбувається зміна K розподілу йона Rb^+ , проте ці величини в 4–8 разів нижчі, ніж K йонів Cs^+ . Завдяки цьому можливе збагачення водних розчинів цим йоном і часткове розділення йонів Cs^+ та Rb^+ . Але в розглянутих дослідженнях дотепер не визначено надійного зв'язку між величинами K і такими характеристиками розчинників, як їхня діелектрична проникність ϵ , параметр розчинності Гільдебрандта δ [6] чи параметр електрофільності Райхардта E_T [4, 7]. Максимальні значення K спостерігаються для малополярних вуглеводнів і CCl_4 , а для деяких розчинників значення K лінійно зменшуються з збільшенням їх E_T . Водночас одним з кращих розчинників є полярний нітробензол [4]. Очевидно, таке неузгодження зумовлене одночасною реалізацією в розчинах різнотипних видів сольватаційних процесів внаслідок специфічних і не специфічних взаємодій, а величина K визначатиметься їхньою сумарною дією. Для адекватного узагальнення залежності K від характеристик розчинників треба згідно з принципом лінійності вільних енергій (ЛВЕ), враховувати усі сольватаційні ефекти, а також і можливий вплив інших чинників, таких як самоасоціація (когезія) розчинників [4, 8].

Ми з'ясували [8], що для узагальнення впливу розчинників на поведінку розчинених речовин (солютів), у тім числі і на коефіцієнти їхнього розподілу між двома фазами, які не змішуються, найліпші результати дає шестипараметрове рівняння (1)

$$\lg K = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\varepsilon) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M, \quad (1)$$

У цьому рівнянні n – показник заломлення світла органічних розчинників; ε – діелектрична проникність, яка визначає їхню поляризованість і полярність, відповідальні за неспецифічну сольватацію солітів; B – основність розчинників за Пальмом і E_T – їхня електрофільність за Райхардтом, що, відповідно, характеризують здатність розчинників до специфічної сольватації; δ^2 – квадрат параметра розчинності рідин, пропорційний до енергії когезії середовища з мольним об'ємом V_M . Усі ці характеристики брали до уваги [9, 10]. Коефіцієнти значимості поодиноких членів рівняння a_i одержують при комп'ютерному узагальненні наявних експериментальних значень $\lg K$ для низки органічних розчинників. Сама методика розрахунку згідно з рекомендаціями Секції з кореляційного аналізу в хімії при ІЮПАК [11]. Такий підхід ми успішно застосували при узагальненні експериментальних даних з розподілу між водною та органічною фазами фенолів [12], карбонових кислот [13] і деяких інших речовин.

Щоб перевірити, чи вищеописаний метод узагальнення даних з розподілу речовин між двома фазами буде придатний і у випадку йонів I групи, ми розглянули дані з екстракції йонів Cs^+ та Rb^+ розчинами деяких фенолів. На підставі даних праці [2] (табл.1) ми подали величини K_{Cs^+} і K_{Rb^+} між 0,1 М водним розчином NaOH та одномолярними розчинами в органічних розчинниках двох «добрих» екстрагентів – *n*-трет-октилфенолу та *n*-*n*-нонілфенолу, а також одного «поганого» екстрагента – *n*-крезолу. Узагальнюючи ці дані, одержали такі результати: екстрагувальна здатність *n*-крезолу зростає з полярністю розчинників (нітробензол, хлороформ), однак зменшується з їхньою електрофільністю (спирти) – мабуть, внаслідок блокування груп OH фенолу через утворення водневих зв'язків. Значення $\lg K$ для усіх 11 розчинників задовільно узагальнено рівнянням (2)

$$\lg K = 7,9242 - (4,8462 \pm 3,6694)f(n^2) + (16,4483 \pm 2,4268)f(\varepsilon) + (0,0032 \pm 0,0019)B - (0,3265 \pm 0,0583)E_T - (0,0012 \pm 0,0010)\delta^2 - (0,0015 \pm 0,0021)V_M. \quad (2)$$

Рівняння характеризується множинним коефіцієнтом кореляції $R = 0,9770$ і середньоквадратичним відхиленням $S = \pm 0,1437$.

Однак великі значення стандартних відхилень при коефіцієнтах деяких членів регресії дають підстави припустити їхню незначимість. Перевірка їхньої значимості шляхом почергового виключення поодиноких членів рівняння згідно з [8, 11] приводить до адекватного двоохпараметрового рівняння (3)

$$\lg K = -4,1266 + (12,3934 \pm 1,0820)f(\varepsilon) - (0,2374 \pm 0,0200)E_T \quad (3) \\ R 0,9669; \quad s \pm 0,1718.$$

Ці самі чинники є значимими при узагальненні даних з розподілу йонів Rb^+ . Проте для усіх 11 екстрагентів R дорівнює всього 0,9122 і для одержання задовільного значення R треба виключити з розгляду дані для нітрометану

$$\lg K = 6,0813 - (19,2446 \pm 5,1414)f(n^2) + (7,4078 \pm 3,4101)f(\varepsilon) - (0,0037 \pm 0,0028)B - \\ - (0,2366 \pm 0,0681)E_T + (0,0109 \pm 0,0036)\delta^2 + (0,0029 \pm 0,0024)V_M \quad (4) \\ R 0,9613; \quad s \pm 0,1635$$

і після виключення малозначимих членів

$$\lg K = 8,7579 - (19,2678 \pm 5,7289)f(n^2) + (11,1318 \pm 1,9003)f(\varepsilon) -$$

$$-(0,3063 \pm 0,0421)E_T + (0,0077 \pm 0,0032)\delta^2 \quad (5)$$

$$R \ 0,9513; \ s \pm 0,1831.$$

У табл. 2 подано порівняння експериментальних і розрахованих за рівняннями (3) і (5) значень $\lg K$ йонів Cs^+ , Rb^+ , а також розходження між цими величинами $\Delta \lg K$. Як бачимо, в більшості випадків ці розходження перебувають у границях $\pm S$ і не перевищують $\pm 2S$ (виняток – виключені з загального розрахунку значення $\lg K$ для Rb^+ в нітромагані).

Також дані для октил- та нонілфенолів можуть бути узагальнені за допомогою рівнянь типу (1), правда значимість поодиноких сольватаційних чинників там інша, що свідчить про різний вплив алкільних замісників. Для *трет-н*-октилфенолу для екстракції цезію отримуємо рівняння (6)

$$\lg K = 0,6621 - (1,0771 \pm 5,1864)f(n^2) - (2,1237 \pm 1,0193)f(\epsilon) - (0,0081 \pm 0,0008)B -$$

$$-(0,0544 \pm 0,0547)E_T + (0,0085 \pm 0,0029)\delta^2 + (0,0041 \pm 0,0026)V_M \quad (6)$$

$$R \ 0,9886; \ s \pm 0,1608$$

і після виключення малозначимих членів

$$\lg K = 0,0296 - (2,9807 \pm 0,9159)f(\epsilon) - (0,0085 \pm 0,0007)B + (0,0061 \pm 0,0008)\delta^2 \quad (7)$$

$$R \ 0,9817; \ s \pm 0,3549.$$

А для Rb^+ :

$$\lg K = 2,5837 - (8,2142 \pm 5,6494)f(n^2) - (1,1481 \pm 1,1103)f(\epsilon) - (0,0082 \pm 0,0009)B -$$

$$-(0,1089 \pm 0,0596)E_T + (0,0117 \pm 0,0032)\delta^2 + (0,0032 \pm 0,0028)V_M \quad (8)$$

$$R \ 0,9862; \ s \pm 0,1752$$

І після виключення малозначимих членів

$$\lg K = 1,1046 - (0,0078 \pm 0,0010)B - (0,0979 \pm 0,0385)E_T + (0,0083 \pm 0,0017)\delta^2 \quad (9)$$

$$R \ 0,9764; \ s \pm 0,2287.$$

Тобто, в обидвох випадках чинники специфічної сольватації фенолу розчинником протидіють взаємодії катіона одновалентного металу з фенолом. Напевно це пов'язано з частковим переходом комплексу фенол-розчинник у водну фазу. Водночас самоасоціація органічної фази протидіє такому процесу.

Подібні, хоча менш задовільні, результати одержано і для екстракції *n*-нонілфенолом. Тому що дані для Cs^+ узагальнюються рівнянням з $R \ 0,8419$, з обчислень виключено величину $\lg K$ для нітробензолу, яка найбільше відхиляється

$$\lg K = -3,5506 + (3,9398 \pm 1,8176)f(n^2) - (8,3110 \pm 1,2843)f(\epsilon) - (0,0065 \pm 0,0013)B +$$

$$+ (0,1783 \pm 0,0361)E_T - (0,0029 \pm 0,0010)\delta^2 + (0,0047 \pm 0,0021)V_M \quad (10)$$

$$R \ 0,9778; \ s \pm 0,1362,$$

а після виключення малозначимих членів рівняння одержуємо

$$\lg K = -0,6672 - (6,6052 \pm 1,7895)f(\epsilon) - (0,0040 \pm 0,0017)B +$$

$$+ (0,1319 \pm 0,0496)E_T - (0,0033 \pm 0,0014)\delta^2 \quad (11)$$

$$R \ 0,9503; \ s \pm 0,2022.$$

У випадку Rb^+ одержане узагальнення даних для 12 розчинників також дає вираз з незадовільним значенням $R = 0,8316$; а після виключення даних по $\lg K$ для нітробензолу

$$\lg K = -4,2811 + (2,0278 \pm 1,9591)f(n^2) - (7,9546 \pm 1,3844)f(\epsilon) - (0,0065 \pm 0,0014)B + \\ + (0,1915 \pm 0,0389)E_T - (0,0035 \pm 0,0010)\delta^2 + (0,0069 \pm 0,0022)V_M \quad (12) \\ R 0,9778; \quad s \pm 0,1362,$$

а після виключення малозначимих членів рівняння отримуємо

$$\lg K = -1,3387 - (6,2283 \pm 2,0029)f(\epsilon) - (0,0037 \pm 0,0019)B + \\ + (0,1299 \pm 0,0556)E_T - (0,0036 \pm 0,0016)\delta^2 \quad (13) \\ R 0,9386; \quad s \pm 0,2264.$$

Отже, дані по коефіцієнтах розподілу йонів Cs^+ та Rb^+ між розчинами фенолів в органічних розчинниках та водними розчинами лугів залежать від фізико-хімічних параметрів органічної фази і можуть бути узагальнені за допомогою лінійних багатопараметрових рівнянь, що дає змогу прогнозувати значення K для інших, недосліджених органічних фаз.

Таблиця 1

Коефіцієнти розподілу K йонів Cs^+ та Rb^+ між 1 М розчинами фенолів в органічних розчинниках та 0,1 М водними розчинами NaOH (згідно з [2])

Номер за пор.	Розчинник	<i>n</i> -крезол		<i>n</i> -третоктилфенол		<i>n</i> - <i>n</i> -онілфенол	
		Cs^+	Rb^+	Cs^+	Rb^+	Cs^+	Rb^+
1	<i>n</i> -Гептан	—	—	12,4	2,6	17,3	3,3
2	Циклогексан	0,36	0,054	10,2	2,3	17,3	3,4
3	Декалін	0,24	0,046	27,0	5,0	18,5	3,8
4	Бензол	0,07	0,008	8,0	1,1	5,7	0,91
5	<i>m</i> -Ксилол	0,062	0,007	6,8	0,96	5,1	0,84
6	Хлороформ	0,15	0,023	5,3	1,1	6,4	1,2
7	CCl_4	0,21	0,035	12,6	2,8	16,0	3,2
8	<i>n</i> -Октанол	0,011	0,002	0,65	0,14	—	—
9	Циклогексанол	0,060	0,0010	0,82	0,19	0,52	0,12
10	Бензиловий спирт	—	—	2,7	0,41	2,4	0,47
11	Метилізобутилкетон	—	—	0,035	0,006	—	—
12	Ізопропіловий ефір	—	—	0,009	0,002	—	—
13	Нітрометан	0,77	0,013	—	—	0,33	0,058
14	Нітробензол	2,80	0,49	20,7	3,8	22,3	4,7
15	<i>o</i> -Нітротолуол	1,4	0,25	8,8	1,7	0,76	0,15

Порівняння одержаних рівнянь дає змогу зробити висновок про принципову різницю екстрагуювальної здатності низькомолекулярного *n*-крезолу порівняно з фенолами з більшими алкільними замісниками. Якщо в першому випадку збільшення полярності розчинника приводить до підвищення величин K для йонів Cs^+ і Rb^+ , то для вищих алкілфенолів ефект зростання полярності розчинників проти-

лежний. Також можна зазначити, що для обох вивчених йонів знаки при поодиноких членах рівнянь практично такі самі, тобто вплив поодиноких характеристик розчинників на процес екстракції для Cs^+ і для Rb^+ однаковий.

Таблиця 2

Експериментальні та розраховані за рівняннями (3) і (5) значення $\lg K$ розподілу йонів Cs^+ та Rb^+ між розчинами *n*-крезолу в органічних розчинниках і водно-лужною фазою

Номер за пор.	Розчинник	Cs^+			Rb^+		
		$\lg K_{\text{експ.}}$	$\lg K_{\text{розн.}}$	$\Delta \lg K$	$\lg K_{\text{експ.}}$	$\lg K_{\text{розн.}}$	$\Delta \lg K$
1	Циклогексан	-0,4437	-0,6965	-0,2528	-1,2676	-1,2114	0,0562
2	Декалін	-0,6198	-0,5938	-0,0259	-1,3372	-1,3736	-0,0363
3	Бензол	-1,1549	-1,1583	-0,0034	-2,0969	-2,1225	-0,0256
4	<i>n</i> -Ксилол	-1,2076	-0,8915	0,3161	-2,1549	-2,0327	0,1222
5	Хлороформ	-0,8239	-0,7142	0,1097	-1,6383	-1,6084	0,0299
6	CCl_4	-0,6778	-0,7609	-0,0831	-1,4559	-1,5765	-0,1206
7	Циклогексанол	-1,2218	-1,4105	-0,1887	-2,0000	-1,9056	0,0944
8	<i>n</i> -Октанол	-1,9586	-2,0007	-0,0421	-2,6990	-2,7728	-0,0738
9	Нітродетан	-1,1135	-0,9063	0,2072	-1,8861*	0,6707	2,5568
10	Нітробензол	-0,4472	0,2857	-0,1614	-1,3098	0,9790	0,3308
11	<i>o</i> -Нітротолуол	-0,1461	0,2187	0,0726	-0,6021	-0,9793	-0,3772

*Дані, які виключені з розрахунку.

ЛІТЕРАТУРА

1. Экстракция металлов фенолами / *Р.В. Николаев* – Новосибирск.: Наука, Сибир. отд., 1976. – 190 с.
2. *Konecny S., Sistkova A.* Extraktion von cäsium- und rubidiumionen mit phenolen aus alkalischem medium // Collect. Czechosl. Chem. Commun. – 1967. – Vol. 32, № 5. – P. 1938–1946.
3. *Rais J., Podesva S., Kyrs M.* The extraction of cesium with nitrobenzene in the presence of phosphomolybdic acid // Anal. Chem. Acta. – 1966. – Vol. 36, № 2. – P. 90–96.
4. *Резник А.М., Розен А.М., Абишева З.С.* Влияние органических растворителей на экстракцию цезия пара-алкилфенолами // Журн. неорган. химии – 1976. – Т. 21, № 4. – С. 1140–1146.
5. *Кузнецова Е.М., Клиновская Т.В., Панченков Г.М.* // Журн. физ. химии – 1970. – Т. 44, № 9. – С. 2228–2232.
6. *Букин В.И., Гранат Д.А., Килихевич А.Е. и др.* Влияние растворителей на экстракцию цезия некоторыми соединениями фенольного типа // Журн. неорган. химии – 1977. – Т. 22, № 10. – С. 2796–2799.
7. *Reichardt C.* Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 630 p.
8. *Makitra R.G., Turovskyi A.A., Zaikov G.E.* – Correlation Analysis in Chemistry of Solutions. Utrecht-Boston – VSP – 2004. – 320 p.
9. *Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Кивелюк Р.Б.* Важнейшие характеристики растворителей, применяемые в уравнениях ЛСЭ // Деп. в ВИНТИ №628 – В86, М., 1986. 34 с.

10. Abboud J.L.M., Notario R. Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I. Pure, non-hydrogen bond donor solvents// Pure Appl. Chem. – 1999. – Vol. 71, № 4. – P. 645–718.
11. Recommendations for reporting the results of correlation analysis in chemistry using regression analysis // Quant. Struct. – Act. Relat. – 1985. – Vol. 4, N 1. – P. 29.
12. Майкут О., Пальчикова О., Брик Ж., Макітра Р. Залежності розподілу одноатомних фенолів між водою та органічними рідинами // Гелогія і геохімія горючих копалин. – 2010. – № 2(151). – С. 58–63.
13. Макітра Р.Г., Мидяна Г.Г., Пальчикова Е.Я., Шепарович Р.Б. Влияние свойств экстрагентов на распределение карбоновых кислот // ЖФХ. – 2009. – Т. 83, № 12. – С. 2347–2351.

SUMMARY

Galyna MIDYANA¹, Roman MAKITRA¹, Dmytro BRYK², Solomiya KAL'MUK², Olena PAL'CHIKOVA²

AN INFLUENCE OF ORGANICS PHASE ON EXTRACTION OF CAESIUM AND RUBIDIUM IONS BY PHENOLS

¹ Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels in POCC,
National Academy of Science of Ukraine
3a Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine

² Institute of geology and geochemistry of combustible minerals
National Academy of Sciences of Ukraine
3a Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine

The effective method of the cesium compounds concentrating is their extraction from aqueous medium by solutions of the higher alkylphenols in organic solvents. The values of the distribution coefficients K depend both on the structure of the extracting agent and on nature of solvent. An influence of the physical-chemical characteristics of the solvents on the values K may be adequate generalized by means of the linear multiparametric equations.

Keywords: Koppel-Palm equation, multiparametric equations, solvents, distribution of ions.

Стаття надійшла 20.06.2014.
Після доопрацювання 16.11.2014.
Прийнята до друку 15.01.2015.

УДК 542.06 + 547.024 + 543.422.3-76

**Йосип ОПЕЙДА, Катерина НОВИКОВА, Михайло КОМПАНЕЦЬ,
Ольга КУЩ, Анастасія НОВОХАТЬКО**

УФ-ВИДИМЕ СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ФТАЛІМІД-N-ОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
вул. Р. Люксембург, 70, 83114 Донецьк, Україна
opeida_i@yahoo.co.uk; novikovakatt@gmail.com*

Синтезовано ряд N-гідроксиімідів різної структури: заміщені у бензольному кільці N-гідроксифталіміди, N-гідроксинафталімід, що містить конденсований ароматичний фрагмент, N,N-дигідроксипіромелітимід з двома N-OH групами, N-гідроксибензотріазол з трьома гетероатомами. Генерування N-оксильних радикалів проведено шляхом окиснення органічним окисником фенілйододіацетатом $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ відповідних N-гідроксиімідів. Визначено максимуми поглинання і коефіцієнти екстинкції N-оксильних радикалів.

Ключові слова: нітроксильні радикали, N-гідроксифталімід, УФ-видима спектроскопія.

Нітроксильні радикали привертають до себе увагу у зв'язку з перспективою використання в медико-біологічних дослідженнях [1] як регулятори росту ланцюга в процесах контрольованої «живої» полімеризації [2], каталітичних прекурсорів при окисненні первинних і вторинних спиртів, діолів, фенолів у відповідні альдегіди, кетони, хінони [3]. На відміну від стабільних нітроксилів, які обривають ланцюги шляхом рекомбінації з алкільними радикалами, фталімід-N-оксильні радикали ініціюють радикально-ланцюгові процеси окиснення [4] і полімеризації [5]. Вони здатні селективно відривати атом водню від C–H зв'язків вуглеводнів [6], а також приєднуватись за подвійним C=C зв'язком [7].

Фталімід-N-оксильні радикали (PINO) утворюються з відповідних N-гідроксиімідів (NHPI) шляхом окиснення органічними або неорганічними окисниками. У процесі рідиннофазного окиснення органічних субстратів молекулярним киснем нітроксильні радикали здатні утворюватись *in situ*. На відміну від ініціюючих радикалів, які беруть участь тільки в початкових стадіях радикально-ланцюгового процесу, фталімід-N-оксильні радикали, залучені в стадії продовження ланцюга і зміни в їхній структурі, мають суттєвий вплив на весь процес. Наприклад, введення електронодонорних або електроноакцепторних замісників у бензольне кільце суттєво впливає на стабільність і реакційну здатність нітроксильних радикалів [8, 9]. Мета нашої праці – синтез N-гідроксиімідів різної структури, генерування відповідних N-оксильних радикалів і їхні дослідження за допомогою УФ-видимої спектроскопії.

Експериментальна частина

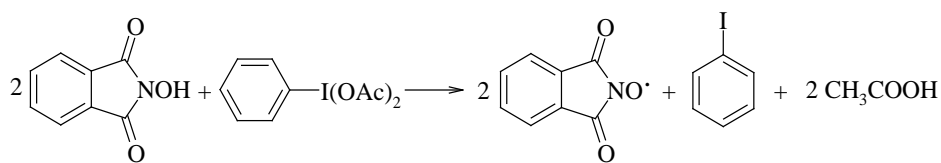
Заміщені N-гідроксиіміди синтезували за реакцією відповідних фталевих ангідридів з гідрохлоридом гідроксиламіну за модифікованими методиками [10–15]. Використовували N-гідроксифталімід фірми Fluka без додаткового очищення, ацетонітрил марки «gradient grade» фірми Merck. Фенілододіацетатом $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ синтезували згідно з [16].

УФ-спектри реєстрували однопроменевим спектрофотометром AnalyticJena SPECORD S300 (ширина оптичної щілини 1 нм) у кюветі з термостатуванням ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) та перемішуванням.

Стандартна процедура генерування фталімід-N-оксильних радикалів: розчин $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ і відповідних N-гідроксиімідів в ацетонітрилі продували аргонем протягом 10 хв, змішували, знову продували 1,5 хв і записували УФ-видимий спектр отриманого зразка при 25°C у термостатованій кварцевій кюветі з перемішуванням.

Результати та обговорення

Фталімід-N-оксильні радикали генерували шляхом окиснення відповідних N-гідроксифталімідів органічним окисником фенілододіацетатом $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ в ацетонітрилі. Взаємодія між N-гідроксиімідами і $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ відбувається за реакцією:



Спеціальні досліди виявили побічні продукти – йодбензол та оцтова кислота, які утворюються при генерації радикалів, не заважають спектроскопічним вимірюванням у досліджуваній області.

При додаванні N-гідроксиімідів до розчину $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ через деякий час спостерігається поява смуг поглинання в області 350–600 нм з різними λ_{max} залежно від структури фталімід-N-оксильного радикала. З часом оптична густина розчину зменшується, що свідчить про саморозпад радикалів (рис. 1) [17].

Для вимірювання коефіцієнтів екстинкції використовували співвідношення початкових концентрацій $[\text{NHPI}] : [\text{PhI}(\text{OAc})_2] = 1 : 10$ ($[\text{NHPI}]_0 = 1$ ммоль/л і $[\text{PhI}(\text{OAc})_2]_0 = 10$ ммоль/л), оскільки надлишок $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ забезпечує кількісний перехід N-гідроксиімідів у відповідні N-оксильні радикали. Тому за концентрацію нітрокисильного радикала приймали концентрацію відповідного N-гідроксифталіміду. Експеримент проводили в області концентрацій радикалів $< 10^{-4}$ моль/л, де виконується закон Бугера-Ламберта-Бера.

Як видно з рис. 2, додаючи 4-МеО-NHPI до надлишку окисника $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, спостерігається сильне поглинання в області 425–570 нм з λ_{max} 494 нм, яке збільшується зі збільшенням концентрації 4-МеО-NHPI. Коефіцієнт екстинкції розраховували як тангенс кута нахилу залежності оптичної густини від концентрації N-гідроксиіміду (рис. 3). Значення максимумів смуг поглинання та коефіцієнти екстинкції N-оксильних радикалів, генерованих із заміщених N-гідроксиімідів, подано в табл.

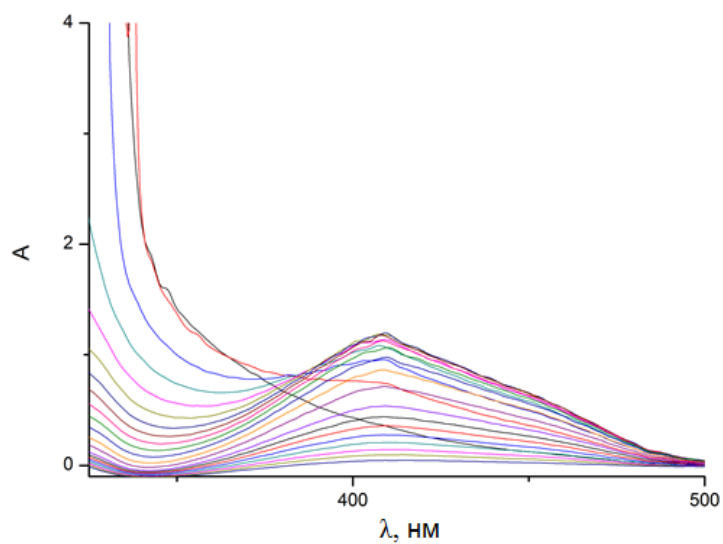


Рис. 1. Кінетика накопичення та розпаду 4,5-дихлор-фталімід-N-оксильного радикалу в ацетонітрилі: $[4,5\text{-Cl-NHPI}]_0 = 2,5 \cdot \text{ммоль/л}$, $[\text{PhI}(\text{OAc})_2]_0 = 2,5 \cdot \text{ммоль/л}$.

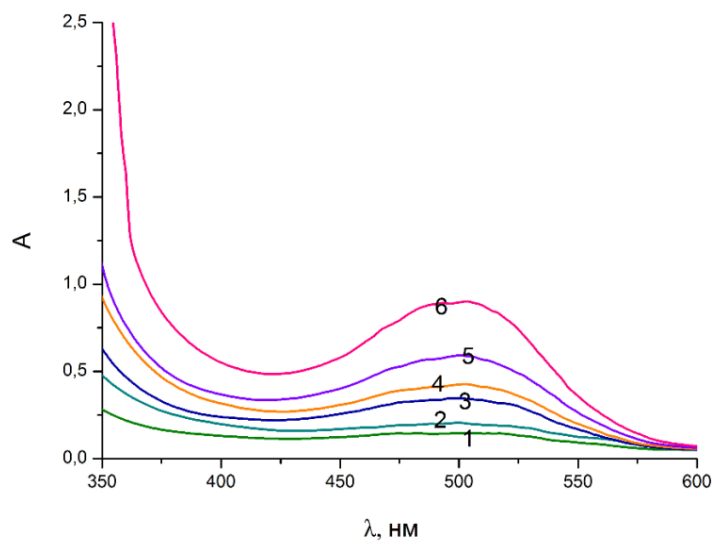


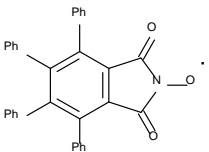
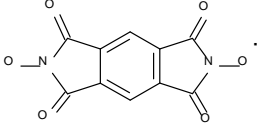
Рис. 2. УФ-спектр розчину 4-МеО-NHPI та $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (5 ммоль/л) при різних концентраціях 4-МеО-NHPI в ацетонітрилі: 0 (1), 0,1 (2), 0,15 (3), 0,25 (4), 0,3 (5), 0,4 (6), 0,6 (7) ммоль/л.

Таблиця

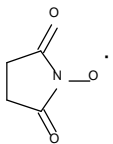
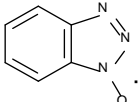
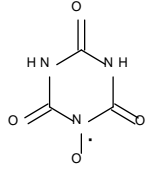
Максимуми поглинання та коефіцієнти екстинкції N-оксильних радикалів, генерованих із відповідних N-гідроксифталімідів

№ з/п	Формула	R	Радикал	λ_{max} , нм	ϵ_{max} 10 ³ , л/моль·с
1			Фталімід-N-оксильний (PINO)	382 (380)	1,48 (1,46)
2		Cl	3-хлор-фталімід-N-оксильний (3-Cl-PINO)	378	3,47
3		I	3-йод-фталімід-N-оксильний (3-I-PINO)	383	2,18
4		F	3-фтор-фталімід-N-оксильний (3-F-PINO)	370 (367)	3,32 (1,32)
5		Br	3-бром-фталімід-N-оксильний (3-Br-PINO)	371	3,57
6		CH ₃	3-метил-фталімід-N-оксильний (3-Me-PINO)	386	1,72
7		CH ₃ O	3-метокси-фталімід-N-оксильний (3-MeO-PINO)	467	0,26
8		Cl	4-хлор-фталімід-N-оксильний (4-Cl-PINO)	399 (394)	1,59 (1,38)
9		I	4-йод-фталімід-N-оксильний (4-I-PINO)	422	0,69
10		F	4-фтор-фталімід-N-оксильний (4-F-PINO)	385 (382)	1,69 (1,31)
11		Br	4-бром-фталімід-N-оксильний (4-Br-PINO)	394	1,57
12		CH ₃	4-метил-фталімід-N-оксильний (4-Me-PINO)	396 (397)	1,05 (1,39)
13		CH ₃ O	4-метокси-фталімід-N-оксильний (4-MeO-PINO)	494	1,52
14		CO OH	4-карбокси- фталімід-N-оксильний (4-carb-PINO)	379	6,26

Продовження табл.

№ з/п	Формула	Радикал	λ_{max} , нм	ϵ_{max} 10 ³ , л/моль·с
15		4,5-дихлор-фталімід-N-оксильний (4,5-Cl-PINO)	409	0,81
16		Тетрафенілфталімід-N-оксильний (TPINO)	435 (425)	0,66
17		Нафталімід-N-оксильний (NINO)	378	1,38
18		Піромелітімід-N,N-диоксильний (PINDO)	398	3,98

Продовження табл.

№ з/п	Формула	Радикал	λ_{max} , нм	ϵ_{max} 10 ³ , л/моль·с
19		Сукцинімід-N-оксильний (SINO)	441	0,04
20		Бензтріазол-N-оксильний (BTNO)	474 (474)	1,54
21		Віолурової кислоти N-оксильний (VANO)	420 (420)	0,11

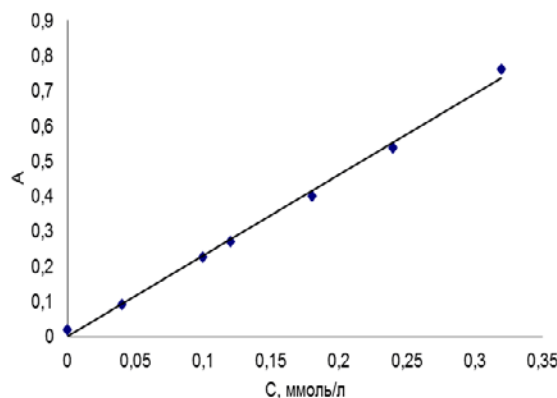


Рис. 3. Залежність оптичної густини (385 нм) розчину 4-F-NHPI та PhI(OAc)₂ (5 ммоль/л) від концентрації 4-F-NHPI в ацетонітрилі при 25 °С.

Отримані значення максимумів смуг поглинання та коефіцієнтів екстинкції порівнювали з відомими в літературі. Незаміщеному фталімід-N-оксильному радикалу в оцтовій кислоті відповідає максимум смуги поглинання при 382 нм та коефіцієнт екстинкції $1,36 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [18], а в ацетонітрилі 380 нм і $1,46 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [18]. Визначені значення становлять 382 нм і $1,48 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

При генеруванні гексаніtratoцератом амонію (IV) тетрафенілфталімід-N-оксильного радикала в ацетонітрилі в літературі наведено $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ нм}$ [13]. Визначено [19] максимуми поглинання віолурової кислоти N-оксильного (474 нм) і бензтріазол-N-оксильного (420 нм) радикалів, генерованих гексаніtratoцератом амонію (IV) в ацетонітрилі. Для ряду заміщених фталімід-N-оксильних радикалів (4-Cl-PINO, 4-F-PINO, 4-Me-PINO, 3-F-PINO), які отримали шляхом окиснення ацетатом Co(III), визначені максимуми поглинання і коефіцієнти екстинкції в оцтовій кислоті [20], які також наведено в табл. Різниця у величинах може пояснюватись впливом розчинника.

Отож, синтезовано 18 N-гідроксиімідів різної структури, здебільшого сполуки з різними електронодонорними й електроноакцепторними замісниками в бензольному кільці. Шляхом окиснення отриманих N-гідроксиімідів генеровано відповідні фталімід-N-оксильні радикали і проведено УФ-спектроскопічне дослідження – визначено λ_{max} смуг поглинання радикалів і коефіцієнти екстинкції.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Rivera E.J.* Nitroxide Radicals & US-Tubes: New Spin Labels for Biomedical Applications / E.J. Rivera, R. Sethi, F. Qu, R. Krishnamurthy, R. Muthupillai, M. Alford, M.A. Swanson, S.S. Eaton, G.R. Eaton, L.J. Wilson // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – Vol. 22, № 17. – P. 3691–3698.

2. *Hawker C.J.* New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations / C.J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth // Chem. Rev. – 2001. – Vol. 101, № 12. – P. 3661–3688.
3. *Ryland B.L.* Mechanism of alcohol oxidation mediated by copper (II) and nitroxyl radicals / B.L. Ryland, S. D. McCann, T.C. Brunold, S.S. Stahl // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 136, № 34. – P. 12166–12173.
4. *Novikova K.V.* Substituted N-hydroxyphthalimides as oxidation catalysts / K.V. Novikova, M.O. Kompanets, O.V. Kushch, S.P. Kobzev, M.M. Khlietov, I.O. Opeida // Reac. Kinet. Mechan. Catalysis. – 2011. – Vol. 103. – P. 31–40.
5. *Khan E.H.* N-Hydroxyphthalimide-Mediated Oxidation of Styrene by Molecular Oxygen / E.H. Khan, S. Pal, P. De // Macromol. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 214, № 19. – C. 2181–2188.
6. *Опейда Й.А.* Особенности реакции

19. *Homocianu M.* UV-vis study of some non persistent nitroxyl radicals / M. Homocianu, G. Biliuta, A. Airinei, S. Coseri // *Optoelectronics and Advanced materials – Rapid Communications*. – 2011. – Vol. 5, №. 5. – P. 567–571.
20. *Cai Y.* Kinetics of Self-Decomposition and Hydrogen Atom transfer reactions of Substituted Phthalimide N-Oxyl Radicals in acetic acid / Y. Cai, N. Koshino, B. Saha, J.H. Espenson // *J. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 70. – P. 238–243.

SUMMARY

**Iosyp OPEIDA, Kateryna NOVIKOVA, Mychajlo KOMPANETS,
Olga KUSCH, Anastasia NOVOCHATKO**

UV-VIS SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF PHTHALIMIDE-N-OXYL RADICALS

*L.M. Lytvynenko institute of physical-organic chemistry and coal chemistry
National Academy of Science of Ukraine
70, R. Luxemburg Str., 83114 Donetsk, Ukraine;
e-mail: opeida_i@yahoo.co.uk; novikovakatt@gmail.com*

The series of different N-hydroxyphthalimide has been synthesized: substituted in benzene ring N-hydroxyphthalimide, N-hydroxyphthalimide with condensed aromatic fragments, N,N-dihydroxyphthalimide with two N–OH groups, N-hydroxybenzotriazole with three heteroatoms. N-oxyl radicals were generated by oxidation with organic oxidant phenyliododiacetate $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ of corresponding N-hydroxyimides. The maximum absorption wavelengths and molar absorptivities of N-oxyl radicals were established.

Keywords: N-oxyl radicals, N-hydroxyphthalimide, UV-Vis spectroscopy.

Стаття надійшла 08.10.2014.
Доопрацьована 03.12.2014.
Прийнята до друку 15.01.2015.

544.023.2:722.5 547.551+676.026.723.2

Юлія ГНІЗДЮХ¹, Михайло ЯЦИШИН¹, Наталія ПАНДЯК²

МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХОНЬ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ПОЛІАНІЛІНОМ *IN SITU*

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна

Розглянуто одержання електропровідних плівок на основі поліаніліну на великорозмірних (платівки, листи, стрічки, нитки, волокна тощо) полімерних підкладках-субстратах різної природи in situ в процесі хімічної окиснювальної поліконденсації аніліну різними окисниками.

З'ясовано, що для модифікації використовують неелектропровідні полімери різної природи, а саме: поліетилен, поліетилентерефталат, політетрафлуороетилен, поліамід та інші плівкові субстрати; тканинні субстрати, наприклад, поліестер, нейлон, віскоза, вовна; а також природні, штучні та синтетичні волокна, як от: шовкові, кокосові, целюлозні, пропіленові та ін. Отримані композитні матеріали володіють електропровідністю, оптичною прозорістю, гнучкістю, технологічністю, високою механічною міцністю і вищою вогнетривкістю.

Наведені деякі фізико-хімічні властивості, а також приклади застосування композиційних матеріалів на основі поліаніліну та неелектропровідних масивних полімерів природного, штучного та синтетичного походження.

Ключові слова: Ключові слова: анілін, поліанілін, непровідні полімери, модифікація, застосування.

Вступ

Поліанілін (ПАН) – важливий представник нового класу полімерів, який завдяки високій електропровідності зачислено до синтетичних металів [1–3]. Різноманітність фізико-хімічних властивостей поліаніліну, можливості набуття ним завдяки механізму допування-дедопування різних форм-станів із характерними властивостями, серед яких важливою є питома електропровідність, багатобарвний електрохромізм, хімічна чутливість, хімічна і термічна стійкість, обмежена розчинність роблять цей полімер і композити на його основі важливими матеріалами в сучасних технологіях [1–8].

Поліанілін – перший з електропровідних полімерів, який був застосований для промислового використання в джерелах струму [9, 10] і біосенсорах [11]. За останні роки ПАН апробований у різних технологіях і результати обладійливі [1–3, 5, 7, 8, 12].

Структура поліаніліну зазвичай відповідає загальній формулі



де B – бензоїдний цикл; Q – хіноїдний цикл у макромолекулі.

Залежно від способу обробки ПАН може набувати різних форм (станів) – від повністю відновленого лейкоемеральдину (ЛЕм, $y = 1$), наполовину окисненого емеральдину (Ем, $y = 0,5$) до повністю окисненого перніграніліну (ПНАн, $y = 0$). Емеральдин і пернігранілін можуть утворювати солі (ЕмС і ПНАнС, відповідно) [13].

Для синтезу ПАН і різних композиційних матеріалів на його основі розроблено багато різноманітних методів, серед яких важливим є хімічний, який полягає в окиснювальній поліконденсації аніліну (Ан) різними окисниками, наприклад, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $FeCl_3$, $Fe(ClO_4)_3$ і $Cu(BF_4)_2$ та багато інших [7, 8, 12, 14–16]. Середовищем слугують, здебільшого, водні розчини неорганічних і органічних кислот. За наявності в реакційному розчині різних матеріалів, наприклад, дисперсії чи масивні полімери, де їхня поверхня покривається поліаніліновими плівками чи шарами [13].

Модифікація полімерних підкладок поліаніліном *in situ*

Сьогодні активно тривають дослідження з вдосконалення існуючих методів синтезу ПАН, що зумовлено пошуком надійних відтворюваних методик для одержання поліаніліну з потрібними фізико-хімічними характеристиками, а також з розвинутою морфологією поверхні та мікро- і наноструктурованістю. У зв'язку із низькою технологічністю поліаніліну активно розробляють способи його нанесення на різні підкладки, які б слугували носіями плівок чи шарів ПАН, надаючи йому відповідної механічної гнучкості. Ця проблема має важливе значення з огляду на практичне застосування поліаніліну, зокрема, у вигляді плівок, шарів різного масштабу чи нано- і мікродисперсій на різнорозмірних матеріалах полімерної природи – синтетичні, штучні та природні високомолекулярні сполуки. Практичний бік питання також полягає в отриманні електропровідних тканин, електропровідних пліткових покриттів на непровідних полімерах для використання як адсорбційних, антистатичних, чутливих і селективних шарів для розділення газів, хемо- та біосенсорів, захисних шарів від УФ-опромінення, електромагнітного екранування тощо.

Для цього використовують хімічний метод синтезу плівок ПАН на різних полімерних матеріалах, наприклад, нанесення плівок ПАН *in situ* з парової чи газової фази [17], фізичний метод – випаровування розчинника [18] та ін. [19]. Такі напрями модифікації різних полімерів дають змогу надати плівкам чи шарам поліаніліну належної пластичності, механічної міцності, оптичної прозорості, а також збереження всіх притаманних поліаніліну фізико-хімічних властивостей. Непровідні матеріали полімерної природи, які використовують як підкладки для формування поліанілінових плівок, зберігають первинну форму підкладки.

Простим і привабливим методом є формування плівок ПАН на полімерних матеріалах *in situ* за умови хімічного окиснення Ан різними окисниками у водних розчинах мінеральних кислот за наявності в реакційному середовищі таких матеріалів: поліетилен (ПЕ), полівінілхлорид (ПВХ), полівініліденфторид (ПВДФ), поліестер (ПЕС), поліетилентерефталату (ПЕТФ), полікарбонат (ПК) тощо [13, 20–22].

Суть методу *in situ* полягає в тому, що при хімічному окисненні аніліну різними окисниками частина ПАН, що формується в об'ємі реакційного середовища,

самочинно осідає на поверхню різних матеріалів, занурених у полімеризаційний розчин. Розподіл ПАН між нанесеною на матеріал і осадженою на дно, чи тією, яка є в об'ємі реакційного посуду у вигляді суспензії формами, залежить від різних умов і змінюється в межах широкого ряду. Для ефективного покриття матеріалів шаром ПАН треба змінити цей розподіл на користь формування полімерного шару на субстраті [13].

Нанесення плівок поліаніліну на полімерні неелектропровідні підкладки.

Як підкладки для нанесення ПАН покрив використовують різні полімерні плівкові субстрати, наприклад, поліетилен [23–26], поліестер [27], поліетилентерафталат [28–34], поліамід [35–37], політетрафлуороетилен [38] та ін.

Мікропористі плівки з ПЕ модифікували ПАН із водногорозчинуаніліну в HCl використанням амоній пероксодисульфату (АмПОДС) якокисника [23]. Вміст ПАН у композитах ПЕ/ПАН становив не більше 12 %. Отож, отримано електропровідну полімерну безперервну фазу на поверхні і в об'ємі мікропористої ПЕ плівки. Такі композитні плівки володіють високою провідністю завдяки орієнтаційному характеру ПЕ підкладки. Зразки мали високу адгезію ПАН до пористої підкладки, яка забезпечує плівці ПАН хороші механічні властивості – міцність і еластичність.

ПАН плівку товщиною 100 нм осаджено в процесі хімічної окиснювальної полімеризації Ан на ПЕ трубках з внутрішнім $d = 3,5$ мм і зовнішнім $d = 4,2$ мм діаметрами. Трубки з ПЕ витримували в розчині 0,1 М аніліну і 0,1 М амоній пероксодисульфату в 1 М HCl впродовж 2 год за кімнатної температури, після чого зразки промивали декілька разів дейонізованою водою [24].

Електропровідну плівку ПАН на субстраті з ПЕ низької густини (ПЕНГ) отримано шляхом витримування підкладки в реакційній суміші, яка складалася з розчинника, мономера, окисника та речовини допанта (протийона-середовища) [25]. На підготовленому субстраті ПЕНГ плівки ПАН осаджували шляхом суспендування плівки ПЕНГ у реакційній суміші (0,025 М Ам ПОДС і 0,05 М Ан або 0,5 М *n*-толуенсульфонова кислота (ТСК) або 0,5 М сульфосаліцилова кислота (ССК). Плівки витримували в реакційній суміші впродовж різних періодів, промивали 0,05 М або ТСК або ССК і сушили при зниженому тиску. З'ясували, що час витримки субстрату у реакційному розчині практично не впливає на товщину ПАН покриття. Виявили, що використання ССК замість ТСК призводить до утворення товстіших, хоча і менш провідних плівок ПАН. Поверхня ПЕНГ, співполімеризована з вініловим мономером акрилової кислоти (АК) і *N,N*-диметилакриаамідом (ДМАА), значно підвищує адгезію електроактивних полімерних покриттів, а також прискорює ріст покриття так, що утворюється товстіша плівка за короткий період часу, що пов'язано з ефектом ланцюгової заплутаності електростатичної взаємодії між прищепленим співполімером АК і електроактивним полімером.

У [26] отримано поліанілін-паладієві (ПАН/Pd) покриття на ПЕНГ підкладках (2 см×2 см, товщина 125 мм, Goodfellow, UK), поверхня яких співполімеризована з АК. Покриття ПАН на співполімеризованих з АК плівках ПЕНГ отримували шляхом витримки цих зразків у при 0 °C впродовж 5 год у полімеризаційному розчині, який містив Ан, АмПОДС і H_2SO_4 . Паладій на отримані зразки наносили двома методами. У першому способі осадження Pd проводили на попередньо підготованій плівці ЛЕМ на ПЕНГ підкладці. Результатом цього методу є формування кластерів Pd розміром 100 нм, які, зрештою, зливаються в шар Pd на поверхні підкладки, який надає провідності плівці навіть після того, як ПАН дедопують. У

другому методі Pd спочатку наносять на ЛЕМ плівки, які після дедопування виливали на ПЕНГспівполімеризований з АК. Внаслідок чого частинки Pd розподілені в матриці ПАН, а необмежується поверхневою областю (як показано в способі 1). Розмір частинок металу залежить від часу реакції і вихідного співвідношення ПАН/Pd. Висока густина Pd частинок у матриці ПАН надає провідності плівкам, хоча ПАН перебуває в дедопованому стані. З'ясували, що ліпше зчеплення між ПАН-Pd шаром і підкладкою ПЕНГ отримують першим способом. Нижча сила адгезії плівок, отриманих другим способом, зумовлена наявністю частинок Pd у поліаніліновій фазі, яка заважає взаємодії між ПАН і АК-співполімерними ланцюгами на ПЕНГ підкладці. Зростання вмісту паладію в ПАН призводить до зменшення адгезії між ПАН-Pd шаром і підкладкою з ПЕНГ. Вища густина АК-співполімера може значно збільшити міцність адгезії [26].

Хімічним окисненням аніліну FeCl_3 на плівках з поліестеру (75 мм, DUPONT de NEMOURS & CO, Luxembourg) у водних розчинах отримували плівки ПАН [27]. $1,8 \text{ MFeCl}_3$ і $0,16 \text{ MАН}$ перемішували впродовж 30 с, поміщали в цей розчин плівки Пес ($1,4 \text{ cm} \times 4,5 \text{ cm}$) і безперервно перемішували суміш впродовж 30 хв. Після чого зразки промивали бідистильованою водою.

ПЕТФ субстрати (подвійно аксіально розтягнуті плівки зі ступенем кристалічності 69 % і товщиною 25 мм) витримували в Ан, який потім полімеризували в розчині АмПОДС [28]. Глибина проникнення аніліну становила $\sim 4\text{--}5 \text{ мм}$, а товщина утвореного поверхневого шару ПАН $\sim 2\text{--}4 \text{ мм}$. Виявили, що адсорбований анілін взаємодіє з ПЕТФ, але на ПЕТФ-ПАН композиті взаємодії немає.

Плівки ПАН отримували на плівках ПЕТФ товщиною 20 мкм (Goodfellow Cambridge Ltd) [29]. Зразки ПЕТФ витримували в Ан, додавали окисник (розчин хлору) відповідно до [30]. Допування отриманих зразків проводили обробкою HCl 37 % та 20 % розчином HClO_4 впродовж 48 год. Дедопування ПАН виконували 5 % розчином NH_4OH впродовж 2 год. Доведено, що наявність ПАН значно змінює діелектричні властивості композита. З'ясували, що величина діелектричних втрат у діапазоні низьких частот збільшується з розміром допуючого аніона, який, ймовірно, спричиняє менший розмір утворених кластерів, і отже, створює більшу питому поверхню. Виявили також наявність парамагнітних центрів у допованих і дедопованих зразках.

Прозорі плівки ПАН отримували полімеризацією аніліну *in situ* на ПЕТФ субстраті з розмірами ($5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) [31]. Після витримання ПЕТФ впродовж 2 год у $0,2 \text{ M}$ водному розчині Ан при 5°C , повільно додавали $0,2 \text{ M}$ водний розчин $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, охолоджений до 5°C . Через 4 год зразок кілька разів послідовно промивали водою й ацетоном, сушили при 60°C . Товщину плівки ПАН регулювали шляхом зміни часу полімеризації. Провідність цих зразків становила $\sim 10 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Композитні плівки ПАН-ПЕТФ отримували хімічною окиснювальною полімеризацією Ан, заздалегідь введеного в ПЕТФ матрицю, дією хлорноватистої кислоти [32] і розчином хлору у воді. Потім залишки Ан екстрагували органічним розчинником впродовж 6–8 год за методикою [33]. Поверхню ПАН-ПЕТФ композита обробляли розчином КОН впродовж 12–24 год для надання йому більш розвиненої поверхні.

Нові прозорі сенсори на основі композитних плівок на основі ПАН, як чутливого компонента і підтримуючої полімерної матриці ПЕТФ ($5 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$), отримували шляхом полімеризації Ан всередині тонкого поверхневого шару ПЕТФ [34].

Композиційні зразки готували відповідно до способу, який описаний в [29, 30, 32, 35]. Попередньо підготовані плівки витримували в Ан при 25 °С впродовж 120–130 год, обробляли з одного боку водним розчином HOCl впродовж 85 хв [30]. Композитні плівки після полімеризації містять у поверхневому шарі ПАН допований HCl (ПАН- HCl /ПЕТФ). Отримані ПАН- HCl /ПЕТФ плівки обробляли трьома способами. Перший – лужна обробка цих зразків у 1 М водному розчині KOH впродовж 48 год при 25 °С для дедопування ПАН. У цьому випадку поверхневий шар плівки ставав пористим. Ці зразки використані для визначення парів мурашиної кислоти. Потім ці зразки обробляли парами HCl впродовж 30 хв для отримання допованих композиційних плівок з розвинуеною пористою поверхнею. Другий – обробка ПАН- HCl /ПЕТФ плівки в 3 % водному розчині амоніаку впродовж 3 год для дедопування ПАН і збереження морфології плівки без змін. Третій – відновлення потрібної концентрації допанта в зразках ПАН- HCl /ПЕТФ після екстракції і процесів сушіння під дією парів HCl впродовж 30 хв. Цим способом отримували зразки у вигляді прозорих двошарових плівок з плоскою поверхнею [29] і середнім поверхневим опором $\sim 10^5$ Ом/см [29, 30].

ПАН плівки отримано на підкладках з поліамід-6 (ПА-6) (товщина 25 мкм, Goodfellow Cambridge Ltd) та ПЕТФ (товщина 20 мкм, Goodfellow Cambridge Ltd) [35]. Субстрат витримували в Ан, а потім у розчині окисника [22, 30, 36]. З'ясовано, що характер полімерної матриці впливає на глибину проникнення Ан, швидкість полімеризації Ан і розподіл кластерів ПАН. В області низьких частот між фазову поляризаційну релаксацію зачисляють до шаруватої і кластерної будови.

Модифікацію політетрафлуороетиленової (ПТФЕ) підкладки плівками ПАН у розчинах хлоридної, хлорної, яблучної та цитратної кислот описано в [37]. ПТФЕ субстрати витримували в льодяній бані впродовж 2 год у розчині Ан у метиленхлориді та $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, розчиненого в 1 М допуючій кислоті. Після синтезу плівки промивали 1 М розчином відповідної допуючої кислоти, сушили при інфрачервоному світлі. Виявили, що процес допущання-дедопущання-повторне допущання змінює електричні та поверхневі властивості плівок. Визначили зменшення провідності з тривалістю часу витримки, а також практично непровідний стан (дедопований) одержаних ПАН плівок після витримки у воді впродовж 1 год. Після повторного допущання електропровідність цих зразків відновлювалася. Отримані ПАН плівки були гідрофільними, а після процесу дедопування ставали гідрофобними. Після повторного допущання їхня гідрофільність відновлювалась.

Хімічну окиснювальну полімеризацію Ан використано для синтезу ПАН/ПТФЕ багато шарових плівок [38]. Зразки ПТФЕ (3 см×5 см, Sinoma Science & Technology Co. Ltd., Nanjing, China, товщина 20 мкм) витримували в Ан впродовж 8 хв, а потім вертикально занурювали в розчин AmPODCu 1 М HCl і витримували при 0 °С впродовж 20 год. Отриману плівку промивали кілька разів водою і етанолом, сушили у вакуумі при 60 °С впродовж 6 год. З'ясували, що композитна плівка володіє високою провідністю, технологічністю, хорошим розтягуванням, регульованою гідрофільністю та оборотним перетворенням між гідрофобністю і гідрофільністю.

Формування електропровідних плівок ПАН на підкладках з ПЕТФ, бісфенол-А, ПК, ПВДФ і ПВХ товщиною 25, 10, 30, 25 і 30 мкм, відповідно, отримували хімічною окисно-відновною полімеризацією Ан різними окисниками [30]. Полімерні плівки, за винятком ПВХ, витримували в Ан в атмосфері аргону впродовж 48–96 год за кімнатної температури, а плівки ПВХ – в 50 % розчині Ан у *n*-гексані. Як окисники використовували Cl_2 , HOCl , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 у водних розчинах різних

кислот HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HClO_4 , CH_3COOH , HNO_3 як допанти. Отримані плівки ПАН володіють поверхневою електричною провідністю.

Поверхню поліуретану (ПУ) (Tescoflex 60 D, Thermidic Inc., MA, USA) модифікували тонким шаром ПАН [39]. До 1 гАН в дистильованій воді додавали по краплях 1 М HCl та саліцилової кислоти (СК) і нагрівали до розчинення. Смужки ПУ (1×3 см) поміщали в полімеризаційний розчин, додавали надлишок АмПОДС і витримували за кімнатної температури впродовж 12 год. Після чого плівки промивали дистильованою водою і сушили у вакуумній печі при 50 °С.

Полісульфонову плівкову мембрану, отриману за методикою [40], модифіковано електропровідною плівкою ПАН в [41]. Для цього полісульфонову плівку витримували в 0,325 М розчині АН в 1 М розчині HCl і додавали рівний об'єм розчину натрій ортованадату (0,125 М) в 1 М водному розчині HCl . Реакцію проводили впродовж різного часу в льодяній бані. Плівку промивали дистильованою водою і 1 М HCl , сушили у вакуумі при 50 °С впродовж 24 год. Виявили, що впровадження сульфогрупи в полісульфонову матрицю є корисним для формування регулярної структури.

Підготовлену пластинку з плексиглазу (1 см × 5 см) витримували в 1,0 М розчині HCl , що містив 0,1 М аніліну і 0,1 М АмПОДС [42]. Окиснювальну полімеризацію АН проводили за кімнатної температури впродовж 12 год. Визначили, що зі збільшенням часу реакції до 12 год, стабільність ПАН плівки значно поліпшується. Такі ПАН плівки виявили швидку оборотну зміну кольору при зміні рН.

Синтез електроактивних ПАН-нейлон 6 композитних плівок виконано в [43]. Після витримання плівок нейлону 6 в АН впродовж 1 год їх промокали на сухо фільтрувальним папером і витримували у розчині 0,25 М АмПОДС в 2 М HCl впродовж різних періодів. Після закінчення полімеризації плівки промивали дейонізованою водою, 2 М HCl і сушили у вакуумі. З'ясували, що цей метод синтезу композиційних плівок ПАН-нейлон 6 може призвести до надмірного окиснення ПАН, що зменшує вихід зі збільшенням часу полімеризації.

Хімічною полімеризацією АН отримували оптичні 21 мкм шари на субстратах з поліметилметакрилату (ПММК) [44, 45]. Для чого ПММК субстрати витримували впродовж 5 хв у розчині, який містив АН в 2 М HCl і 0,1 М водний розчин АмПОДС.

Електропровідні плівки ПАН/ПММК і ПАН/ПВХ отримували окисненням АН FeCl_3 після витримання їх в розчині АН [46]. Поверхневий опір і прозорість таких плівок при 500 нм становили 10^3 – 10^4 Ω/γ та 60 %–70 %, відповідно. Спостережувані деякі відмінності значень поверхневого опору та прозорості між ПАН/ПММК і ПАН/ПВХ покриттями автори пояснюють відмінностями в їхній морфології.

Гнучкі та провідні композиційні плівки ПАН на поліакрилонітрилі (ПАН) підготовано в [47]. Хімічну окиснювальну полімеризацію АН в розчині 1 М HCl , ініціювали шляхом розпилення 0,25 М розчину АмПОДС в 1 М HCl водному розчині, час реакції становив від 1 до 5 год. Отримані композитні плівки сушили у вакуумній печі при 60 °С впродовж 48 год, потім промивали дистильованою водою і сушили впродовж 5 год. Такі плівки, приготовані з використанням 1 мас.% АН, мали мінімальний поверхневий опір 7,4 $\text{кОм}/\text{см}^2$, виміряний за кімнатної температури. З'ясували, що термічна стабільність композиційних плівок суттєво вдосконалена при збереженні хороших механічних властивостей.

Як бачимо, нанесенням ПАн на полімерні неелектропровідні підкладки можна отримати електропровідні, оптично прозорі, гнучкі, технологічні плівки, що обумовлює їхнє широке застосування. Змінюючи умови синтезу (концентрацію мономеру, окисника, допанта, температуру і час полімеризації тощо) можна регулювати їхню механічну стійкість, електричні та поверхневі властивості. Вибираючи умови модифікації плівкових підкладок зазвичай досягають вищої адгезивної взаємодії, яка і визначає стійкість плівок ПАн при використанні в різних умовах.

Модифікація тканинних субстратів поліаніліном

До субстратів-підкладок, вибраних для модифікації поліаніліном, використано такі тканини, наприклад, з ПЕс [48–49], ПЕТФ [50], віскози [51], вовняно-нейлон-лайкрова [52], шерсті, акрилу і бавовни [55] для створення електропровідних тканин.

Полімеризація Ан на неелектропровідних тканинах з ПЕс, склотканини та високо кремнеземистої тканини проводили хімічною окиснювальною полімеризацією [48]. Субстрати витримували в 0,1 моль розчині Ан в розчинах кислот (*n*-ТСК або HCl) рН 1–2 при 2–5 °С і додавали АмПОДС при постійному обертанні субстратів для забезпечення рівномірної реакції на підкладці. Через 4 год субстрат видаляли з реакційного середовища і промивали водою.

ПЕс тканини (поверхнева щільність 140 г·м⁻², Viatex S.A.) покривали ПАн у процесі його хімічного синтезу, який проводили у водному розчині 2 г·л⁻¹ Ан (співвідношення окисник/мономер становило 1,25) в 0,2 М H₂SO₄ чи 0,2 М HCl кислотах [49]. Попередньо субстрати (6 см × 6 см) для адсорбції Ан і допуючої кислоти витримували впродовж 30 хв, після чого додавали по краплях розчин K₂S₂O₈ (50 мл). Полімеризація тривала впродовж 180 хв без перемішування. Потім тканину, покриту ПАн, промивали водним 0,2 М розчином H₂SO₄ чи HCl і сушили в ексікаторі впродовж 24 год. Збільшення ваги зразка тканин, покритих ПАн-HSO₄⁻ і ПАн-Cl⁻, становило 6 % і 2 %, відповідно. З'ясували, що ступінь допущення (N⁺/N) для ПЕс/ПАн-HSO₄⁻ зразків (0,66), а для ПЕс/ПАн-Cl⁻ (0,28), що свідчить про вищий ступінь окиснення Пан ланцюгів у ПАн-HSO₄⁻ покритті, а також вищу електропровідність.

Електропровідні плівки ПАн отримували на зразках ПЕТФ тканини (Du Pont SA, Турція) розміром 4×5 см [50]. Полімеризацію Ан на зразках проводили окисненням K₂Cr₂O₇ у водних розчинах різних концентрацій HCl. Зразки промивали розбавленим розчином HCl, сушили у вакуумі впродовж 24 год. Виявили, що ПАн/ПЕТФ композитні тканини володіють хорошими механічними властивостями ПЕТФ та електропровідністю ПАн. Визначили, що електропровідність тканин зростає зі збільшенням вмісту ПАн. Досліджено, що кількість ПАн, який утворюється на ПЕТФ тканині, з часом досягає насичення впродовж 2 год при 0 °С і 20 °С та впродовж 1 год при 40 °С і 60 °С. З'ясували, що поверхневий опір ПАн/ПЕТФ композитних тканин, які зберігали під вакуумом, більший у 5 разів, ніж ПАн/ПЕТФ, які зберігали в атмосферних умовах.

Композити на основі ПАн і нетканої тканини (ПЕТФ або віскоза) отримано в [51]. Зразки площею 5 см² витримували у водному розчині 0,5 М аніліну і 0,05 М *n*-додецилбензилсульфонату при перемішуванні впродовж 1 год, промивали розчином Ан і додавали 0,5 М FeCl₃. Тканини витримували в розчині впродовж 1, 3 або 24 год і промивали 1,0 М HCl. Дослідили, що такі композити з електропровідністю понад 0,06 См·см⁻¹ володіють електрохромними властивостями. Зміна забарвлення

спостерігалася з зеленого (ЕмС) на синій/фіолетовий (ПНАн) при накладанні потенціалу ± 3 В впродовж 1 хв. Зміна кольору була оборотною до 10 циклів. Невелика кількість циклів, на думку авторів, ймовірно, пов'язана з порушенням перенесення електрона внаслідок склеювання полімеру з тканиною-субстратом.

Підготовлену вовняну-нейлон-лайкрову тканину, яка складається з 90,5 % вовни, 8,0 % нейлону і 1,5 % лайкри (CSIRO Textile and Fibre Technology) витримували у розчині Ан в HCl (pH 1,4) [52]. АмПОДС додавали до розчину Ан по краплях впродовж 30 хв, а потім перемішували ще впродовж 17 год при -2 °С. Питомий поверхневий опір такої тканини становив $342 \text{ к}\Omega/\text{см}^2$. Дослідження впливу розтягнення на провідність тканини з ПАН покриттям виявило, що зі збільшенням деформації опір тканини зменшувався.

Зразки тканини нейлон 6 (43×30 см, KATRI, Korea) після простої підготовки використали для приготування композитних матеріалів з ПАН [53]. Для порівняння, покриття тканини проводили за двома різними процедурами, а саме в окремій ванні, і в змішаній ванні. Для процесу нанесення ПАН способом в окремій ванні, максимальна провідність отримана шляхом витримки тканини в 100 % Ан при 40 °С впродовж 3 год і полімеризацією в $0,25$ М АмПОДС при 5 °С впродовж 1 год. У процесі в змішаній ванні полімеризацію проводили додаванням розчину окисника при перемішуванні впродовж 30 хв при 5 °С, молярне співвідношення анілін : окисник : HCl $1 : 1 : 0,7$. Максимальна провідність ($0,6 \times 10^{-1} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) досягнута шляхом витримки тканини у водному розчині Ан в $0,5$ М HCl при 40 °С впродовж 1 год. З'ясували, що багаторазові кислотні та лужні обробки ніяких суттєвих змін в провідність композитних тканин не вносили. Виявили, що при дії світла впродовж 100 год провідність знизилася менш, ніж на 1 порядок.

Вплив плазмової газової (кисень, аміак, аргон) обробки на електропровідність і продуктивність ПАН-нейлон 6 вивчали в [54]. Зразки нейлонової тканини (43×30 см, Korea Apparel Testing Research Institute, Korea) витримували у водному розчині Ан в $0,35$ М HCl при 40 °С впродовж 2 год. Полімеризацію ініціювали розчином АмПОДС у HCl за молярного співвідношення Ан : АмПОДС : HCl, яке становило $1 : 0,7 : 1$ і проводили при 5 °С впродовж 30 хв. Отримані зразки сушили під вакуумом. Виявлено, що кисень найбільш агресивний та ефективний газ для плазмової обробки порівняно з аміаком і аргонном. Після кисневої обробки на поверхні волокон утворюються різні функціональні групи, такі як COOH і C=O. Визначили, що провідність ПАН-нейлон 6 тканин, оброблених кисневою плазмою, стабільніша до повторюваних циклів прання, ніж ПАН-нейлон 6 тканин без попередньої плазмової обробки. З'ясували, що підвищення провідності тканин відбувається за умови збільшення концентрації Ан до $0,5$ М. Подальшого збільшення електропровідності можна досягнути збільшенням кількості шарів ПАН. Провідність тканин з одним шаром становить від $21,6$ – $22,2 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, з двома – від $21,4$ – $21,9 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, а трьома – від $21,1$ – $21,6 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$.

Тканини з шерсті, ПЕТФ, нейлону 6, акрилу та бавовни (Japanese Standards Association) модифіковано ПАН [55]. Підготовлені зразки тканин ($5 \text{ см} \times 5 \text{ см}$) витримували у розчині, що містив $0,02$ М Ан і окисник ($0,0096$ М KIO_3 , $0,024$ М АмПОДС або $0,008$ М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у водному розчині $0,5$ н HCl). Полімеризацію Ан проводили при 25 °С, потім зразки промивали дистильованою водою, витримували в $0,5$ н HCl впродовж 15 хв і сушили при 50 °С. З'ясували, що шар ПАН селективно формується на шерсті у разі полімеризації Ан з використанням KIO_3 як окисника з утворенням цистеїнової кислоти ($\text{Cys-SO}_3\text{H}$) внаслідок окиснення цистеїнових

зв'язків (Cu–S–S–Cu) у шерсті, яка зв'язується з селективно утвореним Пан на шерстяній тканині.

Хімічну окиснювальну полімеризацію Ан на зразках тканин (rapama weave, поверхнева густина $239 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$) проводили в [56]. Зразки тканини витримували впродовж 3 год при $0\text{--}5^\circ\text{C}$ в 1 М розчині Ан в 1 М HCl і поступово додавали охолоджений ($0\text{--}5^\circ\text{C}$) 1 М розчин АмПОДС в 1 М HCl. Співвідношення окисник/анілін становило 1 : 1. Полімеризацію проводили при безперервному помірно-му перемішуванні впродовж 1 год при $0\text{--}5^\circ\text{C}$. Зразки промивали 1 М розчином HCl і дистильованою водою.

У дослідженні [57] нанесено Пан на комерційний фільтрувальний папір (Whatman 40) для чого папір просочували водним розчином Ан в 2 М HCl і впродовж 2–3 хв, додавали по краплях 30 % H_2O_2 . Зразки промивали водою та етанолом і сушили. Емеральдинову сіль Пан (зелений колір), яка утворилась на фільтрувальному папері, перетворювали в емеральдинову основу (синій колір) шляхом обробки 0,1 М розчином NaOH. Виявили, що обробка емеральдинової солі 0,01 М розчином NaBH_4 перетворює Пан у лейкоемеральдинову форму (безбарвна).

Як бачимо, зі сказаного, тканинні субстрати-підкладки можна з успіхом використовувати для створення композитних матеріалів з Пан. Такі композити за умов обробки поверхні субстрату володіють високою оборотністю переходів Пан із однієї форми в другу, адгезивністю компонентів і електропровідністю.

Модифікація субстратів на основі волокон поліаніліном

Як субстрати-підкладки для модифікації Пан використовують також різні волокна, наприклад, нейлонові [58], пропіленові [59], шовкові [60], кокосові [61], целюлозні [62] та інші для створення електропровідних волокон.

Електропровідні та ізотермічно стабільні волокна Пан:нейлон-6,6 отримано в [58]. Нейлон-6,6 витримували в мурашиній кислоті, по краплях додавали розчин 5, 10, 15 і 20 % аніліну. Волокна залишали на ніч у холодильнику, після додавали 1 М розчин АмПОДС. Модифіковані волокна промивали двічі дистильованою водою і ацетоном, залишали на ніч у 2 % водному розчині аміаку, знову промивали двічі дистильованою водою. Електрична провідність композитів Пан:нейлон-6,6, отриманих з різних концентрацій Ан (5, 10, 15 і 20 %), варіювала від 10^{-5} до $10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Простий метод отримання Пан на нетканих матеріалах, виготовлених з поліпропіленових волокон, описано в [59]. Зразки тканин розміром $5 \text{ см} \times 5 \text{ см}$ витримували у розчині, що містив 0,2 М Ан у $0,2 \text{ МН}_2\text{SO}_4$ впродовж 10 хв за кімнатної температури, а потім у 0,1 М АмПОДС за різних періодів часу і промивали дейонізованою водою. Для отримання різної товщини Пан покриті на підкладках зразки кілька разів покривали Пан. Покриті тканини сушили у вакуумі впродовж 24 год при 70°C . Виявили, що такий метод можна застосовувати до всіх м'яких поглинаючих матеріалів, таких як папір, синтетичні та натуральні тканини.

Електропровідні композитні волокна поліанілін/волокна шовку (Пан/ВШ) отримано полімеризацією *in situ* [60]. Шовкові волокна диспергували у водному розчині Ан, до якого впродовж 30 хв додавали водний розчин АмПОДС в розчині HCl. Суміш перемішували впродовж 24 год за кімнатної температури. Отримані композитні волокна промивали дейонізованою водою, сушили у вакуумі при 40°C . Провідність композитів Пан/ВШ становила $0,9\text{--}1,2 \times 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Ці композитні

волокна володіють кращими електричними і термічними властивостями, ніж окремо взяті компоненти ВШ і ПАН.

Електропровідні волокна на основі кокосових волокон (КВ), (EPAGRI Empresa de Pesquisa Agropecuária Extensão Rural de Santa Catarina, Brazil) і ПАН отримано *in situ* окиснювальною полімеризацією АН на КВ з використанням $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ або АмПОДС як окисника [61]. КВ витримували у водному розчині АН (0,2 М) в HCl (0,1 М) при перемішуванні за кімнатної температури, через 10 хв додавали водний розчин окисника. Молярні співвідношення $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O} : \text{АН} : \text{АмПОДС}$ становили 3 : 1 і 1 : 1, відповідно. Через 6 год композити промивали водним розчином HCl , сушили у вакуумі за кімнатної температури. Електропровідність композиційних матеріалів, виготовлених при використанні $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ і АмПОДС, становила $\sim 1,5 \times 10^{-1}$ і $1,9 \times 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, відповідно. КВ/ПАНі чистий ПАН, використані як електропровідні добавки для зміни структури та властивості поліуретану, отриманого з касторової олії. Композити ПУ/КВ-ПАН характеризувалися вищою електропровідністю, ніж чистий ПУ і ПУ/ПАН. Крім того, композиційні матеріали ПУ/КВ-ПАН змінювали свій електричний опір при застосуванні напруги стиснення.

Композити поліанілін-целюлозні волокна (ПАН-ЦВ), доповані трьома неорганічними кислотами (H_2SO_4 , H_3PO_4 і HCl), отримано полімеризації АН *in situ* [62]. Целюлозні волокна (Mudanjiang Hengfeng Co. Ltd, Canada) витримували в Ану льодяній бані, додавали розчин кислоти, перемішували впродовж 40 хв і додавали по краплях розчин АмПОДС. Співвідношення мас АН : АмПОДС становило 4 : 3. Полімеризацію проводили при постійному перемішуванні впродовж 105 хв. Отримані модифіковані ЦВ промивали кілька разів водою, сушили при 105°C впродовж 10 хв. Виявили, що провідність і вогнетривкість композитів зростає зі збільшенням кількості нанесеного ПАН. З'ясували, що властивості композитів можна поліпшити допуванням ПАН еквімолярною сумішшю кислот H_3PO_4 і H_2SO_4 або H_3PO_4 і HCl . Наявність H_2SO_4 і HCl у кислотній суміші надає чудової провідності, а H_3PO_4 надає хорошу вогнетривкість таким композитам. Дослідили, що провідність і вогнетривкість композитів залишалися стабільними після 30 днів зберігання в природних умовах.

Модифіковане карбоксильною групою поліакрилонітрильне волокно (кПАНВ) [63] використовували як субстрат для осадження ПАН [64]. 0,5 гк ПАНВ волокна диспергували в 1 М водному розчині HCl , що містив 0,2 МАН і додавали 0,2 М АмПОДС в 1 М водному розчині HCl . Суміш піддавали обробці ультразвуком впродовж 30 хв і витримували впродовж ночі при $5\text{--}10^\circ\text{C}$. Зразки промивали дистильованою водою і сушили при 60°C . Порівняно з немодифікованим ПАН волокном, синтезовані кПАНВ волокна мали значно вищу адсорбційну ємність для АН, оптимальна адсорбція відбувалася в діапазоні рН 3,0–6,0.

Гібридні матеріали на основі ЦВ з провідним ПАН покриттям отримані в [65]. Целюлозні волокна (Carter Holt Harvey NZ) витримували в розчині АН (0,5 М) і *n*-додецилбензенсульфонаті (0,05 М) у воді при перемішуванні впродовж 1 год, промивали розчином мономера (0,5 М) і додавали АмПОДС (0,5 М). Час полімеризації становив 3 год. Отримані електропровідні ЦВ промивали водою і піддавали обробці ультразвуком в етанолі, промивали HCl (1,0 М) для допування Cl^- йонами з наступним промиванням водою. Електропровідність одержаних гібридних матеріалів становила $2,6 \times 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. На поверхню волокон з ПАН покриттям наносили срібло хімічним відновленням Ag^+ до Ag^0 . Композити у формі емеральдинової

основи ПАН додавали безпосередньо в 0,1 М розчин AgNO_3 , ЕМО окиснювалася до перніграніліну, а Ag^+ відновлювався до Ag^0 на поверхні волокна з ПАН покриттям. Отримані волокна промивали дистильованою водою, обробляли ультразвуком в етанолі. Провідність таких зразків ставала меншою стосовно композита ЦВ/ПАН, ймовірно, через поганий електричний контакт між наночастинками срібла, а також меншою базовою провідністю окисненого ПАН.

20 мкм волокна целюлози (J. Rettenmaier & Söhne GmbH-Co, Rosenberg, Germany), покривали 0,1 мкм шарами ПАН впродовж реакції окиснення аніліну АмПОДС [66]. У підсумку питома електропровідність волокон зростала від $4,0 \cdot 10^{-14} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ до $0,41 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. На модифіковані ПАН волокна наносили частинки срібла шляхом його відновлення з розчину AgNO_3 . Провідність таких композитів становила $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

За таких умов модифікації ЦВ поліаніліном електропровідність отриманих композитів в [66] на три порядки нижча за електропровідність ПАН/ЦВ, отриманих в [65].

Нанокompозитні плівки бактерицидна целюлоза/поліанілін (БЦЛ/ПАН) одержано хімічною окиснювальною полімеризацією Ан [67]. До водного розчину Ан, що містив БЦЛ, додавали по краплях водний розчин HCl (35 мас. %) до pH 3, перемішували впродовж 1 год і додавали АмПОДС як окисник і ТСК як допant. Молярне співвідношення мономер : окисник : допant становило 4 : 1 : 2. Полімеризацію проводили за кімнатної температури впродовж 2 год. З'ясували, що окисник і допant мають суттєвий вплив на електричну провідність і термостійкість нанокompозитних плівок. ПАН у нанокompозитних плівках має кулясту структуру з середніми розмірами зерен, починаючи від 100 до 200 нм.

Гнучкі та електропровідні композити на основі nanoцелюлози та ПАН отримані *in situ* окиснювальною полімеризацією гідрохлориду Ан у водній суспензії nanoцелюлози при використанні АмПОДС як окисника [68]. 0,2 г порошку гідрохлориду Ан і 0,44 г АмПОДС розчиняли у дистильованій воді. Розчин гідрохлориду Ан додавали до водної суспензії ниткоподібних нанокристалів (0,5 мас %) целюлози (відбілена лляна нитка (Jayashree Textiles, Kolkata, India) з наступним додаванням по краплях АмПОДС. Вагове співвідношення гідрохлорид Ан : nanoцелюлоза становило 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7. Суміш перемішували впродовж 24 год за кімнатної температури, розбавляли та промивали дейонізованою водою при центрифугуванні. Плівки формували методом поливу і випаровування розчинника на чашках Петрі. Виявили, що тонка композитна плівка має хорошу гнучкість – плівку товщиною 50 мкм можна зігнути на 180° , не зламавши. Електропровідність отриманих композитних плівок зростає від 10^{-6} до $10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ зі збільшенням вмісту ПАН від 10 до 20 % (мас) зі збереженням тієї ж величини провідності при збільшенні вмісту ПАН від 20 до 30 мас. %. Композитна плівка володіє покращеною термічною стабільністю вище 300°C [68].

У дослідженні [69] Ан (21,5 ммоль) і 1,4-фенілендіамін (3,05 ммоль) розчиняли в 1 М водному розчині HCl , суміш охолоджували на льодяній бані до $0-5^\circ\text{C}$, додавали 5 г джутових волокон (ДжВ) і перемішували впродовж 5 хв. Полімеризацію Ан проводили розчином АмПОДС (7,1 ммоль) у 1 М розчині HCl при 5°C впродовж 65 хв, а потім – впродовж ночі за кімнатної температури. Депротонований композит ПАН/ДжВ використовували для адсорбційних досліджень. Дослідили, що максимальна адсорбція загального хрому (Cr(VI) і Cr(III)) 72 і 48 % для початкового Cr(VI) становила 10 і 50 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$, відповідно, спостерігалася при pH 3–4.

Електростатичне притягання йонів хромату протонованою аміно групою композита ПАН/ДжВ з утворенням моношарового покриття $62,9$ і $62,5 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ відбувається при рН 3–4, відповідно. Адсорбційна рівновага Cr(VI) $50\text{--}500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ усталюється впродовж 40–120 хв.

Модифікація ПАН синтетичних, штучних і природних волоконних матеріалів надає цим матеріалам високої електричної провідності ($0,15 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, $0,26 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ чи $0,41 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) [60, 61, 65, 66]), вищої термічної стійкості [67, 68], вогнетривкості [62] і високих адсорбційних властивостей стосовно Cr(VI) і Cr(III) – 72 і 48 % [69]. Наведені приклади модифікації ПАН волоконних матеріалів різної природи дають підстави вважати, що подібній модифікації можна піддавати бавовняні чи лляні тканини з наданням їм різних властивостей, у тім числі й антибактеріальних.

Застосування композиційних матеріалів поліанілін – полімерна підкладка

Щільний і однорідний ПАН шар на поверхні пористої поліетиленової підкладки – композит ПЕ/ПАН набуває селективних властивостей до розділення газів O_2 і N_2 . Максимальна проникливість газу або газова селективність такої мембрани залежать від ступеня допування. Коефіцієнт селективності газу для розділення суміші O_2/N_2 становив 9,5. З'ясували, що взаємодія між O_2 і ПАН у електропровідній формі зумовлює високу ефективність розділення газів O_2 і N_2 [23]. Для модифікованих ПАН поліуретанових плівок коефіцієнт селективності *o*-амінобензойної кислоти і ацетил саліцилової кислоти становив 22 і 16,5, відповідно [39].

Модифіковані ПАН зразки ПЕС застосовували для визначення сульфат-йонів та сірки діоксиду у зразках вина і результати узгоджували з даними, які отримали за методом йодометричного титрування. Виявили, що такі плівки можна використовувати впродовж ~10 вимірювань низьких концентрацій сульфат-йона (до $0,5 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) і ~5 вимірів для вищих концентрацій аналіту. Відтворюваність, простота підготовки і низька вартість плівок дає змогу їх використати як одноразову систему для вимірювання [27].

Модифіковані ПАН джутові волокна використовували як ефективний адсорбент шестивалентного хрому зі стічних вод [69]. Модифіковане карбоксильною групою поліакрилонітрильне волокно з нанесеним шаром ПАН має потенційне застосування в адсорбції важких металів і захисному одязі [63, 64].

Композитні плівки ПАН на полісульфоновій мембрані можуть мати потенційне застосування як електропровідні мембранні матеріали та матеріали для сенсорів [40]. ПАН плівки на поліетиленових трубках були опробовані для датчика оптичного сенсора на газоподібний аміак. Дослідили, що $\log \ln(A/A_0)$ є строго лінійною залежністю від \lg (концентрації аміаку) в межах 180–18000 ppm [24]. З'ясували, що сформований у поверхневих шарах ПЕТФ плівки прошарок ПАН може бути чутливим елементом сенсора на NH_3 . Використання ПАН-ПЕТФ разом з двоканальною оптичною схемою, дає змогу працювати в більш ширшому діапазоні концентрацій (для аміаку, наприклад, 1–20000 ppm) [32]. Плівки ПАН на поліметилметакрилаті також застосовували для оптичного визначення NH_3 (<10 частин на мільйон) [44, 45]. Газові сенсори на основі поліпропіленових тканин, покритих ПАН, виявили високу швидкодію для летких органічних сполук з часом відклику (~10 с). Визначено порядок чутливості до летючих органічних сполук етанол > хлороформ > толуен > ацетон > етил ацетат. Крім того, такий сенсор на три порядки чутливіший на аміак, ніж інші сенсори на нього [59].

Електропровідні волокна на основі кокосових волокон і поліаніліну можна використовувати для сенсорів [61]. Автори [31] виявили можливість застосування ПЕТФ плівок, модифікованих ПАН як матеріалів для хімічних і біологічних сенсорів. Прозорі сенсори на основі ПАН як чутливого компонента і підтримуючої полімерної матриці ПЕТФ мають розвинену пористу поверхню і дають сильні, швидкі, оборотні й лінійні відклики оптичного сенсора подвійного характеру, залежно від форми ПАН, на аміак (якщо ПАН у допованому стані) або мурашину кислоти (якщо ПАН у дедопованому стані). Дослідили, що міцність зв'язку цього сенсорного матеріалу сильно залежить від стану його поверхні та доступності молекул аналіту до кластерів ПАН. Обробка зразків ПАН-НСІ/ПЕТФ композитних плівок розчином КОН полегшувала доступність молекул аналіту до кластерів ПАН [34].

Модифіковані ПТФЕ підкладки плівками ПАН у розчинах хлоридної, хлорної, яблучної та цитратної кислот [37] забезпечують хорошу характеристику цих матеріалів для використання як нейтральних зондових покриттів. Матеріали на основі ПАН/ПТФЕ багат шарових плівок можуть мати широке практичне застосування в електромагнітному екрануванні, фотоелектричному перетворенні, сенсорних матеріалах та інших високотехнологічних галузях промисловості [38]. З'ясували, що поліестерну тканину, склотканину та висококремнеземну тканину з ПАН покриттям можна ефективно використовувати для екранування електромагнітних перешкод у діапазоні частот 100–1000 МГц. УФ-В дослідження тканин з ПАН покриттям виявило, що 98 % енергії поглинається і тільки 2 % відбивається. Ефективність екранування становила від 3 до 11 дБ у діапазоні частот 8–12 ГГц [48].

Волокна з нейлон 6,6, модифіковані поліаніліном можуть бути перспективними для багатьох застосувань, що потребують поєднання електропровідності з ізотермічною стабільністю [58]. Гнучкі та провідні композитні плівки поліаніліну на поліакрилонітрильних субстратах володіють хорошими механічними властивостями та мають великі можливості для розвитку широкого спектра застосувань як біологічно активні субстрати, провідні плівкові матеріали, сенсорні матеріали і мембрани [47]. Композитні волокна поліанілін/волокна шовку можуть мати потенційне застосування в текстилі, біологічних та інших функціональних матеріалах [60]. Гнучкі й електропровідні, біодеградуючі композити наноцелюлоза/ПАН є перспективними матеріалами для використання як сенсорів, елементів акумуляторів та електропровідних клеїв [68]. З'ясували, що поліестерні тканини (ПЕС/ПАН- HSO_4^- , ПЕС/ПАН- Cl^-) можна використовувати як провідні матеріали, а також як матеріали для антистатичних покриттів [49]. Повідомлено, що тканини панамі, покриті ПАН, мають відмінні властивості УФ-захисту. Електричне значення опору тканини, покритої ПАН, становило 350 Ω . Середня електромагнітна ефективність екранування та середня величина абсорбції такої тканини становили 3,8 дБ і 48 %, відповідно [56]. Дослідили, що гібридні матеріали на основі целюлозних волокон з ПАН покриттям із включеннями наночастинок срібла виявили антимікробну активність, зокрема, проти золотистого стафілокока. Такі композити можна використовувати при виробництві пластмас і пакувальних матеріалів, надаючи їм унікальних властивостей: окисно-відновний потенціал, електропровідність і антимікробні властивості [65].

Модифіковану ПАН пластинку з плексиглазу використовували для вимірювання рН при фіксованій довжині хвилі – λ_{max} . Плівки виявили оборотні зміни кольору в

межах рН 2–12. Оскільки плівки мають $pK_a \sim 6,7$, то точне вимірювання рН від 5 до 8 можна проводити з часом відклику менше 1 с. Оскільки Пан плівки нетоксичні і біологічно сумісні, то такі оптичні сенсори добре підходять для *in vivo* вимірювання рН крові [42]. Можливість використання модифікованого Пан фільтрувального паперу як кислотнo-лужного сенсора, а також для фільтрування кислот та основ досліджено в [57]. Чутливість такого сенсора на аміак становила 45 ппм у парах та 14 ппм для визначення аміаку в розчині [57].

Спектр застосування композиційних матеріалів поліанілін – полімерна підкладка досить широкий, але невичерпаний до кінця. Як видно з результатів дослідження сучасних наукових публікацій, присвячених проблемам модифікації неелектропровідних полімерів різного походження, сьогодні напрацьовано достатньо багато прикладів застосування такого виду композиційних матеріалів.

Висновки

Хімічну окиснювальну полімеризацією аніліну за наявності в реакційному середовищі різних великорозмірних полімерних матеріалів проводять з використанням як окисників здебільшого амонійпероксодисульфат чи водний ферум(III)-хлорид. Підкладками слугують головнo прозорі синтетичні, пластичні (гнучкі) полімери, а також наявні приклади модифікації штучних і природних полімерів, наприклад, віскози, кокосових і джутових волокон, а також шовкових волокон і тканин.

Вибір умов синтезу та відповідного субстрату дає змогу отримувати на різних за природою макроповерхнях електроактивні, селективні та стабільні плівки поліаніліну, які можуть з успіхом бути використані для різних технологічних цілей. Отримані композитні матеріали апробовані, як оптичні, хемо-, біо- і рН сенсори, антикорозійні, антистатичні, електростатичні та протимікробні покриття, матеріали для екранування електромагнітних хвиль і ультрафіолетових променів, органічних оптико-електронних приладів, штучних м'язів, електроди для хімічних джерел струму, супер конденсаторів, а також як електропровідні тканини.

ЛІТЕРАТУРА

1. MacDiarmid A.G. «Synthetic Metals»: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – Vol. – 125. – P. 11–22.
2. Wallace G.G., Spinks G.M., Kane-Maguire L.A.P., Teasdale P.R. *Electroactive polymers. Intelligent Materials Systems*: Boca Raton London New York Washington, D.C. CRC Press LLC, 2003. – 230 p.
3. The handbook of conducting polymers. *Conjugated polymers processing and applications* / Ed: Skotheim T.A., Reynolds J.R, 3rd ed. U.S: CRC Press, 2007. – 645 p.
4. Shiota Y. Organic materials for electronic and optoelectronic devices // *J. Mater. Chem.* – 2000. – Vol. 10. – P. 1–25.
5. Hatchett D.W., Josowicz M. Composites of Intrinsically Conducting Polymers as Sensing Nanomaterials // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108, No 2. – P. 746–769.
6. Eftekhari A. *Nanostructured conductive polymers*: John Wiley & Sons Ltd., 2010. – 776 p.
7. Ковальчук Э.П., Томилов А.П., Остапович Б.Б., Яцишин М.Н. Электропроводящие полимеры. *Электрохимия органических соединений в начале XXI века.* – М.: 2008, «Компания Спутник». С. 496–537.

8. Bhadra S., Khastgir D., Singh N.K., Lee J.H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // *Prog. Polymer Sci.* – 2009. – Vol. 34, Is. 8. – P. 783–810.
9. Osama O., Kimura O., Kabata, T. A. solid electrolytic paper battery containing electro-conductive polymers // *Electron. Commun. Jpn.* – 1992. – Vol. 75, Is. 12. – P. 1123–1129.
10. Novak P., Müller K., Santhanam K.S.V., Haas O. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries // *Chem. Rev.* – 1997. – Vol. 97, Is. 1. – P. 207–281.
11. Kim J.H., Cho J.H., Cha G.S. Conductimetric membrane strip immunosensor with polyaniline-bound gold colloids as signal generator // *Biosens. Bioelectron.* – 2000. – Vol. 14, Is. 12. – P. 907–915.
12. Яцишин М., Ковальчук С. Поліанілін: хімічний синтез, механізм синтезу, структура і властивості, легування // *Праці НТШ.* – 2008. – Vol. 21. – P. 87–102.
13. Malinauskas A. Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer.* – 2001. – Vol. – 42, Is. 9. – P. 3957–3972.
14. Toshima N., Hara S. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers // *Prog. Polym. Sci.* – 1995. – Vol. 20, Is. 1. – P. 155–183.
15. Gospodinova N., Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* – 1998. – Vol. 23, Is. 8. – P. 1443–1484.
16. Steskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer. IUPAC Technical Report // *Pure Appl. Chem.* 2002. – Vol. 74, No. 5. – P. 857–867.
17. Cho J., Shin K.-H., Jang J. Polyaniline micropattern onto flexible substrate by vapor deposition polymerization-mediated inkjet printing // *Thin Solid Films.* – 2010. – Vol. 518, Is. 18. – P. 5066–5070.
18. Koul S., Chandra R., Dhawan S.K. Conducting polyaniline composites: a reusable sensor material for aqueous ammonia // *Sens. Actuators. B-Chem.* – 2001. – Vol. 75, Is. 3. – P. 151–159.
19. Demidovaz E.N., Drachev A.I., Grigor'eva G.A. Investigation of Electrotransport Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) Track Membranes Modified by Plasma of Aniline // *Russ. J. Electrochem.* – 2009. – Vol. 45, Is. 5. – P. 533–537.
20. Anand J., Palaniappan S., Sathyanarayana D.N. Conducting polyaniline blends and composites // *Prog. Polym. Sci.* – 1998. – Vol. 23. – P. 993–1018.
21. Riede A., Steskal J., Helmstedt M. In-situ prepared composite polyaniline films // *Synth. Met.* – 2001. – Vol. 121, Is. 1–3. – P. 1365–1366.
22. Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – Vol. 28, Is. 12. – P. 1701–1753.
23. Elyashevich G.K., Smirnov M.A., Kuryndin I.S., Bukošek V. Electroactive composite systems containing high conductive polymer layers on poly(ethylene) porous films // *Polym. Adv. Technol.* – 2006. – Vol. 17, Is. 9–10. – P. 700–704.
24. Jin Z., Su Y., Duan Y. Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor // *Sens. Actuators. B-Chem.* – 2001. – Vol. 72, Is. 1. – P. 75–79.
25. Neoh K.G.; Teo H.W., Kang E.T. Enhancement of Growth and Adhesion of Electroactive Polymer Coatings on Polyolefin Substrates // *Langmuir.* – 1998. – Vol. 14, Is. 10. – P. 2820–2826.
26. Wang J.G., Neoh K G., Kang E.T. Polyaniline–palladium composite coatings for metallization of polyethylene substrate // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 218, Is. 1–4. – P. 231–244.
27. DeMarcos S., Alcubierre N., Galban J., Castillo J.R. Reagentless system for sulphite determination based on polyaniline // *Anal. Chem. Acta.* – 2004. – Vol. 502, Is. 1. – P. 7–13.
28. Korzhenko A.A., Tabellout M., Emery J R., Pud A.A., Rogalsky S., Shapoval G.S. Dielectric relaxation properties of poly(ethylene-terephthalate)–polyaniline composite films // *Synth. Met.* – 1998. – Vol. 98, Is. 2. – P. 157–160.

29. Pud A.A., Tabellout M., Kassiba A., Korzhenko A.A., Rogalsky S.P., Shapoval G.S., Houzé F., Schneegans O., Emery J.R. The poly(ethylene terephthalate)/polyaniline composite: AFM, DRS and EPR investigations of some doping effects // *J. Mater. Sci.* – 2001. – Vol. 36, Is. 14. – P. 3355–3363.
30. Pud A.A., Rogalsky S.P., Shapoval G.S., Korzhenko A.A. The polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite 1. Peculiarities of the matrix aniline redox polymerization // *Synth. Met.* – 1999. – Vol. 99, Is. 2. – P. 175–179.
31. Liu C.-D., Wu S.-Y., Han J.-L., Hsieh K.-H. Patterned Conductive Polyaniline Films Fabricated Using Lithography and In Situ Polymerization // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2010. – Vol. 115, Is. 4. – P. 2271–2276.
32. Дуборіз Є.П., Фатеева К.Ю., Пуд О. А., Шаповал Г.С. Пристрій для реєстрації оптичного відгуку сенсорних плівкових полімерних матеріалів // Патент UA №30781. Квітень 11, 2008.
33. Пуд О.А., Рогальський С.П., Фатеева К.Ю., Шаповал Г.С. Спосіб одержання сенсорного електропровідного полімерного композиційного матеріалу // Патент UA №75761. Травень 15, 2006.
34. 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.
35. Tabellout M., Fatyeyeva K., Baillif P.-Y., Bardeau J.-F., Pud A.A. The influence of the polymer matrix on the dielectric and electrical properties of conductive polymer composites based on polyaniline // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2005. – Vol. 351, Is. 33–34. – P. 2835–2841.
36. Pud A.A., Shapoval G.S., Kukhar V.P. The method of manufacture of the sensor conducting polymer composite material. Ukrainian claim for invention rights N94010153, Mai 11, 1993.
37. Li D.-F., Wang W., Wang H.-J., Jia X.-S., Wang J.-Y. Polyaniline films with nanostructure used as neural probe coating surfaces // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 255, Is. 2. – P. 581–584.
38. Zhou H., Shi Z., Lu Y. Conducting polyaniline/poly(tetrafluoroethylene) composite films with tunable surface morphology and hydrophilicity // *Synth. Met.* – 2010. – Vol. 160, Is. 18–19. – P. 1925–1930.
39. Sreenivasan K. Identification of salicylic acid using surface modified polyurethane film using An imprinted layer of polyaniline // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 583, Is. 2. – P. 284–288.
40. Chen M.H., Chiao T.C., Tseng T.W. Preparation of sulfonated polysulfone/polysulfone and aminated polysulfone/polysulfone blend membranes // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1996. – Vol. 61, Is. 7. – P. 1205–1209.
41. Lu Y., Wang L., Zhao B., Xiao G., Ren Y., Wang X., Li C. Fabrication of conducting polyaniline composite film using honeycomb ordered sulfonated polysulfone film as template // *Thin Solid Films.* – 2008. – Vol. 516, Is. 18. – P. 6365–6370.
42. Jin Z., Su Y., Duan Y. An improved optical pH sensor based on polyaniline // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2000. – Vol. 71, Is. 1–2. – P. 118–122.
43. Neoh K.G., Tay B.K., Kang E.T. Oxidation and ion migration during synthesis and degradation of electroactive polymer–nylon 6 composite films // *Polymer.* – 2000. – Vol. 41, Is. 1. – P. 9–15.
44. Nicho M.E., Trejo M., Garcia-Valenzuela A., Saniger J.M., Palacios J., Hu H. Polyaniline composite coating interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas // *Sens. Actuators. B-Chem.* – 2001. – Vol. 76, Is. 1–3. – P. 18–24.
45. Hu H., Trejo M., Nicho M.E., Saniger J.M., Garcia-Valenzuela A. Adsorption kinetics of optochemical NH₃ gas sensing with semiconductor polyaniline films // *Sens. Actuators. B-Chem.* – 2002. – Vol. 82, Is. 1. – P. 14–23.

46. Wan M., Li M., Li J., Liu Z. Transparend and conducting coatings of polyaniline composites // *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 259, Is. 2. – P. 188–193.
47. Zhai G., Fan Q., Tang Y., Zhang Y., Pan D., Qin Z. Conductive composite films composed of polyaniline thin layers on microporous polyacrylonitrile surfaces // *Thin Solid Films*. – 2010. – Vol. 519, Is. 1. – P. 169–173.
48. Dhawan S.K., Singh N., Venkatachalam S. Shielding behaviour of conducting polymer-coated fabrics in X-band, W-band and radio frequency range // *Synth. Met.* – 2002. – Vol. 129. – P. 261–267.
49. Molina J., Esteves M.F., Fernández J., Bonastre J., Cases F. Polyaniline coated conducting fabrics. Chemical and electrochemical characterization // *Eur. Polym. J.* – 2011. – Vol. 47. – P. 2003–2015.
50. Kutanis S., Karakisla M., Akbulut U., Sacčak M. The conductive polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite fabrics // *Composites. A.* – 2007. – Vol. 38. – P. 609–614.
51. Kelly F.M., Meunier L., Cochran C., Koncar V. Polyaniline: Application as solid state electrochromic in a flexible textile display // *Displays*. – 2013. – Vol. 34. – P. 1–7.
52. Wu J., Zhou D., Looney M.G., Waters P.J., Wallace G.G., Too C.O. A molecular template approach to integration of polyaniline into textiles // *Synth. Met.* – 2009. – Vol. 159. – P. 1135–1140.
53. Oh K.W., Hong K.H., Kim S.H. Electrically Conductive Textiles by in situ Polymerization of Aniline // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1999. – Vol. 74, Is. 8. – P. 2094–2101.
54. Oh K.W., Kim S.H., Kim E.A. Improved Surface Characteristics and the Conductivity of Polyaniline–Nylon 6 Fabrics by Plasma Treatment // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – Vol. 81, Is. 3. – P. 684–694.
55. Hirase R., Shikata T., Shirai M. Selective formation of polyaniline on wool by chemical polymerization, using potassium iodate // *Synth. Met.* – 2004. – Vol. 146, Is. 1 – P. 73–77.
56. Onar N., Aksit A.C., Ebeoglugil M.F. et al. Structural, Electrical, and Electromagnetic Properties of Cotton Fabrics Coated with Polyaniline and Polypyrrole // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 114, Is. 4. – P. 2003–2010.
57. Dutta D., Sarma T.K., Chowdhury D., Chattopadhyay A.A. Polyaniline-containing filter paper that acts as a sensor, acid, base, and endpoint indicator and also filters acids and bases // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2005. – Vol. 283. – P. 153–159.
58. Khalid M., Mohammad F. Preparation, FTIR spectroscopic characterization and isothermal stability of differently doped fibrous conducting polymers based on polyaniline and nylon-6,6 // *Synth. Met.* – 2009. – Vol. 159, Is. 1–2. – P. 119–122.
59. Qi J., Xu X., Liu X.X., Lau K.T. Fabrication of textile based conductometric polyaniline gas sensor // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2014. – Vol. 202. – P. 732–740.
60. Xia, Y., Lu, Y. Fabrication and properties of conductive conjugated polymers/silk fibroin composite fibers. // *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 68. – P. 1471–1479.
61. Merlini C., Barra G.M.O., Schmitz D.P., Ramôa S.D.A.S., Silveira A., Araujo T.M., Pegoretti A. Polyaniline-coated coconutfibers: Structure, properties and their use as conductive additives in matrix of polyurethane derived from castor oil // *Polymer Testing*. – 2014. – Vol. 38. – P. 18–25.
62. Wu X., Qian X., An X. Flame retardancy of polyaniline-deposited paper composites prepared via in situ polymerization // *Carbohydr. Polym.* – 2013. – Vol. 92. – P. 435–440.
63. Sha B., Wang J., Zhou L., Zhang X., Han L., Zhao L. Adsorption of organic amines from wastewater by carboxyl group-modified polyacrylonitrile fibers // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 128. – P. 4124–4129.
64. Wang J., Zhang K., Zhao L., Ma W., Liu T. Adsorption and polymerization of aniline on a carboxylic group-modified fibrous substrate // *Synth. Met.* – 2014. – Vol. 188. – P. 6–12.

65. Kelly F.M., Johnston J.H., Borrmann T., Richardson M.J. Functionalised Hybrid Materials of Conducting Polymers with Individual Fibres of Cellulose // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 35. – P. 5571–5577.
66. Stejskal J., Trchova M., Kovarova J., Prokes J., Omastova M. Polyaniline-coated cellulose fibers decorate with silver nanoparticles // *Chemical Papers.* – 2008. – Vol. 62. – P. 181–186.
67. Lee B.-H., Kim H.-J., Yang H.-S. Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films // *Curr. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 12. – P. 75–80.
68. Liu D.Y., Sui G.X., Bhattacharyya D. Synthesis and characterization of nanocellulose-based polyaniline conducting films // *Compos. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 30. – P. 31–36.
69. Kumar P.A., Chakraborty S., Ray M. Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber // *Chem. Eng. J.* – 2008. – Vol. 141, Is. 1–3. – P. 130–140.

SUMMARY

Yuliia HNIZDIUKH¹, Myhaylo YATSYSHYN¹, Natalya PANDYAK²

SURFACE MODIFICATION OF POLYMER MATERIALS OF POLYANILINE *IN SITU*

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

²*National Forestry Engineering University of Ukraine,
Generala Chuprynky Str. 105, 79057 Lviv, Ukraine*

Methods of production of conductive polyaniline films on the large-size (plate, sheet, strip, threads, fibers, etc.) polymeric substrates of different nature have been discussed.

It is shown that both nonconducting polymeric films of different nature (namely polyethylene, polyethylene terephthalate, polytetrafluoroethylene, polyamide), woven fabric materials (on the base of polyester, nylon, viscose, wool) and natural, artificial and synthetic fibers (such as silk, coconut, cellulose, polypropylene and others) can be modified successfully by polyaniline layer. Such composite materials possess selectrical conductivity, optical transparency, flexibility, adaptability, high mechanical strength and fire resistance properties.

The physicochemical properties and examples of the application of composite materials on the base of polyaniline and electrical nonconductive polymers of natural, artificial, and synthetic origins are examined.

Keywords: aniline, polyaniline, nonconductive polymers, modification, application

Стаття надійшла 24.10.2014.
Після доопрацювання 27.12.2014.
Прийнята до друку 15.01.2015.

УДК 546.57.641.665

Лідія БОЙЧИШИН, Мирослава КОВБУЗ, Оксана ГЕРЦИК, Богдан КОТУР

**ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ РЕАКЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА
НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ Fe–Nb–B,
ЛЕГОВАНИХ Y, Gd, Tb АБО Dy**

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

Оцінено електрохімічну активність зразків аморфних металевих сплавів (АМС): Fe₈₄Nb₂B₁₄, Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂, Fe₈₂Nb₂B₁₄Gd₂, Fe₈₂Nb₂B₁₄Tb₂, Fe₈₂Nb₂B₁₄Dy₂ у 5,0 М водному розчині КОН. Виявлено, що всі досліджувані зразки під час циклічної вольтамперометрії у водних розчинах КОН за температур (293–313) К є стабільними. Найбільш корозійностійким є АМС Fe₈₂Nb₂B₁₄Tb₂.

Встановлено двостадійність процесу корозії сплавів Fe₈₄Nb₂B₁₄, Fe₈₂Nb₂B₁₄Tb₂ і Fe₈₂Nb₂B₁₄Dy₂. Показано, що захисні шари легованих Tb і Dy сплавів після десятиразової анодної поляризації у 5,0 М водних розчинах КОН ущільнюються.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, струм корозії, потенціал корозії, енергія активації.

Вступ

Температура суттєво впливає на швидкість процесів хімічної, в тім і газової корозії металів [1–4]. З підвищенням температури процеси окиснення металів відбуваються значно швидше, незважаючи на зниження їхньої термодинамічної ймовірності. Характер впливу температури на швидкість окиснення металів виявляється температурною залежністю константи швидкості хімічної реакції (при кінетичному контролі процесу окиснення металів) або коефіцієнта дифузії (при дифузійному контролі процесу), яка виражається тим самим експоненціальним законом

$$k = Ae^{-E_a/RT},$$

де k – константа швидкості хімічної реакції або коефіцієнт дифузії; A – стала, що пов'язана зі стеричним фактором і кількістю зіткнень реагуючих груп; E_a – енергія (теплота) активації хімічної реакції або дифузії; R – газова стала; T – абсолютна температура.

У більшості випадків температура чинить суттєвий вплив на швидкість електрохімічної корозії металів, оскільки змінює швидкість дифузії, перенапругу електродних процесів, ступінь анодної пасивності, розчинність деполяризатора (наприклад, кисню) і вторинних продуктів корозії:

1) у процесі корозії металів у кисневмісних кислотах (наприклад, у розчинах сульфатної кислоти), яка відбувається з гідрогенною деполяризацією, підвищення температури електроліту знижує перенапругу виділення водню і простежується експоненційна залежність швидкості корозії від температури;

2) у процесі корозії металів у нейтральних електролітах, яка відбувається з кисневою деполяризацією, підвищення температури знімає перенапругу йонізації кисню, прискорює дифузію його до поверхні кородуючого металу, але зменшує розчинність;

3) у багатьох випадках вплив температури на швидкість електрохімічної корозії металу оцінюється зміною якості захисної плівки. Наприклад, швидкість корозії цинку в дистильованій воді при підвищенні температури від 50 °C зростає, доходить до максимуму, а потім різко знижується. Це пояснюється тим, що в області температур 50–95 °C на металі утворюється зерниста, погано прилягаюча до нього плівка вторинних продуктів корозії зі слабкими захисними властивостями, тоді як нижче і вище цієї температурної області формується щільна, добре прилягаюча до металу плівка з високими захисними властивостями;

4) внаслідок різного впливу підвищення температури на анодні і катодні електродні процеси електрохімічної корозії, на різних металах може дуже змінитися не тільки швидкість корозії, але й полярність електродів [4].

При 150 °C швидкість корозії алюмінію у дистильованій воді дорівнює $\approx 0,04$ г/(м²·доба), а при 200 °C вона становить 0,25 г/(м²·доба). Корозія в усіх цих випадках має рівномірний характер, пітинг не виявлений. Після витримки протягом декількох днів при вищих температурах (наприклад, при 275 °C) швидкість корозії зростає в 10–20 разів. Корозія проходить безпосередньо вздовж границь зерен, спричиняючи швидке руйнування металу [5].

Враховуючи те, що сплави на основі заліза, які містять РЗМ є перспективними електродними матеріалами для електрохімічного виділення водню з лужних розчинів, ми дослідили вплив температури реакційного середовища на антикорозійну тривкість аморфних сплавів Fe–Nb–B (РЗМ), що має важливе значення для використання в електрокаталізі.

Матеріали та методика дослідження

Об'єктами дослідження були стрічкові аморфні металеві сплави такого складу: Fe₈₄Nb₂B₁₄, Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂, Fe₈₂Nb₂B₁₄Gd₂, Fe₈₂Nb₂B₁₄Tb₂, Fe₈₂Nb₂B₁₄Dy₂, одержані методом гартування з рідкого стану в атмосфері гелію (*melt spinning*) (швидкість охолодження розплаву 10⁶ K/c).

Для дослідження зміни корозійної стійкості стрічки АМС в агресивних середовищах різної температури використовували метод вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичною розгорткою в часі заданого потенціалу поверхні металу. Вольтамперометричні вимірювання проводили в термостатованій комірці при температурі (293–313) K за допомогою приладу Potentiostat type EP 20A за триелектродною схемою. Робочим електродом була пластинка з досліджуваного аморфного матеріалу площею 0,15 см², електрод порівняння – насичений каломелевий, допоміжний – платинова пластинка площею 2 см². Поляризаційні криві розчинення АМС – електродів знімали у водному розчині КОН з концентрацією 5,0 моль/л зі швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ/с. Розрахунок електрохімічних параметрів корозії аморфних сплавів проводили за рівнянням Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i.$$

Результати експерименту та їх обговорення

Підвищення температури корозійного середовища прискорює дифузійний рух йонів OH^- до поверхні електрода, що сприяє їхньому концентруванню на металевій поверхні. Окиснення поверхні електрода внаслідок електрохімічної реакції зумовлює також формування щільних окисно-гидроксидних захисних шарів, під якими відбувається пасивація металевої поверхні [6–8]. Однак підвищення температури середовища також може спричинити, у випадку надлишкової кількості йонів OH^- , локальне розчинення нерозчинних оксидів унаслідок перетворення їх у розчинні гідроксополуки. У цьому випадку антикорозійна тривкість АМС-електродів знижується, що зумовлює приріст струмів корозії при малих відхиленнях потенціалів корозії. Це стосується не тільки кисневмісних сполук базового металу Fe, а також й металевих легуючих добавок Nb та РЗМ [9–11].

Результати корозійних досліджень аморфних металевих сплавів у 5,0 М водному розчині КОН, як зображено на рис. 1–3 та у табл. 1, засвідчують, що в сильнолужних середовищах унаслідок десятиразової поляризації в межах $-1,0$ В до $+1,0$ В усі зразки зберігають корозійну стійкість. Найменші густини струмів корозії спостерігаються на АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ і становлять $(0,11 \pm 0,26) \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$.

Треба звернути увагу на електрохімічні характеристики аморфних сплавів, які були зафіксовані на вольтамперограмах, знятих у розчинах, збагачених молекулярним киснем. Потенціали корозії цих АМС-електродів унаслідок одноразової анодної поляризації зсуваються в анодний бік на $0,1$ В, набуваючи значень $-(0,67 \pm 0,63)$ В. Десятиразова поляризація електродів приводить до стабілізації значення $E_{\text{кор}}$, які для електрода $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ становлять $-0,67$ В, а для легованих РЗМ – $-0,62$ В (див. табл. 1).

Як відомо, з підвищенням температури агресивного середовища зростає дифузія йонів у приелектродному шарі. Це пояснює окиснення поверхні АМС-електродів, що описується незначним зсувом потенціалів корозії в анодний бік (рис. 1–3, табл. 1).

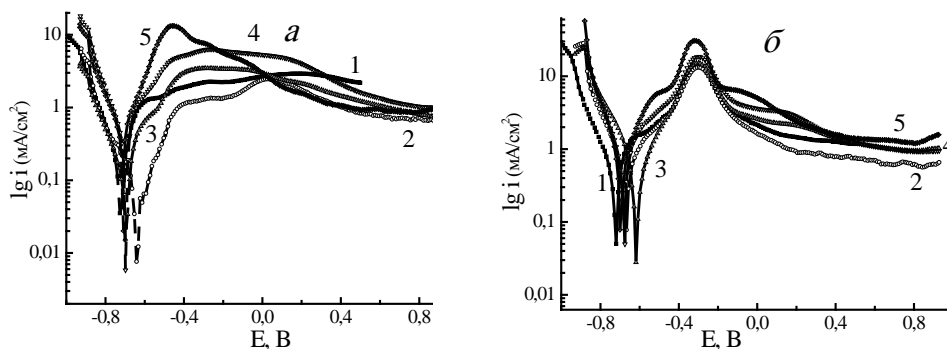


Рис. 1. Початкові поляризаційні криві (а) та після десятиразової анодної поляризації (б) $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ -електрода у 5,0 М водному розчині КОН при різних температурах: 1 – 293 К; 2 – 293 К, розчин насичений O_2 ; 3 – 298 К; 4 – 303 К; 5 – 313 К.

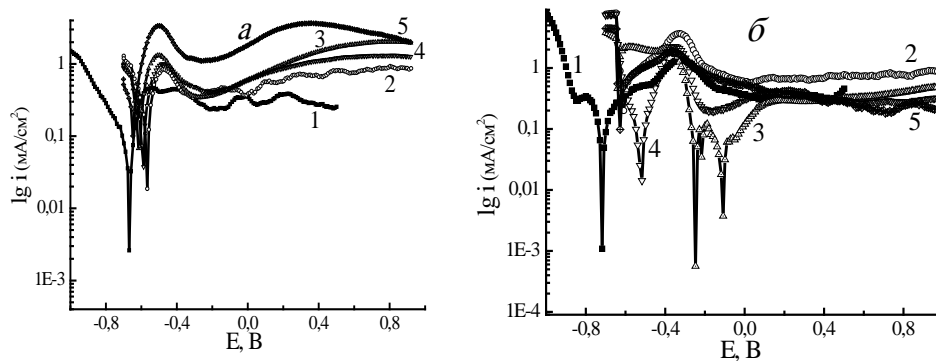


Рис. 2. Початкові поляризаційні криві (*a*) та після десятиразової анодної поляризації (*б*) $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ -електроди у 5,0 М водному розчині КОН при різних температурах: 1 – 293 К; 2 – 293 К, розчин насичений O_2 ; 3 – 298 К; 4 – 303 К; 5 – 313 К.

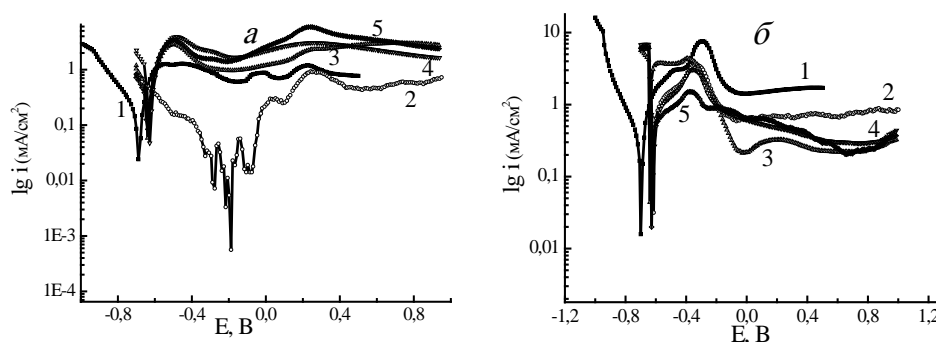


Рис. 3. Початкові поляризаційні криві (*a*) та після десятиразової анодної поляризації (*б*) $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ -електроди у 5,0 М водному розчині КОН при різних температурах: 1 – 293 К; 2 – 293 К, розчин насичений O_2 ; 3 – 298 К; 4 – 303 К; 5 – 313 К.

На рис. 4, *a*, *б* зображено зміну $E_{\text{кор.}}$ та $i_{\text{кор.}}$ залежно від наявності легуючих елементів і багаторазового навантаження потенціалу. Для усіх досліджуваних сплавів збагачення агресивного середовища киснем підвищує їхню антикорозійну тривкість (рис. 4, *a*, крива 1,3). Потенціали корозії зсуваються в анодний бік. Збільшення кількості поляризаційного навантаження в деаерованому середовищі приводить до часткового руйнування захисних шарів, що зумовлює зсув $E_{\text{кор.}}$ у катодний бік, а $i_{\text{кор.}}$ зростає. Очевидно, приріст струмів корозії пов'язаний з виходом йонів феруму в розчин у вигляді розчинних гідроксосполук.

Легування аморфних металевих сплавів 2-ма ат.% РЗМ утруднює процеси йонізації поверхні АМС-електродів, тобто корозійна стійкість зростає завдяки практично повній нерозчинності оксидів РЗМ при кімнатній температурі.

Таблиця 1

Корозійні характеристики АМС-електродів при різних температурах 5,0 М водного розчину КОН (а-початкова поляризація, б-після десятиразової поляризації в межах (-1,0+1,0)В)

Т. К	а		б	
	-Е _{кор.} , В	i _{кор.} ·10 ⁵ , А/см ²	-Е _{кор.} , В	i _{кор.} ·10 ⁵ , А/см ²
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄				
293	0,73	3,56	0,72	5,05
293 (розчин насичений О ₂)	0,64	0,77	0,67	7,93
298	0,70	1,57	0,62	2,78
303	0,70	0,59	0,68	5,05
313	0,71	2,03	0,70	7,81
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂				
293	0,68	1,3	0,73	5,61
293 (розчин насичений О ₂)	0,58	0,91	0,61	11,30
298	0,62	1,76	0,65	35,40
303	0,61	2,18	0,62	1,81
313	0,67	0,51	0,67	15,90
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂				
293	0,69	1,08	0,67	3,51
293 (розчин насичений О ₂)	0,55	3,15	0,61	10,90
298	0,62	6,55	0,62	54,70
303	0,56	0,43	0,61	3,20
313	0,66	0,10	0,59	0,40
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂				
293	0,67	0,26	0,72	0,11
293 (розчин насичений О ₂)	0,57	1,85	0,61	10,70
298	0,62	6,74	0,64	46,10
303	0,59	3,77	0,52	1,42
313	0,65	9,92	0,63	9,69
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂				
293	0,69	2,46	0,70	1,58
293 (розчин насичений О ₂)	0,53	2,86	0,62	3,16
298	0,64	5,81	0,64	4,40
303	0,63	4,70	0,62	10,50
313	0,64	8,39	0,63	1,98

При вибраних нами температурному інтервалі (293–313) К та швидкості сканування потенціалу 50 мВ/с у випадку Fe₈₄Nb₂B₁₄, Fe₈₂Nb₂B₁₄Tb₂ і Fe₈₂Nb₂B₁₄Dy₂ фіксуються дві стадії процесу корозії. З підвищенням температури агресивного середовища енергія активації корозійних процесів знижується, що свідчить про прискорення процесу окиснення в цілому і, зокрема, очевидно, частинне розчинення захисних оксидних шарів при (303–313) К у 5,0 М КОН, окрім тих щільних, які самочинно утворюються на ювенільній поверхні (див. табл. 2).

У випадку АМС, легованих Y та Gd, простежується низький енергетичний бар'єр корозії, який, практично, не залежить від температурного інтервалу (293–313) К і процес окислювального розчинення фіксується як одностадійний.

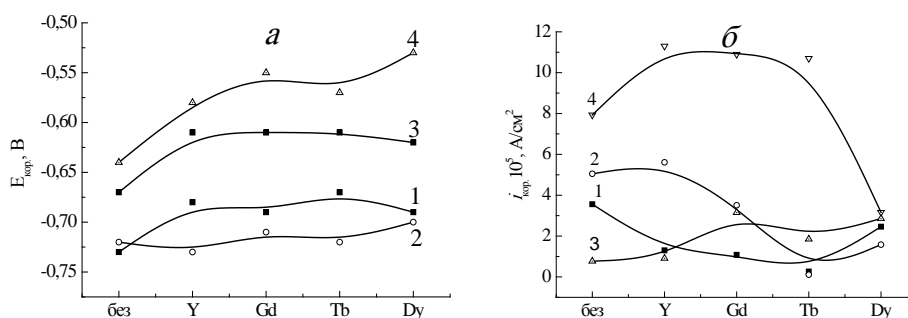


Рис. 4. Залежність потенціалу (*a*) та струму (*б*) корозії Fe–Nb–В–РЗМ-електродів у 5,0 М водному розчині КОН після першої (1, 3) та десятої анодної поляризації (2, 4) в межах (-1,0–1,0) В при $T = 293$ К.

Таблиця 2

Активацийні характеристики корозійних процесів АМС у 5,0 М водному розчині КОН в інтервалі температур (293–313) К і багаторазовій поляризації електрода

АМС	Температурний інтервал, К	E_a , кДж/моль	
		1 поляризація	10 поляризація
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	293–303	145,9	48,7
	303–313	85,6	28,5
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	293–313	33,1	15,2
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	293–313	33,8	93,3
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	293–303	276	225,0
	303–313	82,7	158,0
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	293–298	69,9	164,0
	303–313	47,8	142,0

Висновки

Нелегований сплав $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ має досить високу початкову протикорозійну тривкість у 5,0 М водному розчині КОН в інтервалі (293–303) К, яка внаслідок багаторазової поляризації знижується втричі.

Добавки ітрію підвищують швидкість розчинення. Легування 2 ат.% тербію або диспрозію підвищує антикорозійну тривкість АМС Fe–Nb–В–(РЗМ) приблизно в 3–5 разів, яка під час багаторазової поляризації підвищується.

За активацийними параметрами визначено двостадійність процесу корозії сплавів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ і $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$. Захисні шари легованих Tb і Dy сплавів після десятиразової анодної поляризації ущільнюються, про що свідчить збільшення енергії активації порівняно з початковою поляризацією електродів у 5,0 М водних розчинах КОН.

ЛІТЕРАТУРА

1. Улиг Г.Г., Реві Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
2. Герцик О., Ковбуз М., Беднарська Л. Вплив температури на корозійну стійкість аморфних металевих сплавів на основі алюмінію // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2009. – Вип. 50. – С. 312–316.
3. Green T., Britz D. Kinetics of the deuterium and hydrogen evolution reactions at palladium in alkaline solution // J. Electroanal. Chem. – 1996. - №412. – P. 59-66.
4. Флорианович Г. М., Лазоренко-Маневич Р.М. Роль компонентов раствора в процессах активного растворения металлов // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. – ВИНТИ. – 1990. – Т. 16. – С. 3–54.
5. Калужена С.А, Муратова С.А. Пассивация железа в слабощелочном растворе при различных температурах и гидродинамических условиях // Вестник ВГУ. Сер. Химия. – 2004. – № 1. – С. 50–54.
6. Беднарська Л.М., Герцик О.М., Ковбуз М.О. Вплив елементного складу аморфних металевих сплавів Fe–Me–Si–B на каталітичну активність у окисно-відновлювальних реакціях // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2007. – Т.8. № 3. – С. 533–537.
7. Герцик О.М., Ковбуз М.О., Беднарська Л.М. Аморфізація та елементний склад металевих сплавів як антикорозійні чинники // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. - № 2. – С. 172–174.
8. Lysov V.I., Tsaregradskaya T.L., Turkov O.V. Determination of temperature and temporal interval of stability of structure and properties of multicomponent amorphous alloys // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2012. – Vol. 25(64), No 1. – P. 184–192.
9. Huilong Y., Yufu S. Microstructure and Properties of Fe-Based Coating on Column Surface Formed by High Frequency Induction Cladding, // J. Surf. Eng. Mater. Adv. Techn. – 2012. – Vol. 2 – P. 40–43.
10. Стрюков А. В., Галушко А. С., Рябухин А. Г. и др. Электрохимическое поведение аморфных сплавов на основе железа и кобальта в щелочном электролите // Вестник ЮУрГУ, Серия хим. – 2012. – Вып. 10. – С. 45–51.
11. Marzo F.F., Pierna A.R., Barranco J. et al. Optimization of the microstructure and corrosion resistance of Finemet type alloys in KOH solutions // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 875–878.

SUMMARY

Lidia BOICHYSHYN, Oksana Hertsyk, Myroslava Kovbuz, Bogdan Kotur

INFLUENCE OF THE REACTION ENVIRONMENT ON ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF METALLIC ELECTRODES Fe–Nb–B DOPED BY Y, Gd, Tb OR Dy

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

Electrochemical activity of samples of the amorphous metallic alloys (AMA): Fe₈₄Nb₂B₁₄, Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂, Fe₈₂Nb₂B₁₄Gd₂, Fe₈₂Nb₂B₁₄Tb₂, Fe₈₂Nb₂B₁₄Dy₂ in 5,0 M aqueous solution of potassium hydroxide was investigated. All samples after cyclic voltammetry in 5,0 M KOH aqueous solution at temperatures (293–313) °C are stable. The Fe₈₂Nb₂B₁₄Tb₂ alloy exhibits the highest corrosion resistance.

Two stages of corrosion of alloys $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ and $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ were determined. Protective layers of doped by Tb and Dy alloys after ten times anodic polarization in 5,0 M aqueous solution of KOH are packed.

Keywords: amorphous metallic alloys, corrosion current, corrosion potential, activation energy.

Стаття надійшла 26.06.2014.
Після доопрацювання 27.11.2014.
Прийнята до друку 15.01.2015.

УДК 541.138: 54.061/.062: 543.253: 54-39: 541.459

Mykola BLAZHEYEVSKIY and Olena MOZGOVA

DETERMINATION OF THE PEROXIDES BY ELECTROCHEMICAL METHODS

*National University of Pharmacy,
Pushkinska Str., 53, 61002 Kharkiv, Ukraine
e-mail: blazejewski@ukr.net*

In review the electrochemical behavior of peroxides, typically used as disinfectants, antiseptics and bleaching agents (e.g. hydrogen peroxide, potassium peroxomonosulphate (Oxone®), sodium perborate, organic peracids, hydroperoxides, dialkyl peroxides and acyl peroxides) on the different electrode materials was introduced. At some electrodes an excellent separation of their redox peaks can be obtained and the results are utilized in the amperometric and voltammetric electroanalysis of these peroxides over a wide range of their concentrations. A simple novel methods was given for a simultaneous potentiometric analysis of these peroxides using platinum, gold, stainless steel, carbon glass electrodes etc. Factors affecting the selectivity, sensitivity and response time were examined in detail. The current research on peroxides detection is mainly focused on electrode modifications including the application of nanomaterials in order to decrease the overpotential and increase the electron transfer kinetics was showed. The possibility of peroxides determination by electrochemical methods with applications ranging from the medical, pharmaceutical and paper industry to household washing powder was demonstrated.

Keywords: determination, peroxides, electrochemical methods, disinfectant and pharmaceuticals.

Hydrogen peroxide (H_2O_2) and other peroxides are involved in a wide variety of industrial processes. Hydrogen peroxide, potassium peroxomonosulfate (PMS) and peroxycarboxylic acids (PCA) are used as disinfecting and bleaching agents [1–7] with applications ranging from the medical, pharmaceutical and paper industry to household washing powder, and they are also attractive reactants for decontamination of chemical warfare agent [8–10].

Therefore development of analytical methods their quantitative determination has an outstanding important value. Numerous methods for determination of peroxides are described in the literature. In this review we will consider the modern electrochemical methods of quantitative determination of the most used peroxides in medicine and industry. Most of them are based on the oxidizing properties of peroxides.

In the early work [11] a titration (potentiometrically or with visual definition titration endpoint) of Caro acid with H_2O_2 in sulfuric acid medium solution by NaAsO_2 was investigated.

The original version of iodometric method for simultaneous determination of H_2SO_5 - $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - H_2O_2 , based on H_2O_2 titration by permanganate in acid solution followed by the

addition of iodine solution and back titration with thiosulfate to determine of H_2SO_5 was developed by Bodin [12]. Then Cu_2I_2 and KI were added to the solution and iodine was titrated by thiosulfate for determination $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. It is also possible used potentiometric titration: H_2O_2 by permanganate, H_2SO_5 by thiosulfate and then $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ by iodometric titration (after adding to solution a mixture Cu_2I_2 and KI).

Improvement of this method by adjusting the determination conditions was described in the [13]. A platinum electrode was used in titration of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_5 and KMnO_4 at pH 1.8. The pH was increased to 4 with sodium acetate for the titration H_2SO_5 with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, and KI– CuSO_4 was added for final titration of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

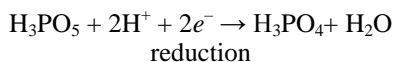
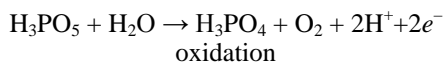
In the early Hungarian scientists work the methods based on direct titration each of peroxides by solution orthoarsenic acid with amperometric method of titration endpoint definition was described [14–15]. This method is also suitable for the determination of other peroxide compounds in the simultaneous presence, for example, H_2O_2 and PAA or peroxomonophosphoric acid (PMPA).

Spectrophotometric, titrimetric, and polarographic techniques were compared for stability testing of commercially available benzoyl peroxide (BP) pharmaceuticals. Initial testing revealed comparable results but significant discrepancies were observed on prolonged testing. The titrimetric procedure employed showed little degradation of the BP at elevated temperatures, while both the spectrophotometric and polarographic methods demonstrated radical potency losses under the conditions of testing. Agreement was excellent between the polarographic and spectrophotometric procedures above 70 per cent of the original assay with a significant divergence being noted only below this level. A rapid, reproducible procedure of sufficient accuracy for pharmaceutical product stability and control purposes was presented [16].

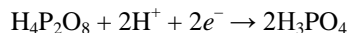
Potassium peroxydisulphate-alkali halide systems have been studied by direct current (dc-) and alternative current (ac-) polarography. When the mercury drop of the mercury electrode becomes covered by a film of adsorbed bromide or iodide ions, a peak due to peroxydisulphate (PDS) ion is found in the ac-polarogram at a potential more negative than that of the halide peak. This peak was probably due to a product of a chemical reaction between the PDS ion and halide ion close to the surface of the mercury electrode (DME). The determination of the PDS ion by ac-polarography was described [17].

In the paper [18] the possibility of selective potentiometric titration PMS by tin (II) solution in the presence of sulfuric acid and potassium bromide. Titration was carried out using spiral platinum and saturated calomel electrodes. Auxiliary electrode was connected by Agar bridge.

The voltammetric behavior of PMPA and peroxodiphosphoric acid (PDPA) on a platinum microelectrode with periodical renewal of the diffusion layer was studied. PMPA gave an oxidation and a reduction wave which corresponded to the following overall irreversible processes:

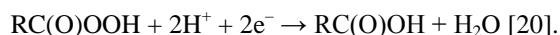


PDPA gave a wave corresponding to the irreversible reduction of $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ according to the following scheme:



The voltammetric technique provided a method for the determination of the two peracids, even in the presence of H_2O_2 . The kinetics of the hydrolysis of PDPA to give PMPA had been studied by this method and the results supported the mechanism suggested by Crutchfield. The kinetic analysis of the reduction wave of $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ at various acidities showed that one hydrogen ion is involved in the rate determining step of the overall electrode process and gave a lower limit for the second dissociation constant of PDPA. The mechanism of electrochemical reduction of PDPA and PDS was compared with the mechanism of their reaction with the iodide ion. Similarities between the electrode reactions and the reactions in the homogeneous phase were observed [19].

A voltammetric study of the reduction of some substituted perbenzoic acids in aqueous solution had been performed by using a platinum microelectrode with periodical renewal of the diffusion layer. The acids gave a cathodic wave corresponding to the irreversible process. Analysis of the reduction waves shows that the potential-determining step involved a molecule of undissociated peracid and one electron. The effect of substituents on the half-wave potential had also been investigated and the mechanism of electroreduction of peroxyacids was compared with the mechanism of their reduction by iodide ions. It reduced according to the overall equation:



An iodometric method for the rapid microdetermination of organic peroxides, utilizing electrochemical reduction in the iodine-iodide system, was developed. After complete reaction between peroxide and iodide in an acidic semi-aqueous medium the iodine produced is reduced at a rotating platinum electrode, at constant potential. Electronic integration is used. Organic peroxides of different reactivities had been analyzed by making use of the increased rate of reaction at elevated temperatures. Accurate and precise results were obtained for samples at the 1 mg level and the total time of analysis varied from 8 to 20 min, depending on reactivity [21].

A direct reductimetric method for the determination of PDS, hydrogen peroxide, sodium perborate, nitrate and nitrite in fairly concentrated phosphoric acid medium with iron(II) was developed, with both potentiometric and visual end-point detection. Cacoetheline, Methylene Blue, thionine, Azure A, Azure B, Azure C, Toluidine Blue, new Methylene Blue, ferroin, N-phenylanthranilic acid, p-ethoxychrysoidine and barium diphenylaminesulphonate were used as indicators. The method is useful in the analysis of binary mixtures of PDS and H_2O_2 or perborate and in the estimation of the nitrate content of fertilizers [22].

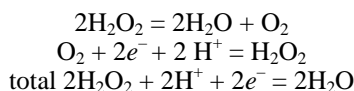
The electrochemical behavior of PMPA on platinized platinum was studied. The process of electroreduction was irreversible and involved one electron in the rate-determining step. From the dependence of the half-wave potential on the acidity it was concluded that the species H_3PO_5 , $[\text{H}_2\text{PO}_5]^-$, and $[\text{HPO}_5]^{2-}$ were simultaneously reduced. The electrode reaction was interpreted in terms of a mechanism involving nucleophilic attack by the electrode on the outer peroxidic oxygen of the depolarizer, and mechanistic analogies with the reduction of H_3PO_5 by iodide ion were discussed [23].

In [24] the electrochemical studies of H_2O_2 at platinum disc electrode under quiescent and steady state conditions, in the pH range of 2–12.3 in a universal buffer medium were carried out. At all pH values, a mixed cathodic-anodic wave was obtained. The anodic had being due to oxidation of peroxide to oxygen. At pH values below 6, one

more cathodic wave in addition to the mixed wave was obtained. The cathodic part of the mixed wave was due to the reduction of oxygen (founded by the catalytic decomposition of peroxide) to hydrogen peroxide. The additional cathodic wave was, however, due to the reduction of the undecomposed H_2O_2 to water. At pH values below six, the cathodic part of the mixed wave decreased, with the equivalent rise in the additional cathodic wave. Electrode kinetic-parameters were evaluated employing chronoamperometry, chronopotentiometry and rotating disc electrode voltammetry. Thus the possible mechanism for the reduction of peroxide can be summed up as follows:

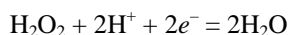
(1) At $\text{pH} < 6$ oxygen obtained from the decomposition of peroxide forms the cathodic part of the mixed wave and the second additional cathodic wave was due to the reduction of H_2O_2 to water.

(a) Cathodic part of the mixed wave.

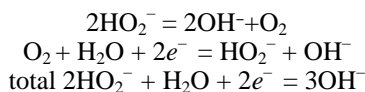


The observed reaction was the reduction of peroxide to water.

(b) Second cathodic wave



(2) At $\text{pH} > 6$, the reduction process was the same as (a) above. In alkaline solution



The voltammetric behavior of the catalytic reduction of perborate at carbon paste electrodes modified with Prussian blue was compared with that of hydrogen peroxide. Good linearity was observed between the voltammetric current and the concentration from 1 to 100 ppm H_2O_2 as perborate. The influence of the paste composition and other variables were studied [25].

The voltammetric procedures for PCA and acyl peroxides determination in mixtures based on selective PCA (peroxybutylacetic and peroxytetradecanoic acids) electrochemical reduction on a gold rotation electrode and PCA and acyl peroxides (lauryl peroxide, diacetyl dipersebacyanate) mixture electrochemical reduction on HCE on the background of dimethylformamide ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NClO}_4$ 0.1 mol l^{-1} solution were described. The peroxyacids reduction current on a gold disk electrode was directly proportional to the concentration at $E_{1/2} = 0.12$ V (vs. SCE) within $0.5\text{--}5 \times 10^{-3}$ mol l^{-1} [26].

The H_2O_2 concentration by a voltammetric method involving a rotating disk electrode (RDE) was determined. The oxidation limiting current at +0.4 V/SCE was proportional to the concentration of H_2O_2 founded in 1 mol l^{-1} KNO_3 containing a phosphate buffer, pH 7.5. An analytical blank was prepared «in situ» by addition of catalase enzyme to avoid interferences. The detection limit obtained was 5×10^{-9} mol l^{-1} [27].

A chemically modified electrode for the amperometric detection of H_2O_2 was described by electrodeposition of a copper heptacyanonitrosylferrate(II) (CuHNF) film on the surface of a glassy carbon (GC) electrode, the overvoltages for both oxidation and reduction of H_2O_2 can be drastically decreased. Cyclic voltammetry at the resulting modified electrode revealed the presence of two pairs of redox peaks corresponding to the $\text{Cu(I)}\text{--Cu(II)}$ and $\text{Fe(II)(CN)}_5\text{NO--Fe(II)(CN)}_5\text{NO}$ redox couples, respectively. The

modified electrode was less prone to fouling and shows enhanced sensitivity for hydrogen peroxide. Various electrochemical response characteristics were investigated. When applied as an electrochemical sensor in a flow-injection system, the modified electrode permitted detection of H_2O_2 at lower potentials than at the unmodified electrode surface. Thus greatly improved the selectivity. A linear amperometric response range with H_2O_2 was obtained between $0.4 \mu\text{mol l}^{-1}$ and 1 mmol l^{-1} . The relative standard deviation for 30 repetitive injections with a $10 \mu\text{mol l}^{-1}$ H_2O_2 solution over a 30 min period was less than 4 % [28].

The electrocatalytic reduction of H_2O_2 was studied for carbonaceous electrodes modified with horse-radish peroxidase (HRP), microperoxidase (MP), and lactoperoxidase (LP). The carbonaceous electrodes were of three different graphites, carbon and GC. The peroxidase modified electrode was inserted as the working electrode in a flow through amperometric cell of the wall jet type and connected to a flow injection system. The effect of different pretreatments of the electrode surface prior to adsorption of the enzyme was investigated. Heating the electrodes in a muffle furnace at 700°C for 1.5 min was found to yield the highest currents. The electrocatalytic current for HRP-modified electrodes starts at about +600 mV vs. Ag/AgCl (pH 7.0) and reaches a maximum value at about -200 mV. For MP- and LP-modified electrodes the currents start at a lower potential (≈ 300 mV). For the best electrode material for HRP, straight calibration curves were obtained between 1 and $500 \mu\text{mol l}^{-1}$ H_2O_2 at 0 mV. The mechanism for the electron transfer from the electrode to the adsorbed peroxidase is discussed. Deliberate modification of the electrode surface with quinoid type electroactive species was found to mediate the reaction. It is proposed that spontaneously occurring electrochemically active surface groups mediate the electron transfer to the adsorbed enzyme. However, a contribution to the observed current from a direct electron transfer cannot be ruled out [29].

H_2O_2 in aqueous solutions can be determined directly by square wave voltammetry. The method was applicable to samples with a large range of pH in matrices ranging from distilled de-ionized water to sea-water. Its dynamic range extended from 0.5 to at least $1000 \mu\text{mol l}^{-1}$ and the precision was about $\pm 6\%$ at $2.5 \mu\text{mol l}^{-1}$ and $\pm 2\%$ at $215 \mu\text{mol l}^{-1}$. In comparison to dc- and differential pulse polarography, by using square wave voltammetry the scan time was reduced from minutes to a fraction of a second, the sensitivity was increased by several-fold and the dynamic range had been greatly expanded at both the lower and the upper end by at least an order of magnitude. The low detection limit allowed this method to be applied to the determination of H_2O_2 in some samples of rainwater [30].

Several organic peroxides were studied by differential pulse polarography in water and water-solvent media, and compared to hydrogen peroxide. Reduction occurred usually between -0.1 V and +0.3 V vs. SCE, except for the peroxides containing a *tert*-butyl group adjacent to the -O-O- function. In this case, reduction was more difficult and was shifted to the -0.9 V to -1.1 V vs. SCE range. Diffusion coefficients were determined and are in the $4\text{--}9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ range. The detection limits were generally no lower than $5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, due to the high irreversibility of the reduction process. Calibration plots from 5×10^{-5} to about $5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ exhibited very good linearity [31].

Differential pulse and current sampled (TAST) polarography were applied for measuring H_2O_2 in actual washing systems. In addition to the possibility of the H_2O_2 determination in commercial detergent species containing sodium perborate monohydrate

as bleaching substance, the change in peroxide concentration can be followed under the conditions which usually exist in the washing process. The possibility of determining dissolved oxygen in the peroxide decomposition reaction was also demonstrated. The reduction takes place in two two-electron processes. At pH 9.2 both are irreversible and correspond to



At pH < 9.2 the half-wave potentials of both of these steps are pH-independent, indicating that electron transfers are potential determining and that proton transfers occur in processes consecutive to electron transfers. At pH 11 the reduction in the first step was reversible. Standard deviation of the analytical method described was of the order of 2 to 4 % (n = 10) [32].

The electrochemical reduction of five dialkyl peroxides in dimethyl formamide was studied by cyclic voltammetry. The electron transfer (ET) to the selected compounds is concerned with the oxygen–oxygen bond cleavage (dissociative ET) and is independent of the electrode material. Such an electrochemical behavior provided the opportunity to study dissociative ETs by using the DME and therefore to test the dissociative ET theory by using heterogeneous activation-driving force relationships. The convolution voltammetry analysis coupled to the double-layer correction led to reasonable estimates of the standard potential (E°) for the dissociative ET to dialkyl peroxides, as supported, whenever possible, by independent estimates. A thermochemical cycle based on the dissociative ET concept was employed to calculate the bond dissociation free energies (BDFEs) of the five peroxides, using the above E° s together with electrochemical or thermochemical data pertaining to the redox properties of the leaving alkoxide ion. The BDFEs were found to be in the 25–32 kcal/mol range, suggesting a small substituent effect. The dissociative ET E° s were also used together with the experimental quadratic free energy relationships to estimate the heterogeneous reorganization energies. Cyclic voltammetry is useful for quantitative estimation of these peroxides with $\pm 1\%$ accuracy, upto $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ concentration [33].

Ultramicroelectrode arrays have been applied for monitoring the disinfectant H_2O_2 in swimming pool water. The sensors were manufactured using silicon thin-film technology. Each consisted of nine miniaturized platinum working electrodes connected in parallel. A platinum counter electrode and a silver/silver chloride reference electrode completed the measuring setup. The ultramicroelectrode arrays were characterized by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The sensor properties could be improved and the interfering influence of the swimming pool water matrix was reduced by covering the working electrodes of the arrays with NAFIONTM membranes. A comparison of the introduced chronoamperometric method using the ultramicroelectrode array with the German standard method (DIN) for the H_2O_2 determination showed that the accuracy of the NAFIONTM coated sensors is suitable for monitoring and controlling the H_2O_2 concentration in swimming pool waters [34].

The possibility of evaluating the content of H_2O_2 in several authentic matrices, such as cosmetic and pharmaceutical formulations, was studied. A new catalase biosensor fabricated using an amperometric gas-diffusion oxygen sensor as electrochemical transducer and the catalase enzyme immobilized in kappa-carrageenan gel and capable of operating in both aqueous and non aqueous solvents was developed and tested for this purpose. Creams, emulsions and disinfectant solutions were analyzed. To this end, a preliminary check was needed to establish the best conditions to analyze these matrices; the choice of

solvent was one of the most important points studied. The solvents considered included dioxane, water-dioxane mixtures, water saturated chloroform and aqueous solutions. The different solubility properties of the matrices analyzed were taken into account [35].

Reversed-phase high-performance liquid chromatography with oxidative amperometric detection was optimized for the determination of several organic peroxides in drinking water under ideal conditions. The determinations were performed under isocratic conditions using acetonitrile and methanol as the organic modifiers with 0.05 mol l^{-1} potassium phosphate buffer solution. The oxidative amperometric response of the organic peroxides was dependent on the concentration of organic modifier and the electrode potential. The optimum electrode potential for the simultaneous determination of the organic peroxides was approximately $+1.15 \pm 0.05 \text{ V}$ versus the Ag/AgCl reference electrode. The maximum analytical signal for butan-2-one peroxide and *tert*-butyl hydroperoxide, when using acetonitrile, was obtained with 20% v/v organic modifier. For cumene hydroperoxide, the maximum analytical signal was achieved with approximately 35 % v/v acetonitrile. The retention time of cumene hydroperoxide, on an octyldecylsilane column (250×4 mm id), decreased sharply from > 100 to < 10 min when the organic modifier concentration was varied from 5 to 50 % v/v. The retention time of butan-2-one and *tert*-butyl hydroperoxide, under the same conditions, varied by < 10 min. The calibration curves for the aliphatic peroxides and aromatic peroxide were linear from 2 to 200 ng and from 0.2 to 200 ng injected, respectively [36].

The kinetics and mechanism for the electrochemical oxidation of H_2O_2 on platinum electrodes in phosphate buffers were studied. A mechanistic model for this reaction was developed that involves binding sites, on the surface of the electrode, that are thought to be based on some form of hydrous platinum oxide, initially identified as $\text{Pt}(\text{OH})_2$. H_2O_2 adsorbs onto the binding sites to form the complex $\text{Pt}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2$. The complex then undergoes internal electron transfer to form a reduced platinum site, Pt, with the release of the products water and oxygen. The binding sites regenerate electrochemically to give rise to an amperometric signal together with the release of protons. Two side reactions were proposed, the first involved a competitive inhibition of the binding sites by oxygen to form the species $\text{Pt}(\text{OH})_2\cdot\text{O}_2$. The second involved a non-competitive inhibition of the complex $\text{Pt}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ by protons. A maximum response was found at pH 6.8 and decreased markedly at more basic or acidic conditions. This pH-dependence suggested that H_2PO_4^- was the species involved in the formation of the binding sites. The decrease in response at $\text{pH} > 6.8$ being caused by the decrease in $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, whilst an inhibition of the precursor site by protons was proposed to account for the depression in electrode response at $\text{pH} < 6.8$. The influence of chloride upon the kinetics of H_2O_2 oxidation was examined and described qualitatively in terms of the new model. It was found that the rate of oxidation was decreased markedly in the presence of chloride. Two possible inhibition modes for chloride were identified and it was established that a non-competitive inhibition of the precursor sites was likely to be the dominant cause for the chloride inhibition. The work described in this thesis has not only identified a new and comprehensive mechanism for the oxidation of H_2O_2 at platinum electrodes, but also provides information that may prove useful when designing sensors that rely upon this reaction. In particular the important role of hydrodynamic conditions, buffer composition and concentration are clearly identified [37–41].

Cyclic voltammetric studies on the reduction of *di-tert*-butylperoxide and *tert*-butylhydroperoxide have been carried out in three dipolar aprotic solvents, namely, dimethyl

formamide, dimethyl sulphoxide and acetonitrile, at a GC electrode. A single irreversible peak corresponding to a two-electron reduction of these peroxides to the corresponding alkoxides, was observed in each of the three solvents. The values of voltammetric peak potentials were compared in the three solvents. The reduction was observed to be diffusion limited for lower concentrations and adsorption limited at higher concentrations of the peroxide. Cyclic voltammetry was found useful for quantitative estimation of these peroxides with ± 1 % accuracy, upon 10^{-4} mol l^{-1} concentration [42].

The combination of cathodic amperometric detection with capillary zone electrophoresis was demonstrated to be a versatile method for the quantification of organic and inorganic peroxides. A gold microelectrode, polarized at 2600 mV against an Ag/AgCl reference electrode, was placed at the end of the capillary. Since the electroosmotic flow purges the detector electrode from oxygen, no degassing of the detector cell or the sample was necessary. With an injection volume of ca. 1 nl, H_2O_2 , peroxosulfate, peroxy alkanic acids and the hydroperoxides of linoleic acid can be detected down to 10 $\mu\text{mol/l}$. Separation of the isomeric hydroperoxides of the unsaturated fatty acids was achieved by addition of β -cyclodextrin to the electrolyte [43].

The voltammetric behavior of H_2O_2 at a GC electrode in alkaline solution was studied. An anodic prewave, preceding the well-known transport controlled oxidation reaction of H_2O_2 , was observed. The voltammetric current in this wave was independent of the rotation speed of the GC disc electrode, even in what looks like a limiting current plateau, denoted by a pseudo limiting current. This current was dependent strongly on pH and temperature, didn't vary linearly with H_2O_2 concentration and the reaction orders, with respect to H_2O_2 and hydroxyl ions (pH), and was dependent on the H_2O_2 concentration. A mechanism that can explain these experimental results had been proposed. It consisted of two submechanisms, occurring simultaneously at the electrode surface, which are in competition with each other. Their relative predominance was controlled by the H_2O_2 concentration, which can explain the varying reaction orders with respect to hydroxyl ions and hydrogen peroxide. The current equation resulting from the proposed mechanism showed the possibility of using the studied electrode reaction for the amperometric determination of H_2O_2 up to high concentrations [44].

The electrochemical behavior of PAA in the presence of H_2O_2 by cyclic and square wave voltammetry was studied. Using gold electrode, two well-separated peaks for the reduction of PAA and H_2O_2 were for the first time observed on their cyclic and square-wave voltammograms. The two peaks were utilized in the simultaneous analysis of both species. Good calibration curves were obtained for each species over a wide range of their concentrations [45].

A method for the polarographic determination of organic peroxyacids in aqueous solutions at DME was developed and the possibility of its determination was shown. The procedure is commonly used for mono-(C_2 - C_{12}) and diperoxy carboxylic (C_4 - C_{10}) aliphatic as well as *m*-chloroperbenzoic and monoperoxyphthalic acids. The possibility of simultaneous PCA and H_2O_2 determination in weakly acidic and alkaline solutions by presented method was shown. The quantity of the limiting diffusion current values (I_{lim}) was proportional to PCA and H_2O_2 concentration regardless of the PCA nature, and the quantity of values $I_{\text{lim}}/\Delta c$ in the range of 2×10^{-5} – 2×10^{-4} mol l^{-1} to about 1.7 times higher for di-PCA than for mono-PCA. The LOD for di-PCA at pH 8–9.2 was 3×10^{-5} mol l^{-1} , for H_2O_2 – 4×10^{-5} mol l^{-1} . Relative error of 8×10^{-4} mol l^{-1} organic peroxyacids determination was $< 6\%$ ($P = 95\%$, $n = 7$) [46].

An indirect polarographic method of organic peroxyacids determination at DME by iodate, which was obtained by the quantitative oxidation of free iodine by the determined peroxyacids, has been worked out. The peroxyacid detection limit, LOD ($P = 95\%$, $n = 7$) was 0.25–0.5 $\mu\text{g/ml}$, limit of quantitation, LOQ was 0.5–1 $\mu\text{g/ml}$, relative error of organic peroxyacids determination was 5% in the proposed analysis in ac-mode [47].

The electrochemical behavior of PAA in the presence of H_2O_2 using cyclic voltammetry and hydrodynamic techniques [RDE voltammetry and rotating ring-disk electrode (RRDE) voltammetry] was investigated. The results aiming at simultaneous electroanalysis of both species were analyzed. GC and gold electrodes were used for this investigation. It was found that the reduction of PAA, as well as H_2O_2 , is highly sensitive to the electrode material; for example, at 100 mV s^{-1} , the reduction peak potentials of PAA were 0.2 and -1.1 V at gold and GC electrodes, respectively. The well-separated steady-state limiting currents were obtained using a gold electrode for the reduction of both PAA and H_2O_2 and also a well-defined one for the oxidation of H_2O_2 . On the basis of the RDE experiments, good calibration curves were obtained for both species over a wide range of their concentrations, for PAA and H_2O_2 in the range of 0.36 to 110 and 0.11 to 34 mmol l^{-1} , respectively. The simultaneous and selective electroanalysis of PAA and H_2O_2 in their coexistence was demonstrated for the first time [48].

The simultaneous electroanalysis of PAA and H_2O_2 in the presence of a large excess of H_2O_2 , up to hundred times the concentrations of PAA, was presented for the first time. Square wave voltammetry using a gold electrode was successfully applied for this purpose. It was found that a careful electrochemical pretreatment of the gold electrode is the key for obtaining reproducible data. Good calibration curves for the reduction of both species were obtained with correlation coefficients higher than 0.996. The detection limit for PAA was found to be 45 $\mu\text{mol l}^{-1}$ [49].

A microfluidic analytical system for the separation and detection of organic peroxides, based on a microchip capillary electrophoresis device with an integrated amperometric detector, was developed. The new microsystem relies on the reductive detection of both organic acid peroxides and hydroperoxides at 2700 mV (vs. Ag wire/AgCl). Factors influencing the separation and detection processes were examined and optimized. The integrated microsystem offers rapid measurements (within 130 s) of these organic peroxide compounds, down to micromolar levels. A highly stable response for repetitive injections (RSD 0.35–3.12 %; $n = 12$) reflects the negligible electrode passivation. Such a «lab-on-a-chip» device should be attractive for on-site analysis of organic peroxides, as desired for environmental screening and industrial monitoring [50].

The stoichiometry of the formation of H_2O_2 from ascorbic acid in a model wine system by square-wave voltammetry (SWV) on a hanging mercury drop electrode was examined. Both ascorbic acid and H_2O_2 could be determined in the same test sample by first employing an anodic scan for ascorbic acid and then a cathodic scan for hydrogen peroxide. Linear calibration plots were obtained for ascorbic acid (up to 235 mg/L ; 1.335 mmol l^{-1}) and H_2O_2 (up to 0.12 $\mu\text{mol l}^{-1}$), both ranges being appropriate given the concentrations likely to occur in white wine. The reaction stoichiometry for the oxidation of ascorbic acid to the production of H_2O_2 showed significant deviation from the expected value of 1:1. Evidence is presented to suggest that this deviation from the expected stoichiometry is due in part to the generated H_2O_2 reacting with residual ascorbic acid. The generation of ascorbic acid in model wine base solutions containing dehydroascorbic acid was observed but H_2O_2 was not a critical component of this interconversion reaction. The implication of these observations for the browning of white wines is discussed. The advantages of

square-wave voltammetry for the real time measurement of the reaction sequences involving ascorbic acid are highlighted [51].

The determination of potassium monoperoxosulfate persisting in some disinfectants in the form of triple salt ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) based on titration by tin(II) chloride solution in the presence of potassium bromide at 70°C with potentiometric registration by means of point platinum and glass pH electrodes was presented. The analysis of «Virkon» solution was performed [52]. The disadvantages of this technique are the necessity of heating the solution of the test sample to a temperature of 70°C , and the instability of the titrant solution.

The development and characterization of a biosensor for hydroperoxides was described, which was obtained by combining an oxygen gas diffusion amperometric electrode and two immobilized enzymes (peroxidase and tyrosinase) working in parallel and competing for the same substrate (catechol). The response of the biosensor to several hydroperoxides was investigated ($\text{LOD} = 5 \mu\text{mol l}^{-1}$ for hydrogen peroxide). It was experimentally founded that the biosensor is able to respond also to aqueous solutions of ionic peroxides ($\text{LOD} = 2 \mu\text{mol l}^{-1}$ for PDS). The biosensor was applied to the determination of the H_2O_2 content of pharmaceutical products, i.e. aqueous disinfectant solutions ($\text{RSD}\% \leq 0.5$; recoveries by standard addition method between 96.0 and 98.5%) [53].

A rapid and highly selective potentiometric determination method for the simultaneous analysis of PAA and H_2O_2 was proposed, for the first time, using GC as an indicator electrode and I_2/I^- potential buffer. On the basis of the large difference in the reaction rates of PAA and H_2O_2 with I^- a transient potential response corresponding to the reactions of the two species with I^- was observed. The response times were typically a few seconds and several minutes of PAA and H_2O_2 , respectively. The potential response obtained using the GC indicator electrode was found to be Nernstian over a wide range of their concentrations (from micromolar to millimolar) with slopes of 30.5 and 29.5 mV for PAA and H_2O_2 , respectively [54].

A rapid and highly selective potentiometric method for the simultaneous analysis of PAA and H_2O_2 was proposed, for the first time, using GC as an indicator electrode and I_2/I^- potential buffer. On the basis of the large difference in the reaction rates of PAA and H_2O_2 with I^- , which was confirmed using stopped-flow spectrophotometry, a transient potential response corresponding to the reactions of the two species with I^- was observed. The response times were typically a few seconds and several minutes for PAA and H_2O_2 , respectively. The effects of the concentrations of molybdate catalyst, H^+ , I_2 , and I^- in the potential buffer on the selectivity as well as the sensitivity were examined. The potential response obtained using the GC indicator electrode was found to be Nernstian over a wide range of their concentrations (typically from micromolar to millimolar) with slopes of 30.5 and 29.5 mV for PAA and H_2O_2 , respectively (in close agreement with the theoretical value, that is, 29.6 mV). O_2 was found to have no substantial effect on the potential change at the GC electrode in the present potential buffer [55].

The potentiometric analysis of PAA in the presence of a large excess of H_2O_2 , up to 500 times the concentrations of PAA, was presented for the first time. This method is based on the detection of the potential change of the GC indicator electrode in the I^-/I_2 potential buffer which is caused by the change in the concentrations of I^- and I_2 as a result of the redox reaction of the PAA and/or H_2O_2 with I^- . Based on the fact that the reaction rate of PAA and I^- is much faster than that of H_2O_2 and I^- , a high selective response for PAA was obtained. The different factors, such as the concentrations of I^- and I_2 in the potential buffer, affecting the selectivity and sensitivity was studied. A good

calibration curve for PAA, the slope of which is in close agreement with that expected from the Nernst equation, i.e., 29.6 mV per decade, was obtained with a correlation coefficient higher than 0.993. The detection limit for PAA was found to be in the micromolar range depending on the concentration of the coexistent H_2O_2 [56].

Ozone (O_3) and H_2O_2 (the mixture is commonly called peroxone) have been analyzed potentiometrically using Pt indicator electrode and I^-/I_3^- redox couple as a probing potential buffer. The analysis is based on the measurement of the change of the open circuit potential of the indicator electrode as a result of the reaction of the oxidant mixture and I^- . The large difference in the reaction rates of the oxidation of I^- by the two oxidants enabled a selective and simultaneous analysis of both oxidants: the oxidation of I^- by O_3 is instantaneous and results in a transient potential change, while that by H_2O_2 is comparatively slow and it takes a few minutes for a steady state potential change to be attained. The experimental factors affecting the oxidation of I^- by the two oxidants were examined for optimizing the selectivity. Further, the equation describing the time dependency of the potential change was derived by considering the rate constants of the reactions of I^- and the oxidants and it was found to fit the experimental results. The detection limits for O_3 and H_2O_2 were estimated to be $0.3 \mu\text{mol l}^{-1}$ with correlation coefficients higher than 0.995, over their concentration range of micro and submicromolar level [57].

The kinetics of electroreduction of PAA at a gold electrode in acetate buffer solutions of pH in the range 3–6 was studied. The electroreduction of PAA was irreversible. The relevant kinetic parameters including the Tafel slope, the standard rate constant (k^0), the electrochemical reaction order (m), the product (αn_a) of the transfer coefficient and the number of electrons involved in the rate-determining step, and the number (n) of electrons involved in the overall electrode reaction were determined using cyclic voltammetry, hydrodynamic voltammetry, and hydrodynamic chronocoulometry. The Tafel slope = 0.215 V/decade, $m = 1$, $k^0 = 9.4 \times 10^{-11} \text{ cm s}^{-1}$, $\alpha n_a = 0.32$, and $n = 2$. The formal potential of the PAA/acetic acid redox couple was also theoretically calculated to be 1.762 V vs. Ag/AgCl based on the equilibrium constant for the reaction of PAA and H_2O_2 in the presence of acid catalyst and the standard redox potential of H_2O_2 . The diffusion coefficient of PAA was also estimated. Based on the obtained results, the overall electroreduction of PAA is considered to be composed of two one-electron reduction steps with the formation of acetate or hydroxyl radical as probable reaction intermediates [58].

Electrochemical behavior of PAA and H_2O_2 was examined at various metal and carbon electrodes (i.e., Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Rh, Ti, W, Hg, Ni, Fe, GC, and basal-plane pyrolytic graphite (BPG)) in 0.1 mol l^{-1} acetate buffer solution (pH 5.5) using potentiostatic (i.e., cyclic voltammetry and RDE voltammetry) and galvanostatic techniques. It was found that the electro-reductions of PAA and H_2O_2 are highly sensitive to electrode material. Both species were found to be electrochemically and separately reduced at Au, Ag, Cu, Pt, Pd, GC, and BPG electrodes. On the other hand, at Fe, Ni, Hg, Rh, Ti, and W electrodes, voltammetric response for the PAA reduction was not obviously observed. The kinetics of electro-reduction of PAA in 0.1 mol l^{-1} acetate buffer solution was studied at Au, Ag, and GC electrodes in details, and the relevant kinetic parameters (i.e., the exchange current density, j_0 , the standard rate constant, k_0 , and cathodic transfer coefficient, α_c) were estimated from the Tafel plots. The cyclic voltammetric reduction peak potentials obtained for the PAA reduction at Au, Ag, and GC electrodes were

compared with those calculated using the kinetic and thermodynamic parameters obtained under the same experimental conditions. The measured and calculated reduction peak potentials at each electrode were found to be in agreement with each other, indicating that the evaluated values of kinetic parameters for the reduction of PAA at Au, Ag, and GC electrodes are reasonable [59].

BP was determined by differential pulse voltammetry using a GC electrode in dichloromethane-acetic acid (1.5×10^{-2} mol l⁻¹) solution and tetrabutyl ammonium perchlorate (0.01 mol l⁻¹) as the supporting electrolyte. The peak potential was -0.045 V (vs. Ag/AgCl). There was a good linear relationship between the peak current and BP concentration in the range of 2.5×10^{-6} – 1.0×10^{-4} mol l⁻¹. The detection limit of the method was 2.5×10^{-7} mol l⁻¹. The samples of the local wheat flour were directly determined with the desirable results [60].

This paper [61] presented an on-line monitoring device for PDS concentration that uses a coulometric measuring method. The method was based on the redox potential control in a miniaturised electrochemical reactor. This paper presented the design of the measuring cell and described the integration of this cell in an on-line measuring device which can be applied in a process environment. Experimental results illustrated its dynamic characteristics and accuracy.

In review [62] the electrochemical behavior of oxidants, typically used as disinfectants (e.g. hydrogen peroxide, ozone, hypochlorite and peracids) on the different electrode materials was introduced. At some electrodes an excellent separation of their redox peaks can be obtained and the results are utilized in the amperometric electroanalysis of these oxidants over a wide range of their concentrations. Further a simple novel method was given for a simultaneous potentiometric analysis of these oxidants using the iodide/iodine redox couple as a so-called potential buffer. Factors affecting the selectivity, sensitivity and response time were examined in detail.

Based on preliminary voltammetric investigations at both Pt and Au electrodes in aqueous solutions buffered at different pH values in the range 0–10, two possible profitable triple-pulse amperometric approaches were developed for determining simultaneously PAA and H₂O₂ present in the same samples. At both surfaces a pulsed waveform applied at rotating-disc electrodes was adopted to take advantage on one hand of the optimized signal reproducibility achieved by this potential multistep antifouling approach and on the other hand of the constant thickness of the diffusion layer, which is necessary when the recording of time-independent currents is desired. At a rotating disc Pt electrode an anodic selective signal was indeed recorded for H₂O₂ alone, while PAA contents could be inferred only from the difference of convenient signals, since at all pHs explored its sole cathodic reaction could be observed at potentials coincident with those proper for the reduction of H₂O₂ too. The same pulse approach at Au electrodes instead provided totally independent signals for the two analytes considered, thus proving to be suitable for their independent detection. In fact, H₂O₂ alone undergoes anodic oxidation also at this surface, while the reduction of PAA occurs at potentials less cathodic than those required for H₂O₂. At both electrodes, the best results turned out to be achieved at pH 0 in terms of both precision (± 2 –4%) and detection limits (0.2–0.3 mmol l⁻¹), as well as of linear range which extended for about three orders of magnitude. The kinetics of the equilibrium involving the generation of H₂O₂ from the reaction of PAA with water was also evaluated, since it was suspected of making unreliable the proposed amperometric approaches [63].

Oxidative chemisorption and cathodic stripping reductive desorption of iodide have been studied at a smooth polycrystalline gold (Au(poly)) electrode. Potential-dependent surface coverage of iodide has been controlled on the basis of its reductive desorption in 0.1 mol l^{-1} KOH alkaline media and its quantitative oxidation to aqueous iodates in acidic media. The Au (poly) electrode surface catalyzes the decomposition of H_2O_2 to O_2 . Specific adsorption of iodide on the Au electrode inhibits fully the catalytic decomposition and electrochemical oxidation of H_2O_2 as well as the adsorption of unknown impurities and the oxidative degradation of the electrode surface by H_2O_2 . A quantitative characterization/detection of H_2O_2 at the iodide-modified Au (poly) electrode in the alkaline media has, thus, been achieved. Performance of the electrode toward the detection of H_2O_2 with respect to response time and sensitivity as well as operational stability has been evaluated. It has a sensitivity of $0.272 \text{ mA cm}^{-2} \text{ m mol}^{-1}$ in amperometric measurements with a detection limit of $1.0 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, and the response time to achieve 95 % of the steady-state current is $<20 \text{ s}$. The effect of O_2 in the air-saturated solution can be minimized by subtracting the additional current for the O_2 reduction. Experimental measurements were based upon cyclic voltametric and amperometric techniques [64].

Peroxydic acid (PCA) was successfully synthesized for the first time as an equilibrium mixture with citric acid and H_2O_2 using sulfuric acid (homogeneous) and Nafion (heterogeneous) catalysts. The formation of PCA in the equilibrium mixture was detected by the potentiometric measurement based on the triiodide/iodide redox couple potential buffer and the concentration of PCA was determined from the obtained potential change. The equilibrium % yield of PCA was found to largely depend on the concentration and the nature of catalysts. The peculiar roles of the heterogeneous and homogeneous catalysts in the formation of PCA were discussed briefly [65].

The electrochemical reduction of peroxydic acid (PCA) coexisting with citric acid and H_2O_2 in the equilibrium mixture was extensively studied at a gold electrode in acetate buffer solutions containing $0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (pH 2.0–6.0) using cyclic and hydrodynamic voltammetric, and hydrodynamic chronocoulometric measurements. The reduction of PCA was characterized to be an irreversible, diffusion-controlled process, and the cyclic voltammetric reduction peak potential (E_p) was found to be more positive by ca. 1.0 V than that of the coexisting H_2O_2 , e.g., the E_p values obtained at 0.1 V s^{-1} for PCA and H_2O_2 were 0.35 and -0.35 V , respectively, vs. $\text{Ag|AgCl|KCl (sat.)}$ at pH 3.3. The E_p of PCA was found to depend on pH, i.e., at $\text{pH} > 4.5$, the plot of E_p vs. pH gave the slope ($-64 \text{ mV decade}^{-1}$) which is close to the theoretical value ($-59 \text{ mV decade}^{-1}$) for an electrode process involving the equal number of electron and proton in the rate-determining step, while at $\text{pH} < 4.5$, the E_p was almost independent of pH. The relevant electrochemical parameters, Tafel slope, number of electrons, formal potential (E^0), cathodic transfer coefficient and standard heterogeneous rate constant (k^0) for the reduction of PCA and the diffusion coefficient of PCA were determined to be ca. $100 \text{ mV decade}^{-1}$, 2, 1.53 V (at pH 2.6), 0.29 , $1.2 \times 10^{-12} \text{ cm s}^{-1}$ and $0.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively, and except for E^0 , the obtained values were almost independent of the solution pH. The overall mechanism of the reduction of PCA was discussed [66].

In [67] a potentiometric method to determine peroxide hydrogen and glucose was studied. This method had been applied on the potentiometric determination of peroxide hydrogen and glucose in the total ionic strength adjustment buffer (TISAB) (pH 7.5) solution with the glassy electrode modified by the calix[4]arene. The GC electrode covered

with the calix[4]arene depended on the H_2O_2 concentration in the range of $\log[\text{H}_2\text{O}_2]$ from -3.3 to -1.2 in the solution of TISAB (pH 7.5) with nearly Nernstian slope of about $65.6 \pm 3 \text{ mV}$ and the detection limit of peroxide hydrogen was $4.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. The GC electrode covered with the calix[4]arene depended on the glucose concentration in the range of $\log[\text{glucose}]$ from -3.6 to -2.8 in the solution of TISAB (pH 7.5) with nearly Nernstian slope of about $50.2 \pm 2 \text{ mV}$ and the detection limit of glucose was $2.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. The electrode had the good selectivity, sensitivity, stability and repeatability.

Electrochemical reduction of H_2O_2 on a sand-blasted stainless steel electrode in an aqueous solution of NaClO_4 was studied. The cyclic voltammetric reduction of H_2O_2 at low concentrations was characterized by a cathodic peak at -0.40 V vs. SCE. Cyclic voltammetry was studied by varying the concentration of H_2O_2 in the range from $0.2 \mu\text{mol l}^{-1}$ to 20 mmol l^{-1} and the sweep rate in the range from 2 to 100 mV s^{-1} . Voltammograms at concentrations of H_2O_2 higher than 2 mmol l^{-1} or at high sweep rates consisted of an additional current peak, which may be due to the reduction of adsorbed species formed during the reduction of H_2O_2 . Amperometric determination of H_2O_2 at -0.50 V vs SCE provided the detection limit of $5 \mu\text{mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$. A plot of current density versus concentration had two segments suggesting a change in the mechanism of H_2O_2 reduction at concentrations of $\text{H}_2\text{O}_2 \geq 2 \text{ mmol l}^{-1}$. From the rotating disc electrode study, diffusion coefficient of H_2O_2 and rate constant for reduction of H_2O_2 were evaluated [68].

A series of dopant-type polyaniline-polyacrylic acid composite (PAN-PAA) films with porous structures were prepared and developed for an enzyme-free H_2O_2 sensor. The composite films were highly electroactive in a neutral environment as compared to polyaniline (PAN). In addition, the carboxyl group of the PAA was found to react with H_2O_2 to form peroxy acid groups, and the peroxy acid could further oxidize the imine structure of PAN to form *N*-oxides. The *N*-oxides reverted to their original form via electrochemical reduction and increased the reduction current. Based on this result, PAN-PAA was used to modify a gold electrode (PAN-PAA/Au) as a working electrode for the non-enzymatic detection of H_2O_2 . The characteristics of the proposed sensors could be tuned by the PAA/PAN molar ratio. Blending PAA with PAN enhanced the surface area, electrocatalytic activity, and conductivity of these sensors. Under optimal conditions, the linear concentration range of the H_2O_2 sensor was 0.04 to 12 mmol l^{-1} with a sensitivity of $417.5 \mu\text{A}/\text{mmol l}^{-1} \text{ cm}^2$. This enzyme-free H_2O_2 sensor also exhibited a rapid response time, excellent stability, and high selectivity [69].

Behavior of H_2O_2 in alkaline medium by dc-polarography with DME aiming to apply it in antioxidant activity determination was studied. Development of a peroxide anodic current having form of a peak, instead of common polarographic wave, was investigated. As a base for this investigation the interaction of H_2O_2 with anodically dissolved mercury was followed. Formation of mercury complex $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{H})(\text{OH})]$ was confirmed. The relevant experimental conditions, such as temperature, concentration and pH dependence, as well as time stability of H_2O_2 anodic current, were assessed. Development of an antioxidant assay based on decrease of anodic current of H_2O_2 in the presence of antioxidants was described. Under optimized working conditions, a series of benzoic acids along with corresponding cinnamate analogues for H_2O_2 scavenging activity was tested. In addition, the assay versatility was confirmed on various complex samples was confirmed [70].

In work [71] the electrocatalytic behavior of phosphotungstate-doped glutaraldehyde-cross-linked poly-l-lysine (PLL-GA-PW) film electrode towards reduction of H_2O_2 in acidic medium was described. The modified electrode was prepared by means of electrostatically trapping the phosphotungstate anion into the cationic PLL-GA coating

on GC electrode. The PLL-GA-PW film electrode showed excellent electrocatalytic activity towards H_2O_2 reduction in $0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Under the optimized conditions, the electrochemical sensor exhibited a linear response for H_2O_2 concentration over the range 2.5×10^{-6} to $6.85 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ with a sensitivity of $1.69 \mu\text{A m mol}^{-1}$. The curvature in the calibration curve at high concentration was explained in terms of Michaelis–Menten (MM) saturation kinetics, and the kinetics parameters calculated by three different methods were compared. The PLL-GA-PW film electrode did not respond to potential such interferences as dopamine, ascorbic acid and uric acid. This unique feature of PLL-GA-PW film electrode allowed selective determination of H_2O_2 . Finally, the proposed electrochemical sensor was successfully applied to determine H_2O_2 in commercially available antiseptic solution and soft-contact lenses cleaning solution and the method using independent estimation by classical potassium permanganate titration method was validated. Major advantages of the method were simple electrode fabrication, stability and high selectivity towards hydrogen peroxide.

A built-in three-in-one screen-printed electrode assembly containing nano bismuth species deposited silver as working, pre-oxidized silver as reference and unmodified silver as counter electrodes (designated as SPAgE-Binano), for simple electrochemical sensing of H_2O_2 in pH 7 phosphate buffer solution was developed. The working electrode showed $\sim 250 \text{ mV}$ reduction in over-potential and a two-fold increased peak current values for electrocatalytic reduction of H_2O_2 over the respective unmodified silver working electrode (i.e. SPAgE) following a diffusion-controlled electron-transfer mechanism. 50 nm sized Bi particles on SPAgE surface was seen in SEM picture of the working electrode. Linear range of H_2O_2 detection from $100 \mu\text{mol l}^{-1}$ to 5 mmol l^{-1} , a sensitivity of $0.627 \mu\text{A m mol}^{-1}$ and detection limit ($S/N = 3$) of $56.59 \mu\text{mol l}^{-1}$ were obtained. Finally, SPAgE-Binano sensor assembly was utilized for cosmetic H_2O_2 determination, where obtained values and labeled values were in good agreement with recovery in the range of $94.75\text{--}101.03 \%$ [72].

In [73] a PAA in the presence of a large excess of H_2O_2 , about 500 fold that of PAA, using Au(111)-like gold electrode in acetate buffer solutions of pH 5.4 was selectively electroanalyzed. Au(111)-like gold electrode was prepared by a controlled reductive desorption of a previously assembled thiol, typically cysteine, monolayer onto the polycrystalline gold (poly-Au) electrode. Cysteine molecules were selectively removed from the Au(111) facets of the poly-Au electrode, keeping the other two facets (i.e., Au(110) and Au(100)) under the protection of the adsorbed cysteine. It has been found that Au(111)-like gold electrode positively shifts the reduction peak of PAA, while, fortunately, shifts the reduction peak of H_2O_2 negatively, achieving a large potential separation (around 750 mV) between the two reduction peaks as compared with that (around 450 mV) obtained at the poly-Au electrode. This large potential separation between the two reduction peaks enabled the analysis of PAA in the presence of a large excess of H_2O_2 . In addition, the positive shift of the reduction peak of PAA gives the present method a high immunity against the interference of the dissolved oxygen.

Such compounds as urea peroxide, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 1.5\text{H}_2\text{O}_2$, peroxidon (N-polyvinylpyrrolidone complex with H_2O_2 , $M = 35000\text{--}1500000$) are used as the active substances. In the paper [74] a comparative study of the possibility potentiometric titration of aforementioned peroxides using redox platinum indicator electrode by various methods using as oxidation (KMnO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, NH_4VO_3), and reduction (KI , Na_2SO_3 , ascorbic acid) reagent was conducted. It was shown that it was preferred to use cerium sulfate among oxidation reactants. High speed reaction allows to direct potentiometric titration

with clear potential jumps. The indicating agreement between the results obtained by different analytical methods shows the correctness of the founded peroxides content. Peroxides reduction reaction occurred in time and analysis requires the use of back-titration. As the reducing agent, we proposed metol-sulfite mixture of sodium sulfite and metol (*p*-methylaminophenolsulfate) in the presence of oxalic acid in sulfuric acid media. Reagent excess was titrated with iodine solution. The necessity of the control experiment during reverse titration allowed avoiding errors due to insufficient impact resistance and reagent mixture components. The choice of analysis depends on the solubility of the polymer films (acetic acid, ethyl alcohol, acetone, etc.) The artificial mixtures of starting peroxides do not contain peroxides films analysis showed that the presence of dissolved polymer film does not affect the results of the analysis. A number of bleaching agents samples were analyzed. The various methods of determination were proposed.

The behavior of potassium hydrogenperoxomonosulfate (KHSO_5) has been studied using alternating current voltammetry with square wave modulation in potential range +1.0...–1.2 V at carbosital electrode as indicating and auxiliary electrode (reference electrode Ag, AgCl/KCl(sat)) ($E_p = +0.25$ V) [75]. A linear relationship between peak current and concentration was obtained in the range 0.9×10^{-5} mol L⁻¹ to 5.4×10^{-5} mol L⁻¹ of the KHSO_5 concentrations at pH ~0.8 for pure substance. It is $I_p = (8.3 \pm 0.6) \times 10^3 \times c$ ($r = 0.999$). RSD were 2.68 %, 2.55 % and 2.39 % for the 3.6×10^{-5} , 4.5×10^{-5} and 5.4×10^{-5} mol L⁻¹ concentrations of KHSO_5 model solutions, respectively ($\delta = -0.28 \dots +0.44$ %). The addition method was used for KHSO_5 determination in disinfectant «Ecocid S», RSD were 2.01 % and 1.88 % for $c(\text{KHSO}_5) = 4.65 \times 10^{-5}$ and 7.75×10^{-5} mol L⁻¹, respectively. The obtained results have good agreement with those obtained by using the reference method of iodometric titration, with an accuracy lower than –0.42 %.

In the paper [76] the electrochemical behavior of KHSO_5 in the presence of sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) has been studied using cathodic voltammetry at the carbosital electrode as indicating in the potential range of +1.0...–1.2 V (the reference electrode Ag, AgCl/KCl(sat)) ($E_p = +0.3$ V). It has been experimentally proven that the height of KHSO_5 reduction peak decreases and the potential of the reduction peak is shifted toward more electronegative values with increasing of the background electrolyte pH from 0.80 to 7.17. The maximum peak (I_p) occurs at a pH of approximately 0.8 and at a pH around 5 the analytical signal almost disappears. The effect of pH on the peak potential (E_p) shows the following: when the pH value increases in the interval from 0.8 to 2, E_p remains almost constant, but E_p decreases sharply to the negative value with pH increasing over 2. It has been experimentally proven that SDBS leads to increase of the current peak and the peak potential shifts to the more electropositive side (+0.25 → +0.3V). The influence of the present SDBS has been examined. The current peak increases with the concentration of the surfactant up to 1.2×10^{-3} mol L⁻¹ and then stays almost constant with the increase in the concentration of SDBS above 3.0×10^{-3} mol L⁻¹. The linear relationship was observed in the KHSO_5 concentration range of $(1.8\text{--}9.0) \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, the calibration curve equation was $I_p = (4.3 \pm 1.1) \times 10^4 c$ ($r = 0.998$). When determining KHSO_5 in the test solution of «Ecocid S» disinfectant with the concentrations of 4.65×10^{-5} , 6.20×10^{-5} and 7.75×10^{-5} mol L⁻¹ the RSDs were 0.025, 0.023 and 0.021, respectively ($\delta = -0.64 \dots +0.16\%$); LOD = 6.50×10^{-6} mol L⁻¹, LOQ = 2.17×10^{-5} mol L⁻¹.

Thus, the current research on peroxides detection is mainly focused on electrode modifications including the application of nanomaterials in order to decrease the

overpotential and increase the electron transfer kinetics was showed, and the possibility of peroxides determination by electrochemical methods with applications ranging from the medical, pharmaceutical and paper industry to household washing powder was demonstrated.

REFERENCES

1. Young S.B., Setlow P. Mechanisms of killing of *Bacillus subtilis* spores by Decon and Oxone TM, two general decontaminants for biological agents// J. Appl. Microbiol. – 2004. – Vol. 96. – P. 289–301.
2. Raber E., Burkund A. Decontamination Options for *Bacillus anthracis*–Contaminated Drinking Water Determined from Spore Surrogate Studies // Appl. Envir. Microbiol. – 2010. – P. 6631–6638.
3. Springer E.L. Delignification of aspen wood using hydrogen peroxide and peroxymonosulphate // Tappi J. – 1990. – Vol. 73, № 1. – P.175–178.
4. Springer E.L., McSweeney J.D. Treatment of softwood kraft pulps with peroxymonosulfate before oxygen delignification // Tappi J. – 1993. – Vol. 76, № 8. – P. 194–199.
5. Springer E. L. Delignification of wood and kraft pulp with peroxyphosphoric acid // J. Pulp Paper Sci. – 1997. – Vol. 23, № 12. – P. 582–584.
6. Пен П.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами // Хим. раст. сырья. – 2005. – № 3. – С. 61–73.
7. Yaqoob N., Stack K. R., Nguyen K. L. TCF bleaching of Eucalypt kraft pulp with oxone // Appita J. – 2010. – Vol. 63, № 5. – P. 381–386.
8. Travis B.R., Sivakumar M., Hollist G.O., Borhan B. Facile Oxidation of Aldehydes to Acids and Esters with Oxone // Org. lett. – 2003. – Vol. 5, № 7. – P. 1031–1034.
9. Kim K., Tsay O.G., Atwood D.A., Churchill D.G. Destruction and Detection of Chemical Warfare Agents// Chem. Rev. – 2011. – Vol. 111. – P. 5345–5403.
10. Sharma M., Singh U., Sharma A. K., Mudgai P. K., Gupta K. S. Kinetics of the peroxomono-sulfate oxidation of sulfur(–II) compounds: thioacetamide, dithiooxamide and thiourea // J. Ind. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 87, № 01. – P. 53–63.
11. Müller E., Holder G. Potentiometrische Titration von Caroscher Säure und Wasserstoff-superoxyd // Z. Anal. Chem. – 1931. – Vol. 84, № 11–12. – P. 410–416.
12. Бодин А.М. Объемное и потенциометрическое определение перекиси водорода и надсерных кислот при их совместном присутствии // Завод. лаб. – 1938. – №11. – С. 1248–1250.
13. Фомина Т.В., Флис И.Е., Дымарчук Н.И. Потенциометрическое титрование растворов содержащих персульфат калия $H_2S_2O_8$, кислоту Каро H_2SO_5 и перекись водорода H_2O_2 // Тр. Ленингр. ин-та цел.-бум. пром. – 1965. – № 16. – С. 88–91.
14. Csányi L., Solymosi F. Adotak a peroxi-vegyületek analiti kájóhoz. V. A peroxi-vegyületek meghatározása arzénessav mérőoldat segítségével // Magyar Kém. folyóirat. – 1958. – Vol. 64, № 5. – P. 176–180.
15. Csanyi L., Solymosi F. Beiträge zur analyse der peroxyverbindungen, V. Unmittelbare bestimmung der peroxyverbindungen nebeneinander mit hilfe von arseniger säure// Acta Chim. Acad. Sci. Hung. – 1958. – B. 17. – S. 69–80.
16. Gruber M.P., Klein R.W. Determination of Benzoyl Peroxide Stability in Pharmaceuticals // J. Pharm. Sci. – 1967. – Vol. 56, № 11. – P. 1505–1508.
17. Hakoila E. Polarographic currents in potassium peroxydisulphate–alkali halide systems and the determination of peroxydisulphate ion // Talanta. – 1968. – Vol. 15, № 1. – P.55–61.

18. Пятницький І.В., Дао В.Ч. Потенциометрическое титрование H_2O_2 , кислоты Каро и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ растворами восстановителей // Укр. хим. журн. – 1969. – Т.35, №7. – С. 749–754.
19. Venturini M., Raspi G., Indelli A. Voltammetric behavior in the reduction of the peroxyacids of P(V) at a platinum electrode // J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. – 1971. – Vol. 33, № 1. – P. 99–108.
20. Venturini M., Secco F. Voltammetric Study of Some Perbenzoic Acids. Mechanism of Reduction at a Platinum Electrode // J.C.S. Perkin II. – 1973. – P. 491–493.
21. Fiedler U. Coulometric microdetermination of peroxides-II. Organic peroxides // Talanta. – 1973. – Vol. 20. – P. 1309–1317.
22. Murty N.K., Satyanarayana V., Rao Y.F. Reductimetric determination of peroxydisulphate, hydrogen peroxide, sodium perborate, nitrate and nitrite in concentrated phosphoric acid medium with iron(II) // Talanta. – 1977. – Vol. 24, № 12. – P. 757–759.
23. Secco F., Venturini M. Mechanism of peroxide reactions: the reduction of peroxomonophosphoric acid at a platinum electrode // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1977. – Vol. 7. – P. 634–638.
24. Prabhu V. G. Electrochemical studies of hydrogen peroxide at a platinum disc electrode / V. G. Prabhu, L. R. Zarpkar, R. G. Dhaneshwar // Electrochim. Acta. – 1981. – Vol. 26, № 6. – P. 725–729.
25. Boyer A., Kalcher K., Pietsch R. Voltammetric behavior of perborate on Prussian-blue-modified carbon paste electrodes // Electroanal. – 1990. – Vol. 2, № 2. – P. 155–161.
26. Горбачевська Х.Р., Антоновський В.Л., Яцишин М.Н., Дутка В.С., Ковбиз М.О. Способ вольтамперометрического определения пероксидов ацилов и перкислот в их смесях. А.с. СССР №1601568 А1. G 01 N 27/48. Опубл. Бюл. № 39. 23.10.90.
27. Lagrange J., Lagrange P. Voltammetric method for the determination of H_2O_2 in rainwater // Fres. J. Anal. Chem. – 1991. – Vol. 339, № 7. – P. 452–454.
28. Li P., Lui K., Gao J. Ya. Zh., Ivaska A. Electrocatalysis and flow-injection analysis of hydrogen peroxide at a chemically modified electrode // Anal. Chim. Acta. – 1992. – Vol. 259. – P. 211–218.
29. Csöregi E., Jönsson-Pettersson G., Gorton L. Mediatorless electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide at graphite electrodes chemically modified with peroxidases // J. Biotechnol. – 1993. – Vol. 30. – P. 315–337.
30. Zhang L.-S., Wong G. T. F. The determination of hydrogen peroxide in aqueous solutions by square wave voltammetry // Talanta. – 1994. – Vol. 41, № 11. – P. 1853–1859.
31. Salvato B., Jambon C., Vittori O., and Rochefort O. Differential pulse polarography of some organic peroxides // Electroanalysis. – 1995. – Vol. 7. – № 1. – P. 88–91.
32. Suznjevic D., Blagojevic S., Vucelic D., Zuman P. Polarographic Determination of Hydrogen Peroxide in Perborate Containing Commercial Detergents Under the Bleaching Process Condition // Electroanalysis. – 1997. – Vol 9, № 1. – P. 861–864.
33. Antonello S. et al. Electroreduction of Dialkyl Peroxides. Activation-Driving Force Relationships and Bond Dissociation Free Energies // J. Amer. Chem. Soc. – 1997. – Vol. 119, № 40. – P. 9541–9549.
34. Schwake A., Ross B., Cammann K. Chrono amperometric determination of hydrogen peroxide in swimming pool water using an ultramicroelectrode array // Sens. Act. B 46. – 1998. – Vol. 46, № 3. – P. 242–248.
35. Campanella L., Roversi R., Sammartino M.P., Tomassetti M. Hydrogen peroxide determination in pharmaceutical formulations and cosmetics using a new catalase biosensor // J. Pharm. Biom. Anal. – 1998. – Vol. 18. – P. 105–116.
36. Evans O. High-performance liquid chromatography of selected organic peroxides with oxidative amperometric detection // Analyst. – 1998. – Vol.123, №4. – P. 705–710.

37. Hall S. B., Khudaish E. A., Hart A. L. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part I. An adsorption-controlled mechanism // *Electrochimica Acta*. – 1997. – Vol. 43, № 5. – P. 579–588.
38. Hall S. B., Khudaish E. A., Hart A. L. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part II: effect of potential // *Electrochim. Acta*. – 1998. – Vol. 43, № 14. – P. 2015–2024.
39. Hall S. B., Khudaish E. A., Hart A. L. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part III: Effect of temperature // *Electrochim. Acta*. – 1999. – Vol. 44, № 14. – P. 2455–2462.
40. Hall S. B., Khudaish E. A., Hart A. L. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part IV: phosphate buffer dependence // *Electrochimica Acta*. – 1999. – Vol. 44, № 25. – P. 4573–4582.
41. Hall S. B., Khudaish E. A., Hart A. L. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part V: inhibition by chloride // *Electrochim. Acta*. – 2000. – Vol. 45, № 21. – P. 3573–3579.
42. Vasudevan D. Cyclic voltammetric studies on the electroreduction of peroxides in aprotic media // *Bull. Electrochem.* – 2000. – Vol. 16, № 6. – P. 277–279.
43. Ruttinger H.-H., Radschuweit A. Determination of peroxides by capillary zone electrophoresis with amperometric detection // *J. Chromatogr.* – 2000. – Vol. 868. – P. 127–134.
44. Westbrook P., Temmerman E. Mechanism of hydrogen peroxide oxidation reaction at a glassy carbon electrode in alkaline solution // *J. Electroanal. Chem.* – 2000. – Vol. 482. – P. 40–47.
45. Awad M. I. et al. Simultaneous electroanalysis of peracetic acid and hydrogen peroxide using square-wave voltammetry // *Electrochem.* – 2000. – Vol. 68, № 11. – P. 895–897.
46. Блажеєвський М. Є. Особливості полярографічного визначення органічних пероксид-кислот на ртутному крапельному електроді у водних розчинах // *Вісн. фарм.* – 2001. – № 3. – С. 33.
47. Блажеєвський М. Є. Непряме полярографічне визначення пероксикарбонових кислот у водних розчинах // *Вісн. фарм.* – 2001. – № 3. – С. 32.
48. Awad M. I., Harnooode C., Tokuda K., Ohsaka T. Simultaneous Electroanalysis of Peroxyacetic Acid and Hydrogen Peroxide // *Anal. Chem.* – 2001. – Vol. 73, № 8. – P. 1839–1843.
49. Awad M. I. et al. Electroanalysis of peracetic acid in the presence of a large excess of hydrogen peroxide // *Anal. Lett.* – 2001. – Vol. 34, № 7. – P. 1215–1221.
50. Wang J. et al. Capillary electrophoresis–electrochemistry microfluidic system for the determination of organic peroxides // *J. Chromatogr. A*. – 2002. – Vol. 952, № 1. – P. 249–254.
51. Bradshaw M.P., Prenzlera P.D., Scollary G.R. Square-Wave Voltammetric Determination of Hydrogen Peroxide Generated from the Oxidation of Ascorbic Acid in a Model Wine Base // *Electroanalysis*. – 2002. – Vol. 14, № 7–8. – P. 546–550.
52. Крейнгольд С.У. Определение монопероксосульфата калия в дезинфицирующих средствах // *Дез. дело*. – 2003. – № 1. – С. 45–46.
53. Campanella L. et al. Determination of hydrogen peroxide in disinfectant solutions using a biosensor with two antagonist enzymes // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2003. – Vol. 32. – P. 737–751.
54. Amad M. I., Oritani T., Ohsaka T. Simultaneous Potentiometric Determination of Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide // *Anal. Chem.* – 2003. – Vol. 75, № 11. – P. 2688–2693.
55. Awad M.I., Oritani T., Ohsaka T. Simultaneous potentiometric determination of peracetic acid and hydrogen peroxide // *Anal. Chem.* – 2003. – Vol. 75, № 11. – P. 2688–2693.
56. Awad M. I., Ohsaka T. Potentiometric analysis of peroxyacetic acid in the presence of a large excess of hydrogen peroxide // *J. Electroanal. Chem.* – 2003. – Vol. 544. – P. 35–40.

57. Awad M. I., Ohsaka T. Electroanalysis of peroxone // *Electrochem. Commun.* – 2004. – Vol. 6, № 11. – P. 1135–1140.
58. Awad M. I., Denggerile A., Ohsaka T. Electroreduction of peroxyacetic acid at gold electrode in aqueous media // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – Vol. 151, № 12. – P. 358–363.
59. Denggerile A., Awad M. I., Okajima T., Harnood Ch., Ohsaka T. Effect of electrode materials on the kinetics of the electro-reduction of peroxyacetic acid // *Electrochim. Acta.* – 2004. – Vol. 49, № 24. – P. 4135–4141.
60. Wang C.-Y., Hu X.-Y., Chen Y.-J., Leng Z.-Z. Determination of benzoyl peroxide as a bleacher in wheat flour by differential pulse voltammetry // *Chin. J. Analys. Labor.* – 2005. – Vol. 24, № 1. – P. 46–48.
61. Giebler E., Kirmse H. On-Line Measuring Method for the Concentration of Peroxo-disulphate / *J. Appl. Electrochem.* – 2005. – Vol. 35, № 10. – P. 985–989.
62. Awad M. I., Ohsaka T. Recent Progress in Electrochemistry and Electroanalysis of Oxidants Used as Disinfectants // *Cur. Topics Electrochem.* – 2006. – Vol. 11. – P. 71–92.
63. Toniolo R. et al. Simultaneous detection of peracetic acid and hydrogen peroxide by amperometry at Pt and Au electrodes // *Electroanal.* – 2006. – Vol. 18, № 21. – P. 2079–2084.
64. Md. Rezwan Miah, Takeo Ohsaka Cathodic Detection of H₂O₂ Using Iodide-Modified Gold Electrode in Alkaline Media // *Anal. Chem.* – 2006. – Vol. 78, № 4. – P. 1200–1205.
65. Ferdousi B. N. et al. Preparation and Potentiometric Measurement of Peroxycitric Acid // *Electrochem.* – 2006. – Vol. 74, № 8. – P. 606–608.
66. Ferdousi B. N. et al. Electroreduction of peroxycitric acid coexisting with hydrogen peroxide in aqueous solution // *Electrochim. Acta.* – 2007. – Vol. 53, № 2. – P. 968–974.
67. Jin G., Du Sh., Hu X. The petentiometric determination of peroxide hydrogen and glucose on the glassy electrode modified by the calix[4]arene // *Talanta.* – 2009. – Vol. 80. – P. 858–863.
68. Patra S., Munichandraiah N. Electrochemical reduction of hydrogen peroxide on stainless steel // *J. Chem. Sci.* – 2009. – Vol. 121. – № 5. – P. 675–683.
69. Hua M.-Y., Chen Ch.-J., Chen H.-Ch., Tsai R.-Y., Cheng W., Cheng Ch.-L., Liu Y.-Ch. Preparation of a Porous Composite Film for the Fabrication of a Hydrogen Peroxide Sensor // *Sensors.* – 2011. – Vol. 11, № 6. – P. 5873–5885.
70. Sužnjević D.Ž., Pastor F.T., Gorjanović S.Ž. Polarographic study of hydrogen peroxide anodic current and its application to antioxidant activity determination // *Talanta.* – 2011. – Vol. 85, № 3. – P.1398–1403.
71. Thangamuthu R., Pan Y. C., Chen S. M. Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide and its determination in antiseptic and soft-glass cleaning solutions at phosphotungstate-doped-glutaraldehyde-cross-linked poly-L-lysine film electrodes // *Sens. Act. B: Chem.* – 2011. – Vol. 151, № 2. – P. 377–383.
72. Chiu M.-H., Kumar A. S., Sornambikai S., Chen P.-Ye., Shih Y., Zen J.-M.. Cosmetic Hydrogen Peroxide Detection Using Nano Bismuth Species Deposited Built-in Three-in-One Screen-Printed Silver Electrode // *J. Electrochem. Sci.* – 2011. – Vol. 6. – P. 2352–2365.
73. Awad M. I. Selective electronanalysis of peracetic acid in the presence of a large excess of H₂O₂ at Au (111)-like gold electrode // *Anal. Chim. Acta.* – 2012. – Vol. 730. – P. 60–65.
74. Каранди И.В., Булатникова Л.Н. Потенциометрическое определение пероксидных соединений в полимерных пленках // VIII Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «ЭМА 2012» Уфа – Абзаково, 3–9 июня 2012 г. – С.98.
75. Blazheyevskiy M.Ye, Mozgova O.O. Voltammetric determination of potassium hydrogen-peroxo-monosulfate in pure substance and disinfectant «Ecocid S» // *J. Chem. Pharm. Res.* – 2013. – Vol. 5(11). – P. 489–496.

76. *Blazhejevskiy M.Ye., Mozgova O.O.* Quantitative determination of potassium hydrogen-peroxomonosulfate in disinfectant Ecocid S» by cathodic voltammetry // *News Pharm.* – 2014. – № 2 (78). – P. 48–52.

РЕЗЮМЕ

Микола БЛАЖЕЄВСЬКИЙ, Олена МОЗГОВА

ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРОКСИДІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ

*Національний фармацевтичний університет
вул. Пушкінська., 53, 61002 Харків, Україна
e-mail: blazejowski@ukr.net*

Оглянута електрохімічна поведінка пероксидів, які, зазвичай, використовуються як дезінфікуючі засоби, антисептики і відбілюючі засоби (наприклад, гідроген пероксид, калій пероксомоносульфат (Охоне®), натрій перборат, органічні пероксикислоти, гідроперокси, діалкілперокси та ацилперокси) на різних електродних матеріалах. На певних електродах спостерігаються добре диференційовані окисно-відновні піки, а відтак ці результати були використані для амперометричного та вольтамперометричного визначення цих пероксидів у широкому діапазоні їх концентрацій. Представлені нові прості методики сумісного потенціометричного визначення пероксидів з використанням електродів із платини, золота, нержавіючої сталі, скловуглецю і т.п. Детально розглянуті фактори, що впливають на вибірковість, чутливість і час відгуку. Сучасні дослідження, спрямовані на розроблення нових сенсорів для визначення пероксидів, в основному зосереджені на опрацюванні нових модифікованих електродів, в тому числі з використанням наноматеріалів, яким характерні зниження перенапруги та прискорене перенесення електронів. Продемонстрована можливість здійснення визначення пероксидів електрохімічними методами у різноманітних об'єктах, починаючи з медичної, фармацевтичної та паперової галузі промисловості до побутового прального засобу.

Ключові слова: визначення, перокси, електрохімічні методи, дезінфекційні та лікарські препарати.

Стаття надійшла 09.10.2014.
Після доопрацювання 04.12.2014.
Прийнята до друку 15.01.2015.

УДК 544.023.2:722.5 547.551+676.026.723.2

*Михайло ЯЦИШИН¹, Юлія ЛИТВИН¹, Вікторія МАКОГОН¹,
Павло ДЕМЧЕНКО¹, Алла ЛЕМА²*

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН, ДОПОВАНИЙ ЦИТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

²Львівський медичний інститут,
вул. Поліщука, 76, 79015 Львів, Україна

За допомогою хімічної окиснювальної поліконденсації аніліну пероксодисульфатом амонію у водних розчинах цитратної кислоти синтезовано зразки поліаніліну та композитів глауконіт/поліанілін. Властивості синтезованих зразків досліджені за допомогою сучасних фізико-хімічних методів аналізу. Виявилося, що зі збільшенням концентрації цитратної кислоти у вихідних реакційних сумішах зростає кристалічність поліаніліну. Приєднання молекул аніліну в макромолекулярному ланцюгу відбувається головно в пара-положення. Процес термодеструкції поліаніліну багатовісний, а термічна стабільність залежить від наявності глауконіту у композиті та концентрації цитратної кислоти. Отримані композити є електропровідними. Наявність у складі композита глауконіту зумовлює намагнічування композита в зовнішньому магнітному полі.

Ключові хімічний синтез, поліанілін, глауконіт, композити, структура, термічна стабільність, електропровідність, намагнічення.

1. Вступ

Електропровідні полімери (ЕПП) – новий клас органічних полімерів – синтетичних металів виникли порівняно недавно [1, 2]. Поліанілін (ПАН) – один із основних представників цього класу полімерів відомий вже 180 років. У 1834 р. його вперше термохімічним методом отримав Рунге, а у 1862 р. електрохімічним методом Лезебі [3]. Тільки завдяки відкриттю явища електропровідності полімерів (1977) ПАН став предметом досліджень багатьох наукових лабораторій різного спрямування. Сьогодні активно досліджують анілін, оскільки можна синтезувати наноструктурований ПАН [3, 4]. Головна мета цих досліджень – пошук нових методів синтезу і застосування ПАН. Щороку проблематика досліджень ЕПП і ПАН, зокрема, суттєво збільшується [4]. Нещодавно запропонували синтезувати композитні матеріали (так звані гібридні композити) на основі ПАН і глини чи мінеральних глини (мінералів), як наприклад, монтморилоніт, цеоліт, каолін, перовскіт, кремнезем, кремнезем-глауконіт, глауконіт тощо. Поєднання властивостей ПАН із природними мінералами

дає змогу отримувати мікро- і нанокомпозитні гібридні матеріали з новими фізико-хімічними властивостями [5–8]. Гібридним композитам властиві кристалічність, висока термічна стійкість, магнетизм і високі значення електропровідності, а особливо наноструктурованість [7, 8] і дуже важливі є нові синергічні властивості. Такі композити почали використовувати як чутливі шари хемо- та біосенсорів, компоненти антикорозійних та інших покриттів – захисних шарів [9, 10]. З цього огляду розгляд напрямів синтезу композитних матеріалів мікро- та наноструктурованого ПАН з природними мінералами, як термічно стабільною і дешевою для цього сировиною, є досить важливим напрямом розвитку науки про ЕПП. Нано- та мікродисперсні частинки природних мінералів чи оксидів слугують темплейтами для синтезу наноструктурованого ПАН. В галузі створення струмопровідних композитів неорганічний матеріал/полімер є досить багато досліджень, які не припиняються до тепер, що свідчить про актуальність тематики, і зацікавленість науковців всього світу [11].

Найпоширеніший метод синтезу гібридних композитних матеріалів – хімічний метод окиснення аніліну (Ан) різними окисниками за наявності природного мінералу (*in situ*) [12, 13]. Зазвичай такі синтези проводять в одну стадію, здебільшого, у водних розчинах мінеральних (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , HClO_4 , H_3PO_4 тощо) чи органічних кислот [5–9, 13, 14]. Таким методом отримують доповані поліанілінові шари на поверхні дисперсного мінералу.

Синтез гібридних композитів методом *in situ* має важливе практичне значення. Синтез дає змогу спростити способи поєднання властивостей природного мінералу та ПАН і отримати нові матеріали з іншими фізико-хімічними властивостями. Залежно від вибору умов проведення реакції окиснення Ан, природи кислоти – допанта, співвідношення концентрацій мономер/окиснювач, температури синтезу й відповідної попередньої підготовки поверхні мінералу, ефективність осадження шару ПАН, його структура та морфологія буде різною. За допомогою хімічного методу синтезу отримали різноманітні гібридні композити, серед яких варто виділити в окрему групу композити з неорганічними матеріалами природного походження, які підвищують термічну стійкість ПАН, надають композитам магнітних властивостей тощо [5–8, 13, 14].

Серед природних мінералів, які використовують для синтезу композитів природний мінерал/ЕПП, не вивченим є глауконіт, який містить оксиди Феруму, Алюмінію, Титану, Силіцію тощо [15]. Актуальність проблеми з синтезу та дослідження властивостей композитних матеріалів на основі ПАН і Гл є очевидною – створення електропровідних гібридних композитів здатних до намагнічування в зовнішньому магнітному полі [16, 17].

2. Реактиви та матеріали

Для хімічних перетворень використовували анілін ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), фірми «Aldrich», який перед використанням додатково переганяли під вакуумом, цитратну кислоту $[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_3]$ – х.ч., амоній пероксодисульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, фірми «Aldrich».

Глауконіт отримували з природної суміші кремнезем-глауконіту шляхом магнітного очищення [18]. Мінерал складається з глауконіту ~98 % та домішок кремнезему ~2 %. Склад Гл визначали за допомогою мікроаналізу в перерахунку на оксиди, % (вар): SiO_2 – 56,6; Al_2O_3 – 11,4; FeO і Fe_2O_3 – 14,2; MgO – 3,8; TiO_2 – 0,8; K_2O – 5,0; CaO – 1,8; Na_2O – 0,4 і H_2O ~6 % (за результатами термічного аналізу).

Розмір частинок становив менше 2 мкм.

3. Методи дослідження

Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі STOE Powder Diffraction System P з Cu K α випромінюванням ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) у режимі пропускання. Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) зразків у діапазоні $4000\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ проводили у вигляді таблеток за допомогою спектрофотометра NICOLET IS 10. Термічний аналіз зразків проводили на приладі Дериватограф Q 1500-D у температурному діапазоні $20\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ при швидкості нагрівання зразків $10 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ в атмосфері повітря. Маса зразка становила 100 мг. Тиглі платинові, еталонна речовина Al_2O_3 . Склад і розмір частинок глауконіту визначали за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02 за мікрофотографіями та спектрами дифракції електронів, відповідно. Електропровідність вимірювали у чарунках типу «сандвіч» та комплексу апаратури для вимірювання опору Rigol DM 3068 за температури $293 \pm 1 \text{ K}$. Для чого порошкоподібні зразки полімеру чи композита пресували у таблетки товщиною $\sim 2 \text{ мм}$ і діаметром 10 мм у металевій пресформі при зусиллі 150 атм/см^2 впродовж 5 хв за температури $293 \pm 1 \text{ K}$. Питому намагніченість зразків визначали за допомогою метода Фарадея [16, 17].

4. Методики синтезу поліаніліну та композитів

Зразки ПАН та композита Гл/ПАН одержували хімічним окисненням аніліну $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ у водних 0,1, 0,5 і 2,0 М розчинах ЦК за температури $293 \pm 1 \text{ K}$. Співвідношення $\text{An}:(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ становило 1:1,2. До 80 мл розчину Ан в ЦК вносили наважку Гл, 10 хв піддавали дії ультразвуку та перемішували суміш впродовж однієї години. 20 мл розчину $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ у ЦК вводили до розчину Ан чи суміші Гл–Ан, прикапуючи впродовж години при перемішуванні. Після додавання окисника реакційну суміш перемішували одну годину. Після чого реакційну суміш витримували 24 год, фільтрували, промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН та сушили у вакуумі при 333 К. Отримані зразки розтирали в фарфоровій ступці та досліджували за допомогою різних фізико-хімічних методів аналізу. Вихідні кількості реагентів і вихід продуктів реакції наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Співвідношення компонентів у процесі синтезу та вихід продуктів

Зразок	Маса аніліну, г	Концентрація кислоти, М	Вихід, г	Вихід, %
ПАН	1,0	0,1	0,866	86,6
Гл/ПАН	1,0	0,1	1,836	91,8
ПАН	1,0	0,5	0,881	88,1
Гл/ПАН	1,0	0,5	1,847	92,4
ПАН	1,0	2,0	0,944	94,4
Гл/ПАН	1,0	2,0	1,970	98,5

Вміст Гл становив 1 г, маса АмПЮДС – 2,7 г.

Як видно з табл. 1, зі збільшенням концентрації кислоти у реакційному середовищі дещо збільшується вихід поліаніліну та композитів.

5. Результати експерименту та обговорення

5.1. Структура поліаніліну та композитів глауконіт/поліанілін

Дифрактограми зразків Гл, ПАН і композитів Гл/ПАН за різних концентрацій ЦК зображено на рис. 1. Як видно з рис. 1, *а – в* крива 1, для дифрактограм зразків ПАН, синтезованих за різних концентрацій ЦК ($C_{\text{ЦК}}$) у межах $2\theta = 10 - 35^\circ$, характерне аморфне гало, на якому простежуються три слабо інтенсивні піки при $2\theta = 15,4, 19,8$ і $25,2^\circ$, які є характеристичними для ПАН і свідчать про його частково кристалічну структуру [19].

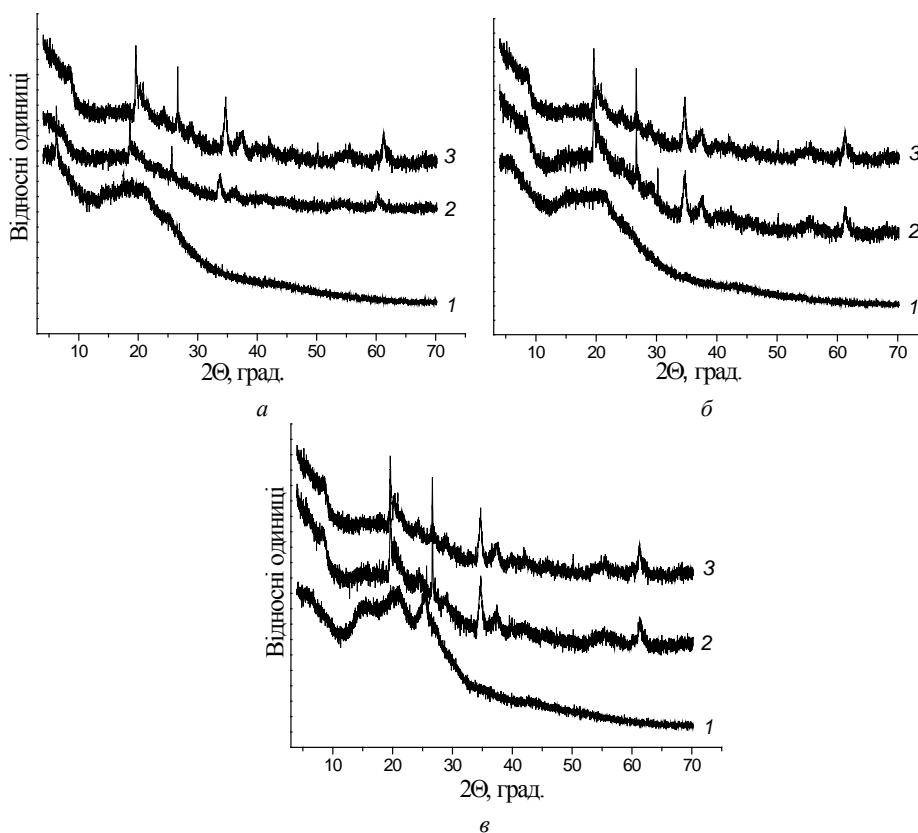


Рис. 1. Дифрактограми зразків ПАН, Гл/ПАН синтезованих за концентрацій ЦК, які дорівнюють М: *а* – 0,1; *б* – 0,5 і *в* – 2,0. 1 – ПАН; 2 – Гл/ПАН і 3 – Гл.

Для дифрактограм зразків композитів Гл/ПАН (рис. 1, *крива 2*) у межах $2\theta = 10 - 35^\circ$ теж характерне аморфне гало, на яких простежуються піки, які відповідають кристалічній структурі Гл (рис. 1, *крива 3*). Інтенсивність дифракційних піків, які відповідають ПАН, у зразках ПАН і Гл/ПАН зростає з підвищенням концентрації ЦК в реакційному розчині.

Піки, зосереджені при $2\theta = 20,7^\circ$ і $2\theta = 25,9^\circ$ свідчать про вищу періодичність ділянок кристалітів з паралельною та перпендикулярною орієнтаціями фрагментів

ланцюгів макромолекул ПАН, відповідно, в аморфно-кристалічній структурі ПАН [20]. ПАН у синтезованих зразках перебуває в сукупності двох форм притаманних для ПАН, а саме – емеральдинової основи й емеральдинової солі цитратної кислоти [21]. Полімеризати є композитами, які складаються з частинок Гл з нанесеним шаром ПАН, кристалічність якого збільшується зі збільшенням концентрації ЦК.

ІЧ-ФП спектри ПАН (рис. 2, *криві 1*) в діапазоні $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ і набір основних характеристичних смуг (табл. 2) відповідає ПАН [6–8, 19–21].

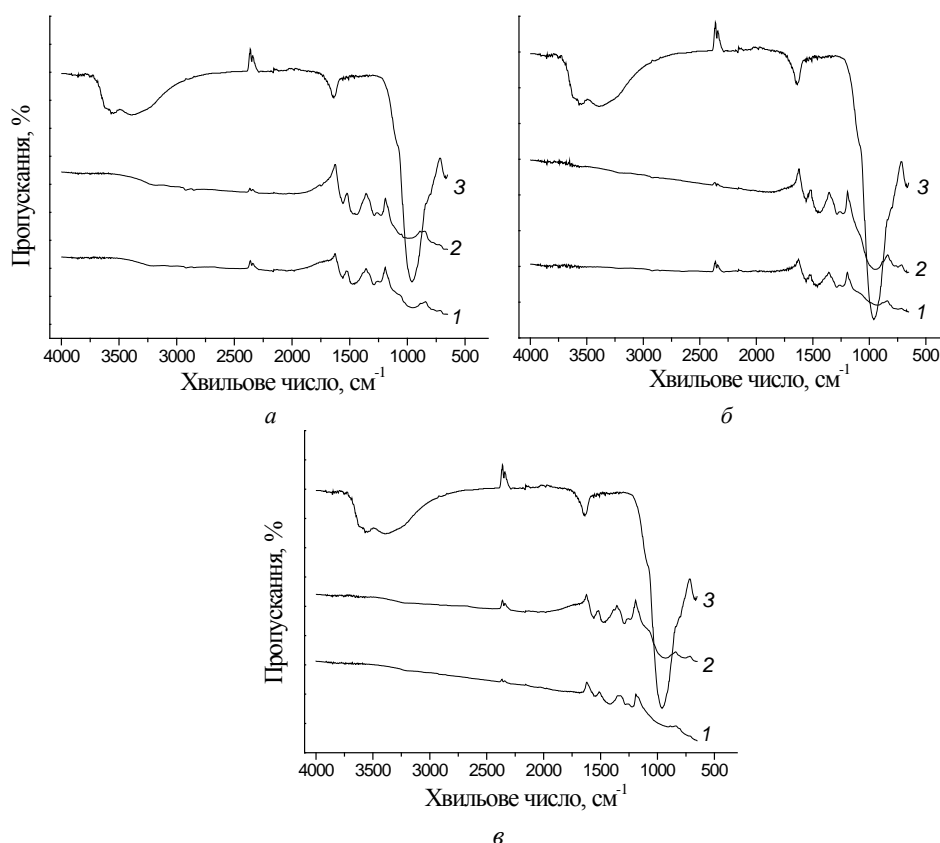


Рис. 2. ІЧ-ФП зразків ПАН, Гл/ПАН, синтезованих за концентрацій ЦК, які дорівнюють М: *a* – 0,1; *б* – 0,5 і *в* – 2,0. 1 – ПАН; 2 – Гл/ПАН і 3 – Гл.

Як видно з рис. 2, *a – в*, криві 2, на ІЧ-ФП спектрах зразків композитів Гл/ПАН теж наявні характеристичні смуги властиві ПАН (табл. 2). ІЧ-ФП спектр глауконіту (рис. 2, *a, б, в*, крива 3) відповідає спектрам подібних матеріалів, основною ознакою яких є наявність широкої смуги в межах $3750\text{--}2750\text{ см}^{-1}$ і високо інтенсивної характеристичної смуги при $\sim 959\text{ см}^{-1}$ властивої Si–O–Si чи Me=O зв'язкам, де Me = Al, Ti, Fe та ін. [6, 8, 19–21]. Дві широкі смуги при 3584 і 3397 см^{-1} відповідають наявності переважно поверхневих гідроксильних груп Si–OH і водневим зв'язкам під назвою «Н-піки», відповідно [6, 22].

Дві характеристичні смуги в ІЧ-ФП спектрах композитів при ~ 1557 і ~ 1455 cm^{-1} відповідають коливанням хіноїдного та бензоїдного кілець макромолекул ПАн, і є ознакою для його ідентифікації як структури з чергуванням хіноїдних і бензоїдних кілець у макромолекулярному ланцюзі. Інтенсивна смуга при ~ 1233 cm^{-1} відповідає емеральдиновій солі і свідчить про її високий ступінь допування [8, 23]. Валентні смуги C=N, C=C, і C-N у композитах Гл/ПАн зміщуються стосовно цих смуг у зразках ПАн в бік вищих значень хвильових чисел, очевидно, завдяки утворенню водневого зв'язку між поверхнею електронегативних частинок Гл і іонізованих груп $^+\text{N-H}$ в макромолекулі ПАн, а також між поверхневими $-\text{O-H}$, Me=O групами і N-H групами макромолекул ПАн [24] (табл. 2).

Таблиця 2

Значення хвильових чисел основних характеристичних смуг досліджених зразків

Зразок	$C_{\text{цк}}, \text{M}$	Характеристична смуга, хвильове число, cm^{-1}				
		C=N	C=C	C-N	C-N ⁺	C-H*
ПАн	0,1	1558	1436	1285	1227	873
Гл/ПАн	0,1	1560	1474	1289	1239	954
ПАн	0,5	1558	1455	1285	1233	948
Гл/ПАн	0,5	1561	1459	1288	1237	937
ПАн	2,0	1539	1417	1281	1219	906
Гл/ПАн	2,0	1560	1474	1290	1240	929

Примітки: * площинні деформаційні коливання C-H зв'язків.

Слабкоінтенсивна смуга при ~ 745 cm^{-1} може свідчити про *пара*-приєднання молекул Ан у макромолекулярному ланцюзі [23–25].

5.2. Термічний аналіз синтезованих зразків

Дериватограми як сукупність кривих комплексного аналізу зразків, а саме ТГ, ДТГ і ДТА ілюструють процеси, які відбуваються в зразках під дією температури (рис. 3, а). Ступінчасту втрату маси (ТГ-криві) внаслідок випаровування чи деструкції зразків підтверджують піки ДТГ-кривих, а ДТА-криві ілюструють наявність ендотермічних та екзотермічних ефектів. Оцінку термічної стабільності чистого ПАн і композитів Гл/ПАн проведено за допомогою аналізу ТГ- і ДТГ кривих (рис. 3, б – г).

На ТГ кривих зразків ПАн, синтезованого за $C_{\text{цк}} = 0,1$ М, наявні, як мінімум, п'ять стадій втрати маси, а зразків композитів Гл/ПАн – три стадії (рис. 3, б – г), зразка Гл – дві стадії втрати маси. З аналізу ТГ-кривих (рис. 3, б – г) видно, що вміст ПАн (разом із водою та допуючою кислотою) в композитах Гл/ПАн, синтезованих за $C_{\text{цк}} = 0,1, 0,5$ і $2,0$ М, становить 48%, 49% і 50%, відповідно.

На першій стадії мала частка втрати ваги відбувається до ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ і зумовлена втратою молекул води, абсорбованих у зразку. Друга стадія до ~ 290 $^{\circ}\text{C}$ характерна для співвиділення води та кислоти-допанта. Третя стадія, яка відповідає розкладу ПАн, відбувається після 290 $^{\circ}\text{C}$. Спостережувана втрата ваги для ПАн при 590 $^{\circ}\text{C}$ – становить 39% і втрата ваги зменшується, оскільки вміст Гл зростає в композиті Гл/ПАн. Втрата ваги зразком Гл зумовлена, головню, виділенням фізично зв'язаної

води та води, яка входить у міжшарові проміжки платівок Гл, а також кристалічної води (див. рис. 3, б – г).

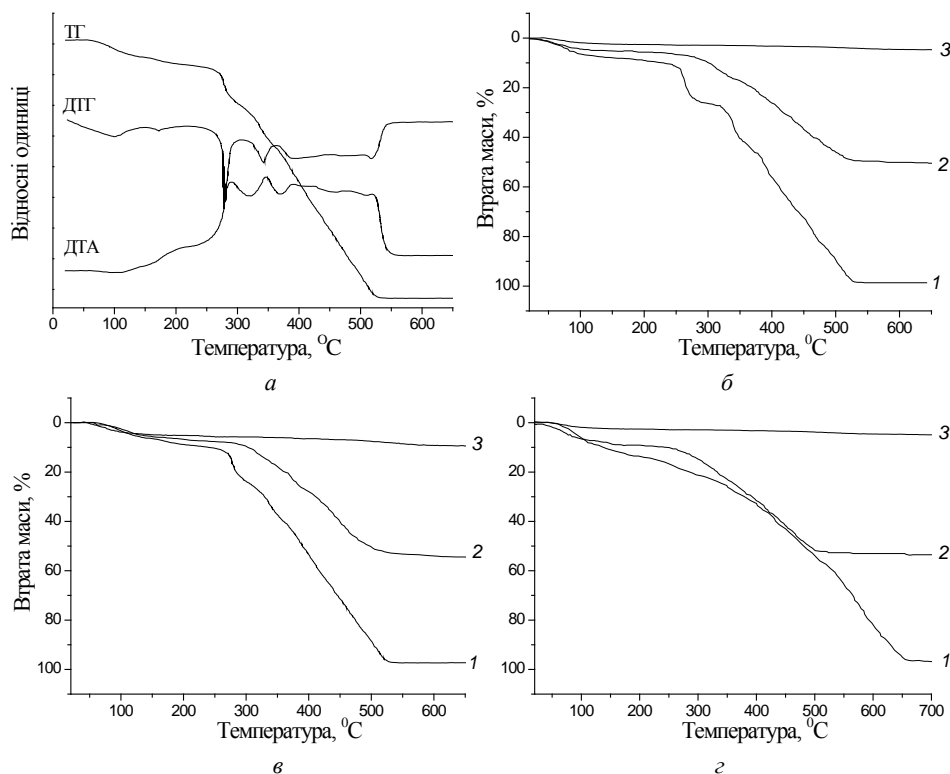


Рис. 3. Дериватограма ПАН синтезованого за концентрації ЦК 0,5 М – а і термогравіметричні криві зразків синтезованих за концентрацій ЦК, М: б – 0,1; г – 0,5 і з – 2,0. 1 – ПАН; 2 – Гл/ПАН; 3 – Гл.

Термодеструкція зразка ПАН, синтезованого за $C_{\text{ЦК}} = 2,0$ М, завершується при 660 °С, що на 135 °С вище за температуру завершення термодеструкції зразків ПАН, синтезованих за нижчих концентрацій ЦК. Завершення термодеструкції композитів Гл/ПАН відбувається до температури ~500 °С, що зумовлено впливом Гл. Як видно з рис. 3, б – г, збільшення концентрації ЦК у вихідному реакційному розчині призводить до зміщення температур втрати маси зразками у бік вищих значень. Сумарна втрата ваги зразками при $T = 600$ °С, практично, не залежить від концентрації кислоти. Найвищий відсоток втрати ваги характерний для зразків ПАН ~98 %, менший для композитів Гл/ПАН ~50 %, а для Гл до 10 % (рис. 3, б – г).

ДТГ-криві є диференціальними кривими, які побудовані за ТГ-кривими (рис. 4, б – г), і є характеристикою зміни швидкості втрати маси дослідженими зразками, а також слугують для виявлення впливу компонентів композитів на термічну стабільність зразків за зміщенням піків ДТГ-кривих стосовно піків властивих для ДТГ-кривих зразка ПАН

[26]. Піки ДТГ-кривих зразків ПАН вищі за інтенсивністю, ніж піки кривих властивих для Гл/ПАН, що зумовлено вищим вмістом ПАН у зразках. Дані рис. 4, *криві 1* підтверджують багатостадійність втрати маси зразками ПАН (див рис. 3, *криві 1*). Перші чотири піки на ДТГ-кривих відповідають процесам, які відбуваються з ПАН, а решта – продуктам його розкладу.

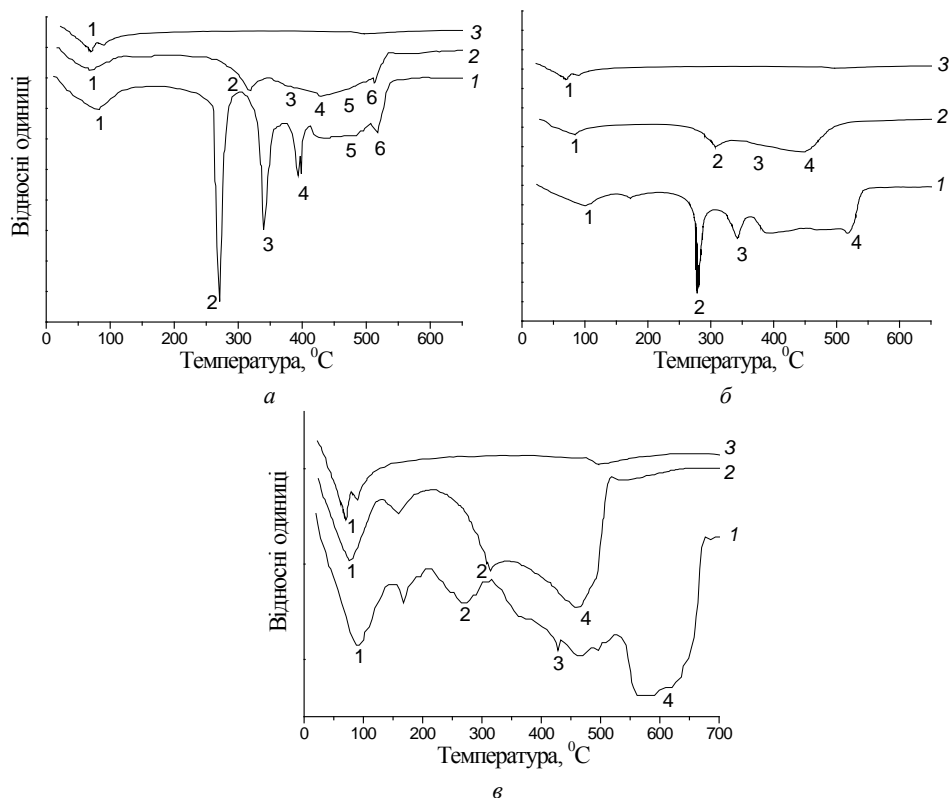


Рис. 4. ДТГ-криві зразків, синтезованих за концентрацій ЦК, які дорівнюють М:
а – 0,1; б – 0,5; в – 2,0. 1 – ПАН; 2 – Гл/ПАН; 3 – Гл.

Зміщення температури розкладу ПАН в композиті у бік вищих значень можна пояснити взаємодією між частинками Гл і макромолекулами ПАН [27].

Разом із продуктами розкладу ПАН виділяється вода, яка перебувала у макромолекулах за рахунок водневих зв'язків [24] (рис. 4 і табл. 3). Піки 5 і 6 на ДТГ-кривих відповідають розкладу продуктів деструкції ПАН. Наявність Гл у композиті Гл/ПАН призводить до зменшення кількості стадій термодеструкції ПАН, що зумовлено меншим відсотком вмісту ПАН в композиті стосовно зразка ПАН. Піки на ДТГ-кривих композитів при температурі 153 °С (рис. 4, б, *крива 1* і в, *криві 1* і 2) відповідають частковому випаровуванню продуктів розкладу ЦК, яка плавиться за цієї температури [26] і є в зразках як допуюча речовина. Це підтверджує сходинка на ТГ-кривих у межах температур 150–170 °С (рис. 3, а, б). Для зразка Гл

характерні, практично 2 стадії, які підтверджують піки на ДТГ-кривій за температур 73° і 500 °С. Наявність Гл у композитах призводить до зміщення температур піків ДТГ-кривих у бік вищих значень (табл. 3).

Таблиця 3

Результати обробки ДТГ-кривих досліджених зразків

Зразок	C _{цк} , М	Температури піків ± 1 , °С					
		1	2	3	4	5	6
ПАН	0,1	70	276	350	414	431	528
Гл/ПАН	0,1	70	340	–	–	452	525
ПАН	0,5	84	168	294	369	432	–
Гл/ПАН	0,5	75	–	331	361	470	–
ПАН	2,0	80	162	272	–	480	545
Гл/ПАН	2,0	70	140	222	370	480	520

На ДТА-кривих зразків (рис. 5) наявний ендотермічний мінімум у межах температур 60 – 125 °С, який відповідає виділенню (випаровуванню) води з зразків ПАН, Гл/ПАН і Гл. Незначний ендотермічний мінімум при 153 °С відповідає плавленню з частковим випаровуванням ЦК (рис. 5). Для всіх зразків у межах температур 180–560 °С характерна наявність екзотермічних піків, інтенсивність, яких зменшується зі збільшенням концентрації ЦК (див. рис. 5).

Із результатів обробки ДТА-кривих дериватограм (табл. 4) видно, що температури піків збігаються з температурами піків ДТГ-кривих (табл. 3). Піки 3–5 на ДТА-кривих ПАН і композитів теж зумовлені термодеструкцією полімеру [28]. Пік 6 відповідає розкладу продуктів термодеструкції ПАН. Широкий мінімум на ДТА кривих зразка ПАН у межах температур ~190–250 °С (рис. 5, а), очевидно, зумовлений розкладом і випаровуванням ЦК. Зі збільшенням концентрації ЦК температурний діапазон розкладу ЦК зростає до ~320 °С (рис. 5, в).

Пік 6, очевидно, відповідає деструкції продуктів розкладу ПАН. Його зміщення в низькотемпературну ділянку зумовлено зменшенням вмісту ПАН у композитах вдвічі. Аналіз результатів дериватографічного аналізу досліджених зразків свідчить про те, що наявність Гл в композиті змінює процес термодеструкції ПАН у складі композита. Зміщення піка 2 на ДТГ- і ДТА-кривих композитів стосовно цього ж піка зразка ПАН у бік вищих температур є ознакою збільшення термічної стійкості ПАН у композитах.

5.3. Електропровідність і намагніченість зразків

Як відомо, ПАН у допованому стані володіє електронною провідністю [1, 2]. Електричні характеристики (опір (R) і електропровідність(σ)) ПАН і зразків композитів на його основі ми дослідили і результати записали в табл. 5. Зменшення електропровідності зразків композитів насамперед зумовлено вмістом неелектропровідного Гл у композиті Гл/ПАН. Вміст ПАН у композиті менший, що і призводить до зменшення електропровідності. Нижчі значення σ для композита допованого 2,0 М ЦК можуть бути зумовлені високим вмістом ЦК у композиті.

Як видно з табл. 5, відмінність у значеннях σ між ПАН і Гл/ПАН, синтезованими за $C_{цк} = 0,1$ М і 2,0 М від зразків синтезованих за $C_{цк} = 0,5$ М, спричинена

вищим ступенем допування ПАн. Концентрація допуючої кислоти 0,5 М, очевидно, оптимальна.

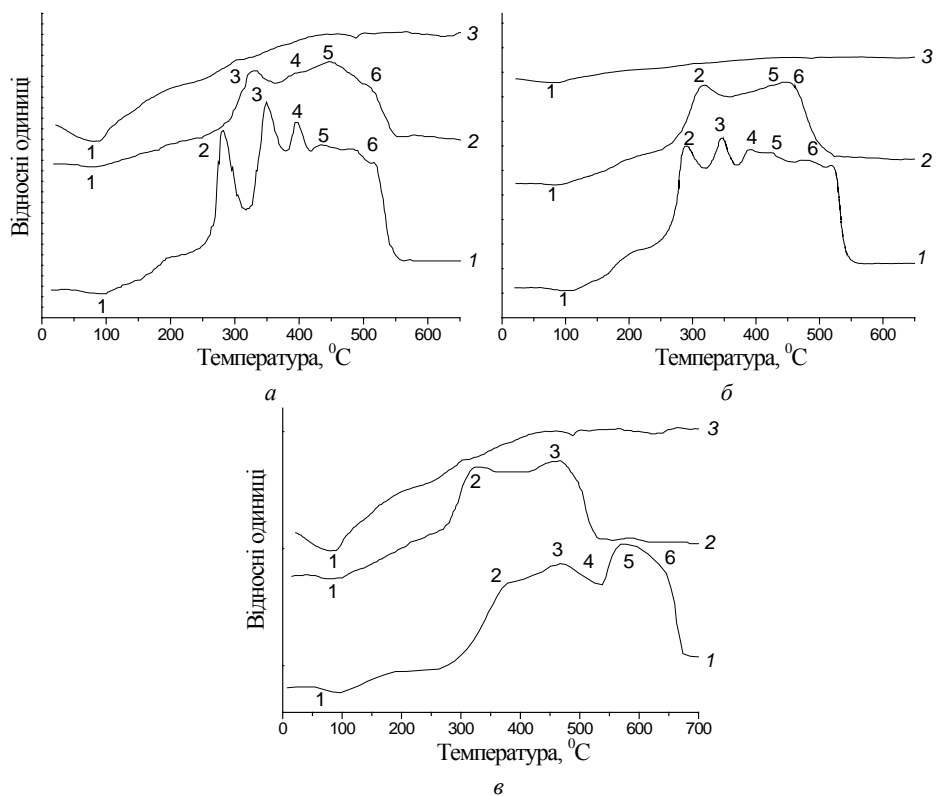


Рис. 5. ДТА-криві зразків, синтезованих за концентрацій ЦК, які дорівнюють М:
а – 0,1; б – 0,5; в – 2,0. 1 – ПАн; 2 – Гл/ПАн; 3 – Гл.

Таблиця 4

Результати обробки ДТА-кривих досліджених зразків

Зразок	С _{ЦК} , М	Температури піків ±1, °С					
		1	2	3	4	5	6
Гл	–	82	–	–	–	492	629
ПАн	0,1	75	222	289	360	414	482
Гл/ПАн	0,1	85	260	352	385	468	512
ПАн	0,5	90	308	372	481	425	484
Гл/ПАн	0,5	83	344	380	470	438	461
ПАн	2,0	80	282	350	471	548	602
Гл/ПАн	2,0	95	280	354	480	520	647

Таблиця 5

Опір і питома електропровідність досліджених зразків

Зразок	$C_{\text{ЦК}}, \text{М}$	$R, \text{Ом}$	$\sigma \times 10^3, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$
Гл	-	6520	0,0032
ПАН	0,1	540	40,8
Гл/ПАН	0,1	700	31,5
ПАН	0,5	296	122,0
Гл/ПАН	0,5	920	29,1
ПАН	2,0	261	84,3
Гл/ПАН	2,0	760	29,0

Дослідження поведінки зразків у зовнішньому магнітному полі виявило, що зразки композитів здатні до намагнічення за температури $20 \pm 1^\circ \text{C}$ (рис. 6).

Зразки ПАН є немагнітними в умовах проведення досліджень (рис. 6, серія кривих 1), тоді як для зразка Гл властива досить висока питома намагніченість (рис. 6, крива 3), яка збільшується зі збільшенням напруженості магнітного поля. Вміст у полімерному композиті Гл призводить до виникнення питомої намагніченості композитів, яка, практично, не залежить від концентрації ЦК, а залежить тільки від напруженості прикладеного магнітного поля (рис. 6, серія кривих 2). Величина питомої намагніченості зразків композитів при співвідношенні ПАН : Гл, яке дорівнює 1 : 1, має проміжне значення між величиною питомої намагніченості ПАН і Гл.

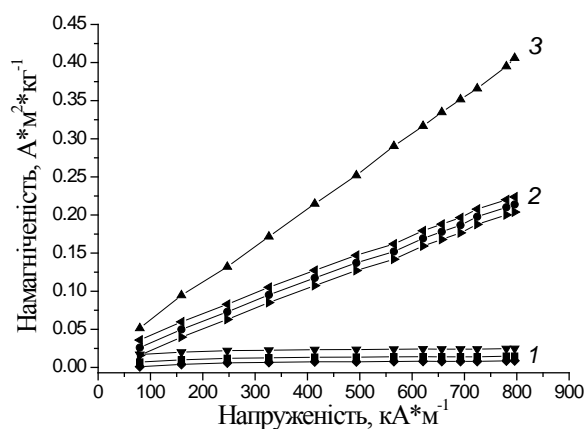


Рис. 6. Залежність питомої намагніченості досліджених зразків від напруженості прикладеного магнітного поля: 1 – ПАН; 2 – Гл/ПАН; 3 – Гл.

6. Висновки

Порівняльний аналіз результатів рентгенофазового, ІЧ-ФП спектрального, дериватографічного, електропровідності та питомої намагніченості зразків ПАН і композитів Гл/ПАН, синтезованих за різних концентрацій цитратної кислоти виявив, що:

- зі збільшенням концентрації цитратної кислоти збільшується ступінь кристалічності поліаніліну. Приєднання молекул аніліну в макромолекулярному ланцюзі відбувається головню в *пара*-положеннях;
- процес термодеструкції ПАН багатостадійний, а термічна стабільність композитів залежить від наявності глауконіту у композиті та концентрації цитратної кислоти в реакційній суміші;
- збільшення концентрації цитратної кислоти у вихідних реакційних сумішах призводить до підвищення питомої електропровідності, яка є оптимальною за концентрації 0,5 М і зумовлює вищий ступінь допування поліаніліну;
- наявність у складі композита глауконіту призводить до виникнення питомої намагніченості композита.

ЛІТЕРАТУРА

1. *MacDiarmid A.G.* Synthetic metals: a novel role for organic polymers // *Synth. Met.* – 2001. – Vol. 125, Is. 1. – P. 11–22.
2. *Heeger A.J.* Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – Vol. 40, Is. 14. – P. 2591–2611.
3. *Cirić-Marjanović G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synth. Met.* – 2013. – Vol. 177. – P. 1–47.
4. *Nanostructured Conductive Polymers* / Ed. Eftekhari A. // Wiley. – 2010. – 810 p.
5. *Carrado K.A.* Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications // *Appl. Clay Sci.* – 2000. – Vol. 17, Is. 1–2. – P. 1–23.
6. *Li X., Li X., Wang G.* Fibrillar polyaniline/diatomite composite synthesized by one-step in situ polymerization method // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 249, Is. 1–4. – P. 266–270.
7. *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, Is. 1. – P. 274–283.
8. *Binitha N.N., Sugunan S.* Polyaniline/Pillared Montmorillonite Clay Composite Nanofibers // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – Vol. 107, Is. 5. – P. 3367–3372.
9. *Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 34, Is. 8. – P. 783–810.
10. *Tahir Z. M., Alocilj E.C., Grooms D.L.* Polyaniline synthesis and its biosensor application // *Biosens. Bioelectron.* – 2005. – Vol. 20, Is. 8. – P. 1690–1695.
11. *The handbook of conducting polymers. Conjugated polymers processing and applications* / Ed: Skotheim T.A., Reynolds J.R., 3rd ed. U.S: CRC Press. // – 2007. – 645 p.
12. *Stejskal J., Spirkova M., Riede A. et al.* Polyanilines dispersions. The control of particle morphology // *Polymer.* – 1999. – Vol. 40, Is. 10. – P. 2487–2492.
13. *Яцишин М., Ковальчук С., Думанчук Н.* Хімічний синтез наноструктурованого поліаніліну та його застосування // *Праці НТШ.* – 2008. – Т. 21. – С. 108–122.
14. *Яцишин М., Ковальчук С.* Поліанілін: хімічний синтез, механізм синтезу, структура і властивості, легування // *Праці НТШ.* – 2008. Т. 21. – С. 87–102.
15. *Яцишин М., Гринда Ю., Кунько А., Кулик Ю.* Полімеризація аніліну за наявності глауконіту // *Вісник Львів. ун-ту. Серія. хім.* – 2010. – Вип. 51. – С. 395–406.
16. *Яцишин М.М., Гринда Ю.М., Кунько А.С. та ін.* Струмопровідний магнітний композиційний матеріал на основі поліаніліну // Патент України на корисну модель № 62888 за заявкою № у 2010 15550 від 23.12.2010. Бюл. №18, рішення від 26.09.2011.

17. Яцишин М.М., Ковальчук Є.П., Турба З.Б. та ін. Магнітний, струмопровідний, композитний матеріал на основі поліаніліну та глауконіт-кремнезему // Патент України на корисну модель № 78462 за заявкою № у 2012 08592 від 11.07.2012. Бюл. №6, рішення від 25.03.2013.
18. Яцишин М.М., Льків З.В., Галамай Р.І. та ін. Спосіб очистки глауконіту від кремнезему та інших домішок // Патент України на корисну модель № 86632 за заявкою № у 201307148 від 06.06.2013. Бюл. №1, рішення від 10.01.2014.
19. Liu P. Preparation and characterization of conducting polyaniline/silica nanosheet composites // Curr. Op. Sol. Stat. Mater. Sci. – 2008. – Vol. 12, Is. 1. – P. 9–13.
20. Li X. Improving the electrochemical properties of polyaniline by co-doping with titanium ions and protonic acid // Electrochim. Acta. – 2009. – Vol. 54, No. 24. – P. 5634–5639.
21. Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states // Prog. Polym. Sci. – 1998. – Vol. 23, No. 2. – P. 277–324.
22. Feng X., Yang G., Liu Y., Hou W., Zhu J.J. Synthesis of Polyaniline/MCM-41 Composite through Surface Polymerization of Aniline // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – Vol. 101. – P. 2088–2094.
23. Яцишин М. Структура плівок поліаніліну електрохімічно осаджених на поверхні аморфних металевих сплавів на основі алюмінію // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2014. – Вип. 55. Ч. 2. – С. 387–404.
24. Яцишин М., Гринда Ю., Турба З. та ін. Мас-спектрометричний аналіз продуктів термічного розкладу композиту поліанілін/кремнезем-глауконіт // Тринадцята наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2011»: зб. наук. праць. Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р. – Львів: Видавн. центр Львів. нац. ун-ту ім. Івана Франка. – 2011. – С. Ф61.
25. Gok A., Gode F., Turkaslan B. Synthesis and characterization of polyaniline/pumice (P_{An}/P_{mc}) composite // Mater. Sci. Engineer. B. 2006. Vol. 133. P. 20–25.
26. Краткий справочник по химии [Под ред.: Куриленко О.Д.] – К.: Наук. думка, – 1974. – 992 с.
27. Deng J., He C.L., Peng Y., Wang J., Long X., Li P., Chan A.S.C. Magnetic and conductive Fe_3O_4 -polyaniline nanoparticles with core-shell structure // Synth. Met. – 2003. – V. 139. – P. 295–301.
28. Льків З.В., Турба З.Б., Яцишин М.М. Синтез та структура гібридних композитів на основі поліаніліну та глауконіту // Матеріали II Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів. «Фізика і хімія твердого тіла: Стан, досягнення і перспективи», 19-20 жовтня 2012 р., м. Луцьк. – Луцьк: РВВ ЛНТУ, 2012. – С. 74–76.

SUMMARY

Mykhaylo YATSYSHYN¹, Yuliia LYTYYN¹, Viktoriia MAKOGON¹,
Pavlo DEMCHENKO¹, Alla LEMA²

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COMPOSITES OF GLAUCONITE/ DOPED CITRATE ACID POLYANILINE

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

²Lviv Medical Institute, Polishchuka Str. 76, 79015 Lviv, Ukraine

Polyaniline and glauconite/polyaniline composites have been synthesized in citric acid aqueous solutions of different concentrations by chemical oxidative polycondensation method when the ammonium peroxydisulfate was used as oxidant. X-ray diffraction, FT-IR spectral, thermogravimetric, electrical conducting and magnetic properties of synthesized samples were studied. It is shown that crystalline, electric conducting and thermal properties of polymeric component of composites depends on citric acid concentration. In particular, the use of concentrated citric acid solutions leads to the increasing of crystallinity degree of polyaniline and electric conductivity of composites due to the higher degree of doping of polyaniline. In the same time, the presence of mineral component defines the ability of composites to specific magnetization in magnetic field. It was determined that thermal degradation of glauconite/polyaniline composites is multistage and thermal stability of synthesized samples depends on both the glauconite content and of citric acid concentration in the initial reaction mixture.

Keywords: chemical synthesis, aniline, polyaniline, glauconite, structure, composite, thermal stability, conductivity, specific magnetization.

Стаття надійшла 20.12.2014.
Після доопрацювання 05.01.2015.
Прийнята до друку 15.01.2015.

УДК 616-006.441:616.056+577.1:547.943:611.018.15

Rostyslav STOIKA

HOW MITOCHONDRIA IS TRANSFORMED FROM GENERATOR OF ENERGY FOR CELL INTO CELL KILLER

*Institute of Cell Biology, NAS of Ukraine,
Drahomanov str., 14/16, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: stoika@cellbiol.lviv.ua*

Structure-functional changes in cells which die by apoptosis mechanism have systemic character and occur at different levels of cell organization, namely, in plasma membrane, cytoplasm, and nucleus. It should be noted that mitochondria play a dual role there. In normal state, these organelles support most processes of cellular life with energetic resources, while at the action of extreme agents (toxic substances, for example, anticancer drugs, or x-ray irradiation) they turn to killers of self cells. Such dualism in mitochondria effects is expressed in various forms. The mitochondrial membrane contains Bcl-2 and Bcl-XL proteins whose increased level blocks apoptosis, while an elevation of the amount of other proteins, like Bax and Bid related to Bcl-2, oppositely, facilitates the apoptosis. Mitochondrial matrix contains cytochrome C which is vitally important for energy generation by these organelles, while simple release of this protein from mitochondria to cytoplasm is absolutely deadly for cells. It activates a cytosolic protein Apaf-1 whose complex with cytochrome C further activates the proteolytic enzyme pro-caspase-9 which gets a capability to split so-called effector caspases 2, 3, 6, 7 and 10. The last degrade the intracellular proteins which are critically important for supporting cellular life processes. The reactive oxygen species are important mediators for realization of apoptosis program, and blocking their generators or neutralization of the action of those highly reactive agents also suppresses apoptosis development. The article presents literature data, as well as the results of studies of collaborators of the Department headed by the author, regarding potentials of enhancing or inhibiting cell death by the apoptosis mechanism.

Keywords. Cell death, apoptosis, mitochondria, mechanisms, reactive oxygen species.

Up to recent time, investigation of the mechanisms of cell death did not attract big attention of scientists, since cell death was considered only as a consequence of evident cell damage or aging. Massive death of cells during development of multi-cellular organisms was observed, however, switching mechanisms of that phenomenon were not known, since not only old and impaired cells, but also «young» cells possessing high potential to reproduction are dieing [1]. In this article, we have addressed the role of specific cellular macromolecules and role of changes in functioning of energy generating intracellular organelle, the mitochondria, in cell death mechanisms. It is accepted that mitochondria is an ancient endosymbiotic organism which lost most of its genetic apparatus during co-evolution with its host organism and has been specialized for energy generation for host cell [2]. Since membrane potential of mitochondria is critical for its functioning as cellular «electric power station», the ultra-structural and molecular events in this organelle can affect processes of cell death.

There are two principal ways of cell death – programmed and un-programmed [3]. The programmed cell death, also called apoptosis, is genetically determined, and the protein products of specific genes are responsible for switching on processes of destruction of specific macromolecules (proteins and nuclear DNA) and cell structures (plasma membrane, cytosol, mitochondria, and nucleus). Autophagy is another form of the programmed cell death that is accompanied by cellular self-digestion [3]. The un-programmed cell death, also called cell necrosis, is mainly induced by the pathological agents, and it is accompanied by the inflammation development, while the apoptosis is not [3]. It should be noted that the apoptotic or necrotic effects strongly depends on duration of action of stressing agent, as well as its dose. The pro-apoptotic agent acting for a longer time and in higher dose can induce the necrotic effects in the same target cells. Although apoptosis, opposite to necrosis, demands energy for its realization, if the mitochondria functions are impaired, cell death processes are also enhanced. The reactive oxygen species are among the most damaging agents affecting cellular structures and functions [4], and mitochondria are both a generator of these agents and their target.

In this article, we have analyzed a dual role of mitochondria in apoptosis – as a generator of energy needed for life processes, and as a source of bio-molecules that participate in realization of cell death program.

Materials and Methods of Investigation

Reagents. *Chelidonium majus* L. alkaloids sanguinarine, chelidonine, chelerythrine were prepared in our lab by Dr. Maxym Lootsik as described in [5]. Anti-caspase-8, anti-caspase-9 antibodies were supplied by Beckman Coulter (Miami, FL), anti-Bcl-2, anti-caspase-3 and cleaved PARP antibodies – Santa Cruz Biotechnology (USA), anti-actin antibody – Sigma Chem. Co. (USA), anti-cytochrome *c* antibodies – BD Pharmingen (USA), anti-Bax – Immunotech (France), proteinase K – Fluka (Germany), RNase A – Sigma Chem. Co. (USA), lauroylsarcosinate – Fluka (Germany), EDTA – Serva (Germany), Trizma base – Sigma Chem. Co. (USA), NADP⁺ (Reanal, Hungary), glucose-6-phosphate dehydrogenase (Ferak Berlin, Germany), hexokinase (Ferak Berlin, Germany), epoxide resin epon-812 (Fluka, Germany), cacodilate buffer Sigma Chem. Co. (USA), NP-40 – Sigma Chem. Co. (USA), glutaric aldehyde – Sigma Chem. Co. (USA), protease inhibitor mixture – Roche (Germany), ECL reagents – Sigma Chem. Co. (USA), N-acetyl-cysteine (Sigma Chem. Co. (USA), cyclosporine A (Sigma Chem. Co. (USA).

Cells and their culturing. CEM T-leukemia human cells (obtained from cell collection at the Institute of Experimental Pathology, Oncology and Radiobiology NASU, Kyiv, Ukraine) were cultured in suspension in RPMI-1640 medium (Sigma Chem. Co, USA) supplemented with 10 % fetal bovine serum (Sigma Chem. Co, USA) in 5 % CO₂ – 95 % air atmosphere at 37 °C and 100 % humidity. Cells were grown in 35 mm plastic culture dishes and their growth and viability was measured after staining dead cells with 0.1 % trypan blue.

Determination of cell death and apoptosis. Cells were stained with propidium iodide for study the membrane integrity and with Hoechst 33342 – for study of cell nucleus intactness. Cell suspension was transferred to Eppendorf tube, Hoechst 33342 (final concentration 1.5 µM) and propidium iodide (final concentration 1 µg/ml) were added for 15 min at 37 °C, and fluorescent microscopy using blue and red excitation filter at magnification x400 was applied. Digital images were captured using the digital camera.

DNA isolation and electrophoresis. Isolation of DNA from the apoptotic cells and DNA electrophoresis were performed according to Gong et al [6]. Briefly, cells were centrifuged at 2,000 rpm for 5 min, washed with PBS and fixed in 70 % ice-cold ethanol. Then the cells were centrifuged at 2,000 rpm for 5 min, and cell pellet was resuspended in 40 μ l of phosphate-citrate buffer (pH 7.8) for 30 min at room temperature. After centrifugation at 3,000 rpm (5 min), supernatant was transferred to the Eppendorf tube and 3 μ l of 0.25 % NP-40 solution and 2 μ l of RNase A (10 mg/ml) were added. After 1 h incubation at 37 °C, 5 μ l of proteinase K (1 mg/ml) was added and the mixture was incubated for 1 h at 37 °C. Separation of apoptotic DNA fragments was performed for 2 h at 4 V/cm in 1.5 % agarose gel supplemented with 0.5 μ g/ml ethidium bromide. DNA was visualized in UV-transilluminator and photographed by digital camera.

DNA comet assay. DNA comet assay was performed at moderate alkaline conditions as described [5]. Briefly, cells were pelleted by centrifugation, and re-suspended in PBS. Cell suspension was gently mixed with low melting point agarose and pipetted on microscope slide. Then slides were immersed in cold (4 °C) lysis buffer (0.5 M EDTA, 2 % lauroylsarcosinate, 0.3 mg/ml proteinase K, pH 7.5) for 60 min at 4 °C. The cells were lysed for 20 h at 37 °C and then were transferred into the electrophoretic chamber filled up with freshly prepared electrophoresis buffer (90 mM tris, 90 mM boric acid, 2 mM EDTA, pH 8.5). Electrophoresis was performed at 0.6 V/cm for 25 min [77]. Samples were stained with 2 μ g/ml ethidium bromide. The DNA impairment was evaluated by a visual score using an arbitrary scale ranging from 0 (no DNA damage) to 3–4 (intensive DNA damage), which was based on the length of comet tail and relative proportion of DNA in the comet head and tail [88]. Minimally 300 cells were evaluated in each sample at magnification x200.

Determination of intracellular level of ATP. The ATP concentration was determined enzymatically using hexokinase and glucose-6-phosphate dehydrogenase. Produced NADPH was measured spectrophotometrically at 340 nm. Briefly, cells were cultured with alkaloids, washed twice with ice-cold PBS and 20 μ l of 0.6 M ice-cold perchloric acid was added to 10^6 cells. Perchloric acid was neutralized with 2 M KOH and pellets were removed by centrifuged at 10,000 rpm for 5 min. For enzymatic reaction, sample were mixed with buffer (0.2 M Tris-HCl (pH 7.5), 1.4 mM NADP⁺, 8 mM MgCl₂, 65 mM glucose, glucose-6-phosphate dehydrogenase). In 5 min the absorption E_1 at 340 nm was measured using the NanoDrop spectrophotometer. Then hexokinase suspension was added and left for 30 min at 37 °C. Finally, absorption E_2 at 340 nm was measured and calculated value $E_2 - E_1$ was used for determination of ATP concentration from the calibration curve.

Western blot analysis. Cells were treated with lysis buffer containing 20 mM Tris-HCl (pH 7.4), 1 % Triton X-100, 150 mM NaCl with freshly added protease inhibitor mixture for 30 min at 4 °C and supernatants with protein samples were collected after centrifuged at 12,000 g for 15 min. Protein concentration was determined by Peterson method [9]. Equal amounts of protein (30–40 μ g) were subjected to electrophoresis in 12 % polyacrylamide gel with 0.1% SDS. The proteins were transferred by electrophoresis onto the nitrocellulose membrane. The membranes were blocked by 5% nonfat dry milk in PBS containing 0.05% Tween 20 at 20 °C for 1 h, and then probed with an appropriate dilution of primary antibody overnight at 4 °C. The blots were washed twice for 5 min with PBS-Tween-20 and incubated with a 1:5,000 dilution of horseradish peroxidase-conjugated secondary antibody (Amersham Life Science, Inc., Arlington Heights, IL) in 5 % milk/PBS-Tween 20 at 4 °C for 1 h. After washing twice in PBS-

Tween 20 for 5 min, the proteins were visualized by the ECL reagents. The following primary antibodies were used: anti-caspase-8, anti-caspase-9; anti-Bax (1:1,000; mouse monoclonal); anti-caspase-3, anti-cleaved PARP, anti-Bcl-2 (1:1,000; rabbit polyclonal). For each immunoblot, equal loading of protein was confirmed by stripping the blot, and its reprobing with anti-actin antibody (1:300; rabbit polyclonal).

Measurement of cytosolic and mitochondrial cytochrome *c*, Bax, and Bcl-2. After treatment with the alkaloids, cells were washed twice with cold PBS, collected by centrifugation at 1,500 g for 5 min, and incubated for 5 min in ice-cold buffer (250 mM sucrose, 70 mM KCl, 100 µg/ml digitonin in PBS) according to [1010]. Then the cells were pelleted for 5 min at 1,000 g, and the supernatant was collected, as a cytosolic fraction. Mitochondria fraction was prepared by lysis of the pellet in the immune-precipitation buffer (50 mM Tris-HCl, pH 7.4, 150 mM NaCl, 2 mM EDTA, 2 mM EGTA, 0.2 % Triton X-100, 0.3 % NP-40 with freshly added complete protease inhibitor cocktail from Roche). 20 µg of cytosolic or mitochondrial proteins, as determined by Lowry protein assay, were loaded onto a 12 % SDS-polyacrylamide gel. Proteins were transferred onto the nitrocellulose sheets as described above. Cytochrome *c*, Bax, and Bcl-2 were detected with appropriating antibodies, and then re-probed with anti-β-actin antibody. After incubation with 1:5,000 dilution of horseradish peroxidase-conjugated anti-mouse Ig, the blots were developed by ECL.

Rhodamine-123 accumulation in mitochondria. To check intactness of cellular mitochondria, the cells were loaded with rhodamine-123 fluorescent dye used for measuring mitochondrial membrane potential (MMP) [11]. Cells were cultured for 30 min with rhodamine-123 (1 µg/ml). After incubation, the cells were centrifuged for 3 min at 2,000 rpm, resuspended in PBS to final concentration $3 \cdot 10^6$ cells per ml, and photographed under fluorescent microscope using green excitation filter at magnification $\times 400$.

Electron microscopy. Cells were fixed with 1.5% glutaraldehyde in 0.2 M cacodilate buffer (pH 7.2) for 1 h at 4 °C. Samples were washed with cacodilate buffer and additionally fixed for 1 h at 4 °C with 2 % OsO₄ solution in cacodilate buffer. Then, they were washed out of the fixating solutions, dehydration was carried out using increasing ethanol concentrations (50, 70, 90 and 100 %). Additionally, samples were dehydrated in propylene oxide and transferred in epoxide resin epon-812. Sections were prepared, contrasted for 15 min with 2 % uranyl acetate, and then treated with lead citrate, according to Reynolds [12]. The sections were analyzed with electron transmission microscope PEM-100, and photographed on digital camera.

Statistical Analysis. All experiments were repeated three times. The results are presented, as mean \pm standard deviation. Differences were considered statistically significant, when *P* was less than 0.05.

Results and Discussion

It is known that mitochondria play a decisive role in apoptotic cell death due to a release of cytochrome *C* and switching on caspase cascade [13]. We have applied different alkaloids of *Chelidonium majus* L. medicinal plant as inducers of apoptosis in human T-leukemia CEM cells. While sanguinarine and chelerythrine rapidly and directly damaged mitochondria structure by impairing their functioning, the effect of structurally related chelidonine towards mitochondria was considerably delayed and, probably, a secondary and indirect one [14]. We have analyzed which could be the role of mitochondria in defining rate and intensity of apoptosis. It was demonstrated that apoptosis induction is

accompanied by following principal changes in mitochondria: 1) a decrease in the anti-apoptotic proteins of Bcl-2 family; 2) an increase in the pro-apoptotic proteins of this family (ex. Bax); 3) an elevation of intra-mitochondrial Ca^{2+} ; 4) a drastic decrease in trans-membrane potential ($\psi\Delta m$) and, as a result, a decrease in generated ATP; 5) a release of mitochondrial protein – cytochrome *C* [3]. In most effects listed above, the action of sanguinarine and chelerythrine was very fast (for example, these alkaloids induced a release of cytochrome *C* from mitochondria to cytosol as soon as in 2 min after the start of cell targeting), the action of chelidonine which is known from literature as the cytoskeleton inhibitor [15] was significantly delayed and observed in 12–24 hrs [14].

While sanguinarine and chelerythrine (1 $\mu\text{g/ml}$, 3 h) caused drastic changes in the ultra-structure of mitochondria (marked disordering of cristae and intra-mitochondrial vacuolization) of CEM T-cells, chelidonine was un-effective there even in 4 $\mu\text{g/ml}$ dose [14]. These morphological changes are in agreement with the results of measuring the mitochondrial trans-membrane potential estimated as amount of Rhodamine-123 accumulation in mitochondria. It should be noted that chelidonine did not affect that indicator in 6 hrs, however, in longer terms (12 and 24 hrs) this alkaloid inhibited dye accumulation in mitochondria. These data also correlate well with the effect of alkaloids on the parameters of oxidative phosphorylation in the isolated mitochondria: there was a significant inhibition of oxidative phosphorylation under the action of sanguinarine and chelerythrine, while chelidonine was ineffective there. Finally, the differential effect of studied alkaloids towards mitochondrial structure and functions can be well seen when measuring of ATP content was conducted in human T-leukemia cells of CEM line. There were no statistically significant changes at 1 hr time point of alkaloids' action, however, in 3 hrs ATP level decreased by approximately 60 % at the action of sanguinarine and chelerythrine, while chelidonine did not affect ATP level in the treated T-leukemia cells.

As noted above, the reactive oxygen species (ROS) can be an important player in apoptosis scenario, particularly when the mitochondria are involved. For measuring the effect of specific alkaloids on ROS production dihydroethidium reagent was used, and the product was measured by FACS on FL3-H channel. It is known that N-acetyl-cysteine (NAC) is an effective scavenger of ROS [16], and, thus, it was used for defining if the alkaloids under study can realize their pro-apoptotic effects via induction of ROS generation. We found that NAC was capable of blocking most effects of sanguinarine and chelerythrine mentioned above, namely, a release of cytochrome *C*, activation of caspases, DNA damage, level of mitochondrial trans-membrane potential, while this ROS scavenger was not effective towards chelidonine induced proapoptotic effects. The effect of sanguinarine and chelerythrine on ROS production was time and dose dependent, and 30 min pretreatment of cells with NAC (5 mM) suppressed significantly the effect of following 60 min treatment of cells with sanguinarine or chelerythrine. Chelidonine did not induce rapid generation of ROS, and its very late effects here could be secondary ones.

Thus, a multi-target action of specific alkaloids as apoptosis-inducing agents was demonstrated. Blocking mitochondria as principal energy generating machine of cell is leading to a start of apoptosis scenario expressed via different actions, such as morphological changes in mitochondrial ultra-structure, various effects leading to a drop of trans-membrane potential and a decrease in oxidative phosphorylation and ATP level, a release of cytochrome *C* and Ca^{2+} flow into mitochondria. Altogether, these changes lead to cell death. A principal question appears – why the eukaryotic cell entrusted its

ancient endosymbiont – the mitochondria which is not capable of independent life – diagnosing cell death and, moreover, cell killer role?

Acknowledgement. The author thanks Vitaly Kaminsky, PhD whose data were cited in the manuscript, as well as other collaborators of the Department of Regulation of Cell Proliferation and Apoptosis at the Institute of Cell Biology, NAS of Ukraine, who are working in that Department headed by the author.

REFERENCES

1. Bilyy R.O., Stoyka B.R., Stoika R.S. Programmed cell death (apoptosis) in reproductive organs of mammals // *The Animal Biology*. – 2002. – Vol. 4, N 1–2. – P. 31–43. (in Ukrainian)
2. Williams T.A., Foster P.G., Cox C.J., Embley T.M. An archaeal origin of eukaryotes supports only two primary domains of life // *Nature*. – 2013. – Vol. 504, N7479. – P. 231–236.
3. Phylchenkov A.A., Stoika R.S. Apoptosis and Cancer: Moving from Laboratory to Clinics // Ternopil: UkrMedKnyha. – 2006. – 524 p.
4. Holmström K.M., Finkel T. Cellular mechanisms and physiological consequences of redox-dependent signalling // *Nature Rev. Mol. Cell Biol.* – 2014. – Vol. 15, N 6. – P. 411–421.
5. Kaminsky V.O., Lootsik M.D., Stoika R.S. Cytotoxic activity of various greater celandine alkaloids correlates with their DNA intercalating properties and ability to induce breaks in DNA of NK/Ly murine lymphoma cells // *Central Eur. J. Biol.* – 2006. – Vol. 1, N1. – P. 2–15.
6. Gong J., Traganos F., Darzynkiewicz Z. A selective procedure for DNA extraction from apoptotic cells applicable for gel electrophoresis and flow cytometry // *Anal. Biochem.* – 1994. – Vol. 218. – P. 314–316.
7. Gulston M., de Lara C., Jenner T., Davis E., O'Neill P. Processing of clustered DNA damage generates additional double-strand breaks in mammalian cells post-irradiation // *Nucleic Acids Res.* – 2004. – Vol. 32. – P. 1602–1609.
8. Heaton P.R., Ransley R., Charlton C.J., Mann S.J., Stevenson J., Smith B.H., Rawlings J.M., Harper E.J. Application of single-cell gel electrophoresis (comet) assay for assessing levels of DNA damage in canine and feline leukocytes // *J. Nutrition*. – 2002. – Vol. 132. – P. 1598S–1603S.
9. Peterson G.L. A simplification of the protein assay of Lowry et al. which is more generally applicable // *Anal. Biochem.* – 1977. – Vol. 83. – P. 346–356.
10. Waterhouse N.J., Goldstein J.C., von Ahsen O., Schuler M., Newmeyer D.D., Green D.R. Cytochrome C maintains mitochondrial transmembrane potential and ATP generation after outer mitochondrial membrane permeabilization during the apoptotic process // *J. Cell Biol.* – 1998. – Vol. 153. – P. 319–328.
11. Johnson L., Walsh M., Bockus B., Chen L. Monitoring of relative mitochondrial membrane potential in living cells by fluorescence microscopy // *J. Cell Biol.* – 1981. – Vol. 88. – P. 526–535.
12. Reynolds E.S. The use of lead citrate at high pH as an electronopaque stain in electron microscopy // *J. Cell Biol.* – 1963. – Vol. 17. – P. 208–212.
13. Riedl S.J., Salvesen G.S. The apoptosome: signalling platform of cell death // *Nature Rev. Mol. Cell Biol.* – 2007. – Vol. 8, N 5. – P. 405–413.
14. Kaminsky V., Kulachkovsky O., Stoika R. A decisive role of mitochondria in defining rate and intensity of apoptosis induction by different alkaloids // *Toxicol. Letters*. – 2008. – Vol. 177, N 3. – P. 168–181.

15. Wolff J., Knipling L. Antimicrotubule properties of benzophenanthridine alkaloids // Biochemistry. – 1993. – Vol. 32, N 48. – P. 13334–13339.
16. Sadowska A.M., Verbraecken J., Darquennes K., De Backer W.A. Role of N-acetylcysteine in the management of COPD // Int. J. Chron. Obstruct. Pulmon. Dis. – 2006. – Vol. 1, N 4. P. 425–434.

РЕЗЮМЕ

Ростислав СТОЙКА

ЯК МІТОХОНДРІЯ ПЕРЕТВОРЮЄТЬСЯ ІЗ ЕНЕРГОГЕНЕРАТОРА КЛІТИНИ У ВБИВЦЮ КЛІТИНИ

*Інститут біології клітини НАН України,
вул. Драгоманова 14/16, 79005 Львів, Україна
e-mail: stoika@cellbiol.lviv.ua*

Структурно-функціональні зміни в клітинах, що гинуть шляхом апоптозу, мають системний характер і відбуваються на різних рівнях клітинної організації, а саме в плазматичній мембрані, цитозолі, мітохондріях і ядрі. При цьому необхідно відзначити, що мітохондрії відіграють тут двояку роль. За нормальних умов ці органели забезпечують енергетичними ресурсами більшість процесів життєдіяльності клітини, тоді як за дії екстремальних чинників (токсичні речовини, у т.ч. протипухлинні препарати, чи рентгенівське випромінювання) вони стають «вбивцями» власних клітин. Цей дуалізм у дії мітохондрій проявляється у різних формах. До складу мітохондріальної мембрани входять білки Bcl-2 і Bcl-XL, підвищений рівень яких протидіє апоптозу, тоді як переважає там інших білків, Bax і Bid, споріднених до Bcl-2, навпаки, сприяє апоптозу. У матриксі мітохондрій міститься цитохром С, який є життєво важливим для здійснення цими органелами функції енергозабезпечення клітини, і в той же час просте «витікання» цього білка з мітохондрій у цитоплазму стає абсолютно смертельним для клітин. Активуючи в цитоплазмі білок Араф-1, його комплекс із цитохромом С у подальшому активує ще й протеолітичний ензим прокаспазу-9, яка при цьому набуває здатності розщеплювати так-звані ефекторні каспази 2, 3, 6, 7 і 10. Останні руйнують внутрішньоклітинні білки, які є критично важливими для забезпечення життєдіяльності клітин. Серед посередників у реалізації програми апоптозу є активні форми кисню. Тому блокування дії їхніх генераторів чи знешкодження самих цих сполук із високою реакційною здатністю також гальмує прояв ознак апоптозу. У роботі наведені дані літератури і результати досліджень співробітників відділу, керованого автором, щодо можливостей впливу (стимулювання чи гальмування) на відмирання клітин шляхом апоптозу.

Ключові слова. Смерть клітини, апоптоз, мітохондрія, механізми, активні сполуки кисню.

Стаття надійшла: 20.06.2014.
Після доопрацювання: 14.12.2014.
Прийнята до друку: 15.01.2015.

УДК 547.458.68: [576.53: 611.018.53]

Maxim LOOTSIK¹, Vira CHUMAK¹, Maksym LUTSYK (Jr.)², Khristina STRUS²

MIDDLE SIZED WATER SOLUBLE DEXTRIN AND ITS APPLICATION FOR FRACTIONATION OF CELL POPULATIONS

¹*Institute of Cell Biology, NAS of Ukraine,
Drahomanov str., 14/16, 79005 Lviv, Ukraine*

²*Danylo Halytsky Lviv National Medical University
Pekarska str., 69, 79010 Lviv, Ukraine*

Water soluble fraction of dextrin was isolated from the commercial specimen of corn dextrin using fractional precipitation with ethanol at 33–74 % of alcohol concentration. The obtained product (mol. mass 4–21 kDa with median point at 10 kDa) can be considered as dextrin with middle sized molecules. It develops specific red-brownish color with iodine which is expressed as an extended peak of light absorption with maximum at 395 nm. It is soluble in water, DMSO and pyridine. 40 % solution (w/v) in water or saline shows $1,15 \pm 0,01$ g/cm³ density. Obtained dextrin was used for preparation of density gradient media to be used for fractionation of cell populations. Optimized procedure for separation of total white blood cells from the peripheral blood and of their mononuclear (MN) and polymorphonuclear (PMN) subpopulations is described. Separation of MN and PMN was achieved by centrifugation in a discontinuous 1,083 g/cm³ density gradient which was prepared by mixing stock dextrin solution with blood plasma/serum. Thus the proposed water soluble middle sized dextrin can serve as a versatile natural compound for preparing density gradient media for cell separation in addition to commonly used media produced with the aid of xenobiotics (sodium diatrizoate or percoll).

Keywords: water soluble dextrin, density gradient, cell separation

Centrifugation in density gradient media defined as isopicnic sedimentation is commonly used for fractionation of heterogeneous cell populations. Several substances are used for preparation of media with higher density and physiological osmolarity, Hypaque–Ficoll solution is the most popular. It was introduced by Boyum A. for separation of human mononuclear (MN) and polymorphonuclear (PMN) white blood cells (WBC) [1,2]. Nowadays numerous modifications and improvements of that method were published [3–7]. Nevertheless in all versions sodium diatrizoate (Hypaque) is used for preparing dense solutions. The main disadvantage of diatrizoate is that it is light sensitive xenobiotic substance which may be decomposed during inappropriate storage to toxic products exerting harmful effect upon WBC.

Percoll (Pharmacia, Sweden) is another frequently used material which is a solution of colloidal silica coated with polyvinylpyrrolidone [8, 9]. It is also a xenobiotic, yet non-toxic, more expensive than Hypaque, and less accessible. For obtaining of density

gradients, especially continuous linear gradients, are used concentrated (30 %) solutions of bovine and human serum albumins, however, they are viscous enough thus complicating cell sedimentation [9]. Ready for use concentrated albumin solutions are proposed by «Sigma», USA, yet they are more expensive than two previously mentioned media.

We have addressed to oligosaccharides with medium sized molecules as possible substances for obtaining solutions with high density. These compounds are hydrophilic, possess almost no electric charge and reactive chemical groups, like proteins, and can produce concentrated solutions of low viscosity which do not retard cell sedimentation. The aim of this study was to obtain water soluble dextrin from commercial partially soluble dextrin specimen and to investigate a possibility of its application for cell separation by density gradient sedimentation.

Materials and methods.

Commercial specimen of corn dextrin (Sphera Sim, Lviv, Ukraine) was used in this study for isolation of water soluble dextrin fraction.

Isolation of water soluble dextrin. 50 g of dextrin powder was suspended in 250 ml of water and 125 ml of ethanol was added under the constant stirring. Mixture was leaved at room temperature for 24 hours and thereafter centrifuged at 3000 g during 20 minutes. Supernatant was saved and sediment was placed on paper filter for several days in order to obtain an additional portion of clear filtrate. Dextrin was precipitated from the clear solution with two volumes of ethanol and the turbid mixture was leaved for 24 hours in refrigerator. The sediment settled on the bottom of the flask and forms a yellow honey-like mass. Clear supernatant was carefully eliminated and sediment was treated with 2-3 volumes of acetone. By mincing with a glass rod this mass turns to a solid powder which is easily collected by centrifugation, washed with small volume of acetone and dried. Yield 23–25 g. Low molecular weight constituents were eliminated by dialysis. 20 g of powder were dissolved in 100 ml of water and dialyzed in visking tubes against 1 L of tap water during 6–7 hours at 4 °C. After dialysis solution (160 ml) was treated with 80 ml ethanol and leaved for 48 hours in refrigerator. Small precipitate was eliminated by centrifugation 15 min at 3000 g, clear supernatant was treated with two volumes of ethanol and leaved for 24–48 h in refrigerator. After formation of yellow viscous mass of sediment on the bottom of the flask a supernatant was carefully eliminated, the sediment was treated with several volumes of acetone, washed with acetone and dried. Yield 11–12 g.

Molecular mass of the obtained dextrin was determined by column gel filtration on Sephadex G-50 [10]. Bovine serum albumin (67 kDa), soybean trypsin inhibitor (20 kDa), cytochrome c (12,3 kDa) and raffinose (504 Da) were used as reference substances. Detection of sugar in eluate was performed by anthrone method [11] and of protein – by Lowry method [12].

Samples of human blood were obtained from one of authors (M. L.) and from donors of blood after their consent at Lviv Regional Station of Blood Transfusion (Ukraine). Blood samples of mouse, rat and rabbit were obtained at vivarium of Lviv National Medical University (Ukraine) with preservation of all bioethical rules. Blood samples (5 ml) were taken by venipuncture (human) or cardiac puncture (rats under the ether narcosis) and stabilized with 1/20 volume of 1.3 % EDTA in the syringe or by defibrination. In the last case, blood was transferred immediately from a syringe into the plastic tube and defibrinated by gentle swirling with a glass hook during 15–20 min and fibrin clot was discarded. Mouse blood was taken after animal decapitation and collected

drop wise in equal volume of solution A (10 mM tris, 0.13 M NaCl, 5 mM KCl, 2 mM MgCl_2 , 0.6 mg/ml EDTA, 0.1 mg/ml heparin, pH 7.4) by mixing on a magnetic stirrer. Rabbit blood was taken similarly by the puncture of ear marginal vein.

For isolation of WBC from the peripheral blood, the following solutions were used:

10 mM tris, 0.13 M NaCl, 5 mM KCl, 2 mM MgCl_2 , 0.6 mg/ml EDTA, 0.1 mg/ml heparin, pH 7.4;

5 % solution of Dextrane T-500 (Fluka) in PBS. Solution we sterilized by filtration and it can be stored for several years in sealed ampoules at 4 °C.

Hemolytic buffer: 0.83 % solution of NH_4Cl containing 0.5 mg/ml EDTA, adjusted to pH 7.4 with 10 % ammonia;

Preparation of total pool of WBC. Stabilized with EDTA or defibrinated blood was diluted two fold by addition of an equal volume of solution A (blood of mouse and rabbit was not diluted as it was already two fold diluted during its withdrawal). Blood was mixed with 1/8–1/10 volume of 5 % dextran (solution B), transferred to appropriate syringe and installed in the inclined position at 45° (syringe tip upward) for 15 min. Thereafter syringe was placed strictly vertical for 30–35 min. In the presence of dextran sedimentation of red blood cells is greatly accelerated and blood in syringe is separated into upper layer of blood plasma with leucocytes, platelets, residual red blood cells, and lower layer of packed red blood cells and the rest of leucocytes. The needle was replaced with a thin polyethylene canula and upper layer was carefully transferred to plastic 2 ml Eppendorf tubes and cells were sedimented by centrifugation at 1,000 rpm during 5 min. Supernatant material of blood plasma/serum was maximally removed, the cell sediment was treated with hemolytic buffer for elimination of red blood cells. For this purpose, cells were suspended in a residual plasma by shaking and 0.4 ml of the hemolytic buffer was added. The tube was incubated in water bath at 30 °C during 3–4 min, then 0.5 ml of the autologous plasma/serum was added, and suspension was centrifuged for 2 min at 1,000 rpm. Supernatant was carefully removed, white sediment of cells was resuspended in 0.4 ml of blood plasma and cells were collected by centrifugation for 2 min at 1,000 rpm. Cells were suspended in appropriate volume of the autologous plasma or serum, or processed further according to a subsequent protocol of investigation.

Separation of MN and PMN populations of WBC was performed by centrifugation on a density gradient medium with a specific gravity 1.083 g/ml, which was prepared as follows. Stock 40 % (weight/volume) solution of dextran was prepared by dissolving substance in Tris-buffered saline (TBS) in a proportion of 400 mg of dextran, 0.55 ml TBS and 0.15 ml of water. For preparing of density gradient medium the following data were taken into account: 40 % (w/v) solution of dextran in saline shows a density of 1.15 ± 0.01 g/ml. Mixture of equal volumes of this solution and blood plasma/serum has density of 1.086 g/ml, and in proportions of 0.45 dextran solution – 0.55 plasma/serum density is 1.079 g/ml.

The medium with 1.083 g/ml density was prepared *ex tempore* by mixing stock solution of dextran with autologous blood plasma/ serum in 1:1 (sometimes 1:1.1) proportion. Thereafter, 1 % solution of heparin in saline was added to a final concentration 0.1 mg/ml. After 20–30 min a turbidity appeared due to aggregation of lipoproteins, and solution was clarified by centrifugation 15 min at 5,000 rpm. Clear liquid was carefully collected not disturbing the floated layer of the lipoproteins on the surface of liquid. Density of the obtained solution was controlled by weighting in a calibrated pipette (picnometry). The solution could be stored for no more than 3 days at 4 °C.

The initial steps of blood processing were the same as at obtaining total pool of WBC, up to the point after the first centrifugation of cells. After centrifugation, upper layer of blood plasma was eliminated leaving about 0,5 ml of residual volume in which the sedimented cells were resuspended. Cell suspension (0.5–0.7 ml) in 2 ml Eppendorf tube was carefully underlayered with 0,5 ml of medium with an appropriate density, i.e. 1.083 g/ml. Tube was centrifuged for 20 min at 2,000 rpm (580 g) without brake («Janetzky» centrifuge, bucket rotor, $r = 13$ cm). Mononuclear cells were retained at the border of sample/medium interface and aspirated by pipette with fine bent tip. The obtained suspension was diluted with an equal volume of solution A, cells were collected by centrifugation for 3 min at 1,000 rpm, and suspended in a small volume of the autologous plasma.

PMN and red blood cells passed the medium and were collected at the bottom of tube. Cells of the sediment were suspended in 0.4–0.5 ml of hemolysing buffer and incubated in water bath for 3–4 min at 30 °C. Hemolysis was stopped by addition of an equal volume of plasma, and centrifugation 2 min at 1,000 rpm. Cells were washed with blood plasma/serum and suspended in 0.3–0.4 ml of blood plasma/serum.

WBC count was performed according to standard procedure using hemocytometric chamber. Cell suspension was diluted 11-fold with Turck solution (0,1 mg/ml gentian violet in 3 % acetic acid) [13]. Proportion of PMN and MN cells was estimated simultaneously in hemocytometric chamber according to the shape of cell nuclei stained with gentian violet, which could be distinctly differentiated at x 600 magnification. Cell morphology and their integrity were investigated on cytological smears after staining by Romanovsky-Giemsa method [14].

All quantitative data were statistically evaluated by $M \pm m$ parameters using Microsoft Excel 2003 program.

Results and discussion.

Properties of water soluble dextrin specimen. The obtained dextrin specimen is a powder of light beige color, readily soluble in water. It is also soluble in DMSO and pyridine. Molecular mass was determined by gel filtration on Sephadex G-50 column (Fig. 1). Substance was eluted as a broad peak corresponding to molecular mass of 2–24 kDa. 80 % of material was eluted between 4–21 kDa, the median point of the molecular mass is 10 kDa, which corresponds to approximately 62 glucose residues. This permits considering the obtained dextrin as a substance with middle sized molecular mass. It develops specific red-brownish color with iodine expressed as an extended peak of light absorption with maximum at 395 nm. The product demonstrates negative Trommer reaction which suggests that it does not contain reducing sugars, like glucose or its di- and trisaccharides. A commercial corn dextrin is available in great quantities and water soluble fraction can be prepared in a sufficient amount for reserve. Dry product is stable and can be stored in closed vessel at room temperature for more than a year without changing its properties.

An employment of density gradient centrifugation for fractionation of cell populations is mostly used for separation of the peripheral blood leukocytes. Since introduction of A.Boyum's method in 1968 [2], methods of purification and isolation of WBC and their subpopulations are constantly modified and improved as it can be seen from publications [3–7]. Taking this into account it was reasonable to prove obtained soluble dextrin in separation of blood leukocytes.

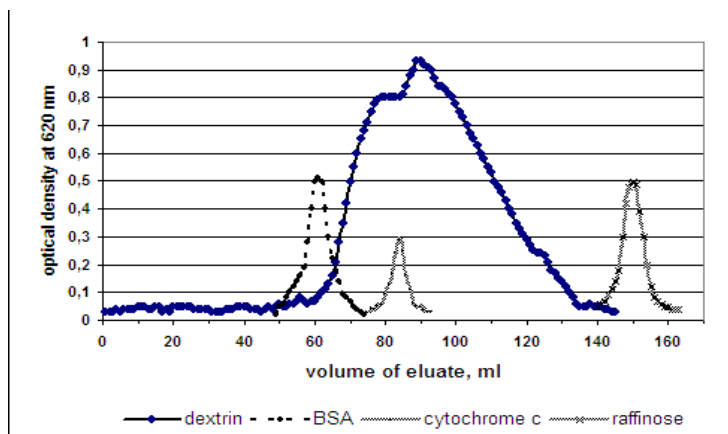


Fig. 1. Gel filtration profile of water soluble dextrin and reference protein mol. mass markers (bovine serum albumin – 67 kDa, cytochrome c – 12,4 kDa, raffinose – 504 kDa) on Sepadex G-50 column. Column 98×1.8 cm, eluent – tris-buffered saline, pH 7.4. Sugars were determined by the anthrone reagent, and proteins were measured by Lowry method. In both cases optical density was measured at 620 nm.

The isolation process consists of three steps: 1) separation of total pool of WBC using the method of accelerated sedimentation of red blood cells (RBC) in presence of dextrane T500; 2) separation of the thepopulations of MN and PMN cells by centrifugation in density gradient medium; 3) purification the PMN cells by lysis of the RBC with ammonium chloride buffer.

During our preliminary experiments it was noticed that separation of WBC, and especially MN cells, proceeds more efficiently with the defibrinated blood due to elimination of blood platelets which induce aggregation and damage of the PMN cells, as well as occasional formation of fibrin clots, thus complicating separation of cells. We compared the effect of blood stabilization with EDTA used as anticoagulant recommended in protocols of Lymphoprep procedure [15] and defibrination of blood on characteristics of obtained total population of WBC (Table 1). It was found that defibrination significantly reduced WBC count up to 65 % of that in EDTA treated blood. The proportion of PMN to MN did not change significantly. The overall yield and the rate PMN/MN in final WBC pool did not differ significantly in both types of blood stabilization. It was drawn a conclusion that anticoagulants and defibrination can be used equally well for purification of total WBC pool. For purification of MN population blood defibrination is preferred since elimination of blood platelets improves a yield of the MN cells due to a blockage of fibrin network formation. The only inconveniency of defibrination is that it takes some time (15–20 min) just after obtaining blood by the venipuncture which is undesirable in clinical conditions but is acceptable in research.

Separation of MN and PMN cells was achieved by centrifugation on density gradient formed by soluble dextrin. Fraction of MN cells was obtained in a sufficiently pure state without additional treatment with hemolytic buffer (Table 2). 97.5 % of cells in this fraction were represented by MN cells, the rest were mainly damaged PMN cells and single RBC. It should be noted that lower value of density gradient, e.g. 1.077 g/ml,

provides higher uniformity of MN cells up to 99,5 % due to a retention of small resting lymphocytes and a loss of enlarged MN cells (activated lymphocytes and monocytes) passing to the PMN cells fraction. The cells of this fraction moved up to the bottom of the tube and were significantly enriched with RBC that we eliminated by treatment with the ammonium chloride buffer at strictly controlled conditions. After proving several recommended receipts [15] we have found that treatment of cell suspension with lysis buffer at 30 °C for 3–4 min with a subsequent addition of 2 volumes of autologous plasma/serum, provides minimal damage of PMN cells. Hosts of RBC are eliminated with two washings of cells with plasma/serum. Counting and cytological investigation of PMN cell fraction showed that it contained about 15 % of large MN cells (Table 2). Generally, a yield of PMNs was higher than that of the MNs.

Table 1

Characteristics and yields of WBC population depending on a mode of blood stabilization

Mode of blood treatment	Initial blood sample		Elimination of RBC by dextran induced sedimentation			Lysis of residual RBC with NH ₄ Cl solution		
	Total WBC count, ×10 ⁶ /ml	Proportion PMN % MN %	Total WBC count, ×10 ⁶ /ml	WBC yield, %	Proportion PMN % MN %	Total WBC count, ×10 ⁶ /ml	WBC yield, %	Proportion PMN % MN %
Stabilization with EDTA	26.0	$\frac{61}{39}$	15.3	59.0	$\frac{58}{42}$	11.0	42.3	$\frac{51}{49}$
Defibrinated blood	16.9	$\frac{56}{44}$	8.7	51.5	$\frac{53}{47}$	7.0	41.4	$\frac{45}{55}$

Note on abbreviations: WBC – white blood cells, RBC – red blood cells, PMN – polymorphonuclear cells, MN – mononuclear cells.

Table 2

Characterization of MN and PMN cell populations separated by density gradient centrifugation

Cell population	Purity of cell population (%)	Yield (%)
MN cells	95.7±2.0	39.8±2.4
PMN cells	85.8±1.9	56.5±3.3

Note: the yield of MN cells after separation was calculated relatively to the count of MN cells in a volume of plasma collected after sedimentation of RBC in presence of dextran. The same with PMN cells.

Conclusion. The proposed specimen of water soluble middle sized dextran can serve as a versatile natural compound for preparing density gradient medium for cell separation in addition to commonly used media prepared with the aid of xenobiotics such as sodium diatrizoate or percoll. Its efficiency was demonstrated at separation of WBC populations from human peripheral blood.

Application of the developed water soluble dextran for preparing a continuous linear density gradient for accurate fractionation of heterogeneous cell populations is expected.

REFERENCES

1. *Boyum A.* A one stage procedure for isolation of granulocytes and lymphocytes from human blood // *Scand. J. Clin. Invest.* – 1968. – Vol. 21, (Suppl 97). – P. 51–76.
2. *Boyum A.* Separation of leucocytes from blood and bone marrow // *Scand. J. Clin. Invest.* – 1968. – Vol. 21, (Suppl 97). – P. 77–83.
3. *Ting A., Morris P.J.* A technique for lymphocyte preparation from stored heparinized blood // – *Vox Sang.* – 1971, – Vol. 20. – P. 561–567.
4. *Ferrante A., Thong Y.H.* Optimal conditions for simultaneous purification of mononuclear and polymorphonuclear leucocytes from human blood by a Hypaque-Ficoll method // *J. Immunol. Methods.* – 1980. – Vol. 36. – P. 109–117.
5. Oh Hana, Siano Brian, Diamond Scott. Neutrophil Isolation Protocol. *J. Vis. Exp.* – 2008. – Vol. 17. – P. 745. doi: 10.3791/745.
6. *Maqbool M., Vidyadaran S., George E., Ramasamy R.* Optimization of laboratory procedures for isolating human peripheral blood derived neutrophils // *Med. J. Malasia.* – 2011. – Vol. 66, N 4. – P. 296–299.
7. *Behzad-Behbahani A., Yaghobi R., Sabahi F., Rostaei M.H., Alborzi A.* Improvement in isolation of human peripheral blood leukocyte subpopulations: application in diagnosing cytomegalovirus infection in bone marrow transplant patients // *Exp. Clin. Transplant.* – 2005. – Vol. 3, N 1. – P. 316–319.
8. *Pertoft H., Laurent T., Laas T., Kagedal L.* Density gradients prepared from colloidal silica particles coated by the polyvinylpyrrolidone // *Anal. Biochem.* – 1978. – Vol. 88, N 1. – P. 271–282. doi: 10.1016/0003-2697(78)90419-0.
9. In: *Lymphocytes. A practical approach* // Ed. Klaus G.G. Oxford: IRL Press. – 1987. Russian translation: *Limfocyty.* – M.: Mir, 1990. – P. 53–55.
10. In: *Osterman L.A.* Chromatography of proteins and nucleic acids. (In Russian: *Khromatografiya belkov i nukleinykh kislot.*) – M.: Nauka, 1985. – P. 145–152.
11. In: *Laboratorni Technika Biochemie.* Ed. Keil B., Sormova Z. Praha: Ceskoslovenske Akad. Ved. – 1959. – S. 501.
12. In: *Scopes R. K.* Protein purification. Principles and Practice – Springer-Verlag, 1982. Russian translation: – M.: Mir, 1985. – P. 341–342.
13. In: *Lilli R.* Pathohistological technique and practical histochemistry. (Russian Translation: *Patohistologicheskaya tekhnika i prakticheskaya histokhimiya* – M.: Mir, 1969. – P. 154–156, 540–543.
14. In: *Todorov J.* Clinical laboratory investigations in pediatry. (6th Russian Edition: *Klinicheskiye laboratornyye issledovaniya v pediatrii*) – Sofia: Medicina i Fizcultura. – 1968. – P. 395–400.
15. Polymorphoprep tm Application Sheet // www.axis-shield-density-gradient-media.com

Acknowledgement.

Authors express cordial gratitude to professor Stoika R.S. for his plausible discussion and help in preparation of manuscript.

РЕЗЮМЕ

Максим ЛУЦИК¹, Віра ЧУМАК¹, Максим ЛУЦИК (мол.)², Христина СТРУС²

ВОДОРОЗЧИННИЙ ДЕКТРИН СЕРЕДНЬОЇ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ І ЙОГО
ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ФРАКЦІОНУВАННЯ КЛІТИННИХ ПОПУЛЯЦІЙ

¹Інститут біології клітини НАН України
вул. Драгоманова, 14/16, 79005 Львів, Україна

²Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького
вул. Пекарська, 69, 79010 Львів, Україна

Із промислового зразка кукурудзяного декстрину отримано фракцію водорозчинного декстрину шляхом фракційного осадження етанолом в межах концентрації алкоголю 33 % – 74 %. Мол. маса отриманого продукту становить 4–21 кДа із середнім значенням 10 кДа, що дозволяє віднести його до речовин середньої мол. маси. Речовина дає червоно-коричневате забарвлення із йодом, якому відповідає широка смуга світлопоглинання із максимумом при 395 нм. Препарат розчинний у воді, ДМСО і піридині. Густина 40 % розчину (вага/об'єм) у воді або фізіологічному сольовому середовищі становить $1,15 \pm 0,01$ г/мл. Отриманий декстрин застосували для приготування середовища із градієнтом густини для фракціонування клітинних популяцій. Описано оптимізований процес виділення сумарного пулу лейкоцитів із крові і популяцій моноклеарних (МН) і поліморфонуклеарних (ПМН) клітин. Розділення МН і ПМН клітин проводили центрифугуванням у ступеневому градієнті густини 1,083 г/мл, який створювали змішуванням запасного розчину декстрину із плазмою/сироваткою крові. Отриманий препарат водорозчинного декстрину середньої молекулярної маси може застосовуватись як речовина природного походження для приготування середовищ із градієнтом густини для фракціонування клітинних популяцій на додаток до звичайно вживаних градієнтних середовищ, створюваних з допомогою ксенобіотиків (діатризоату натрію або перколлу).

Ключові слова: водорозчинний декстрин, градієнт густини, фракціонування клітин.

Стаття надійшла: 20.06.2014.
Після доопрацювання: 14.12.2014.
Прийнята до друку: 15.01.2015.

УДК 541.12.01/017.3

Лідія БОЙЧИШИН¹, Мирослава КОВБУЗ¹, Юрій КУЛИК¹, Віктор НОСЕНКО²

ВПЛИВ ШВИДКОСТІ ОХОЛОДЖЕННЯ РОЗПЛАВУ НА СТРУКТУРУ ЗАЛІЗНИХ СКЛАДНОЛЕГОВАНИХ АМОРФНИХ СПЛАВІВ РІЗНОЇ ФОРМИ

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

*²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
Пр. Вернадського, 36, 03680, Київ, Україна*

Дифрактометрично встановлено, що із розплаву шихти однакового складу зразки стрічкових сплавів на основі заліза отримані із швидкістю охолодження 10^6 К/с характеризуються аморфною структурою, а об'ємних, які отримані із швидкістю охолодження 10^2 К/с – аморфно-кристалічною. Середній розмір нанокристалічної фази у стрічкових зразках сплавів становить біля 2 нм, а об'ємних 50 нм. Внаслідок повільного затвердіння розплаву і формування об'ємного зразка НВРС-2 з складом поверхні $Fe_{64.59}Mo_{6.07}Cr_{10.48}P_{9.69}Si_{0.99}(C+B)_{8.18}$ переважно виділяється складна $Fe_{23}B_6$ та α -Fe фази. У випадку об'ємного сплаву NHRP-1 із уточненим складом поверхні $Fe_{52.90}Ni_{20.19}Mo_{2.88}Cr_{7.49}V_{0.58}Al_{3.37}Si_{2.88}(C+B)_{9.7}$ в результаті дифрактометричного аналізу виявлено переважно Fe_3B фазу, яка розкладається на Fe_2B та γ -Fe.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, об'ємні сплави, стрічкові сплави, нанокристали

ВСТУП

Дослідження останніх десятиліть суттєво розширили уявлення про ефекти пов'язані з розміром зерен полікристалічного твердого тіла. Основна увага приділялася вивченню малих частинок – нанокластерів, властивості яких є проміжними між властивостями окремих атомів і полікристалічного твердого тіла. Відмінності властивостей малих частинок від об'ємного матеріалу відомі давно і використовуються при виробництві функціональних виробів для різних галузей техніки. Включення наночастинок в аморфну матрицю застосовуються у виробництві сучасних мікроелектронних пристроїв у рентгенівській та ультрафіолетовій оптиці. Аморфні сплави володіють також високою в'язкістю та еластичністю. Як відомо [1] нанокристалічні феромагнітні сплави системи Fe–Cu–Me–Si–B, де Me – перехідні метали IV – VI груп) знайшли застосування як трансформаторні магнітомякі матеріали з дуже низькою коерцитивною силою і високою магнітною проникністю [2]. Для переходу до нового покоління газотурбінних двигунів необхідні конструкційні матеріали з вищою на 25 % міцністю і твердістю та вищою на 50 % в'язкістю руйнування і хоча б вдвоє більшою зносотривкістю.

Аморфні металеві сплави порівняно з різними конструкційними матеріалами володіють помітно вищою межею міцності від 1500 – 2500 МПа та інтервалом пружності 1,75 – 2,25 % (рис. 1) [3].

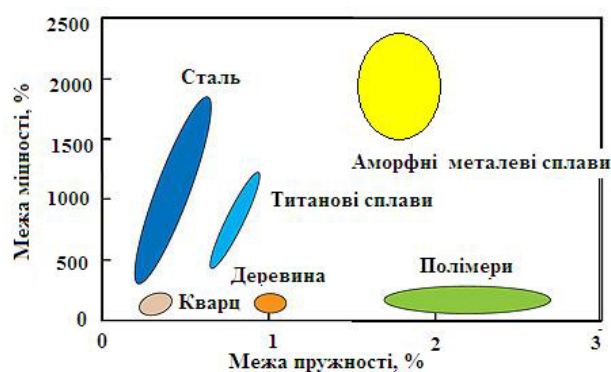


Рис. 1. Межі міцності та пружності різних матеріалів

Отже, аморфні металеві сплави є перспективними найновішими металевими матеріалами, в яких зміною компонентного складу та рівнем структурованості і можна регулювати їх фізико-хімічні параметри залежно від умов використання. Останнім часом окрім тонкошарових захисних або провідних стрічкових виробів з аморфних металевих сплавів товщиною 20–50 мкм, виготовляють об'ємні зразки складнолегованих швидкоохолоджених сплавів [3 – 5]. Синтез як стрічкових так і об'ємних аморфних сплавів проводиться швидким охолодженням розплаву металевих і аморфізуючих компонентів [6]. Швидкістю охолодження металевого розплаву можна регулювати структурний рівень виробу, безпосередньо. В роботі [5] наведена порівняльна діаграма зв'язку температурних меж скловання з критичною швидкістю охолодження (рис. 2).



Рис. 2. Діаграма зв'язку температурних меж скловання з критичною швидкістю охолодження розплаву при одержанні аморфних структур

Аморфний стан металевих сплавів зберігається при дуже високих швидкостях охолодження 104–106 К/с. Відповідно й інтервал склування є помітно вужчим порівняно зі зразками об'ємних сплавів, які формуються при швидкостях 102–10–2 К/с. Механізм склування мультикомпонентних розплавів проходить з виділенням різних проміжних та стабільних фаз [6, 7], відповідно, кінцевий структурний стан стрічкових та об'ємних зразків, що сформовані із шихти аналогічного складу може відрізнятися.

Експериментальна частина та обговорення результатів

Методом гартування з рідкого стану (надшвидкого охолодження розплавів з швидкістю 10^6 К/с) синтезовано стрічкові аморфні металеві сплави на основі заліза марки НВРС-2 та NHRP-1 та аналогічні за складом шихти об'ємні зразки, які отримано методом ін'єктування розплаву під тиском в мідний кокіль з швидкістю охолодження 10^2 К/с. Синтез зразків проведено у Інституті металофізики НАН України, м. Київ.

Визначення хімічного складу сплавів проводили на рентгенівському електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА-102-02 (прискорююча напруга 20 кВ). Методом енергодисперсійного аналізу встановлено істинний склад поверхні електродів. Виявлено, що як поверхня об'ємних так і стрічкових електродів марки НВРС-2 є леговані фосфором. Склад поверхні об'ємних та стрічкових електродів встановлений енергодисперсійним аналізом наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Елементний склад АМС різної форми

Марка	Форма	Елементний склад, ат. %								
		Fe	Ni	Mo	Cr	V	Al	P	Si	C+B
НВРС-2с	стрічка	70,43		5,71	9,63			8,49	1,3	4,44
НВРС-2о	об'ємний	64,59		6,06	10,48			9,69	0,99	8,18
NHRP-1с	стрічка	54,42	22,20	3,06	7,87	0,82	1,55		3,00	7,09
NHRP-1о	об'ємний	52,90	20,19	2,88	7,49	0,58	3,37		2,88	9,71

Різна швидкість охолодження розплаву приводить до невеликої зміни вмісту компонентів у поверхневих шарах. Наприклад, вміст заліза у зразку НВРС-2с вищий на 4 ат. % від вмісту на поверхні зразка НВРС-2о. Особливо відрізняється вміст алюмінію у зразках NHRP-1с і NHRP-1о. Мала швидкість охолодження розплаву приводить до виходу алюмінію на поверхню.

Дифракційні картини вихідних об'ємних і стрічкових сплавів отримано на дифрактометрі ДРОН-3.0М (CuK_α випромінювання, $2\theta = 15^\circ\text{--}120^\circ$, крок сканування $0,025^\circ$, неперервний режим) на кафедрі фізики металів. На основі дифрактограм стрічкових та об'ємних зразків складно легованих сплавів приведено порівняльний аналіз впливу різної швидкості охолодження на процес нанокристалізації зразків. Дифрактограма зразка НВРС-2с наведена на рис. 3а.

Зразок характеризується аморфно-кристалічною структурою. Для визначення структурних характеристик аморфної та кристалічної фаз, головний максимум кривої інтенсивності представляли у вигляді суперпозиції максимуму (110) фази $\alpha\text{-Fe}$ та дифузного максимуму залишкової аморфної фази (рис. 3б). Профіль максимумів описували за допомогою функції Лоренца. Об'ємну частку кристалічної фази

визначали, як відношення інтегральної інтенсивності максимуму (110) до повної інтегральної інтенсивності розсіювання: $W = I_{(110)}/I_0$. Середні міжатомні відстані визначали за формулою Еренфеста: $r = 0,95/\sin(2\theta_m)$, де $2\theta_m$ – кутове положення максимумів (CuK $_{\alpha}$ -випромінювання). Півширини кривих використовували для оцінки розмірів частинок α -Fe та розміру областей когерентного розсіювання аморфної фази за формулою Шерера: $L = \lambda/\beta\cos(2\theta_m)$, $\lambda = 1,5418$ Å. Результати проведених розрахунків наведено в таблиці 2.

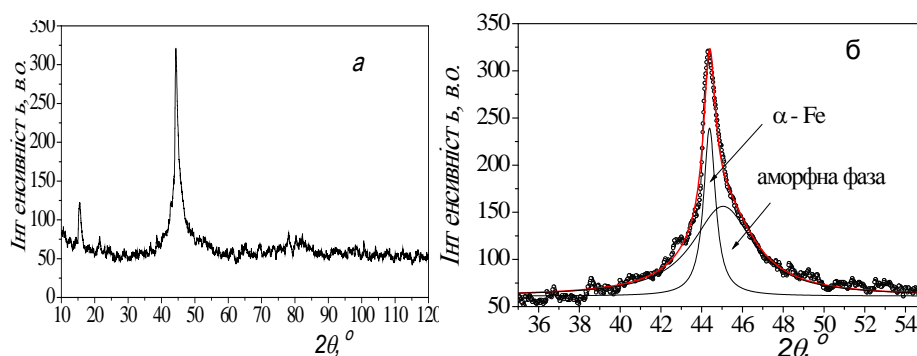


Рис. 3. Дифрактограма (а) та профіль головного максимуму (б) стрічкового зразка НВРС-2с

Таблиця 2

Результати розрахунків структурних параметрів зразка НВРС-2с

Фаза	$2\theta_m, ^\circ$	β	$r, \text{нм}$	$W, \%$	$L, \text{нм}$
α -Fe	44,387	0,708	0,251	0,27	$49,4 \pm 5,1$
Аморфна	45,054	3,646	0,248	0,73	$3,0 \pm 0,3$

Як випливає з отриманих даних максимум, який описує розсіювання від аморфної фази, зміщений в сторону більших кутів розсіювання, що вказує на зменшення середніх міжатомних відстаней, порівняно з кристалічною фазою. Очевидно, в процесі виділення з аморфної фази частинок α -Fe зумовлює її збагачення атомами В і як наслідок зменшення міжатомних відстаней. Очевидно це пов'язано з малим радіусом бору (0,091 нм) порівняно з іншими елементами на поверхні ($r_{\text{Fe}} = 0,126$ нм). Міжатомна відстань в кристалічній α -фазі Fe дещо збільшена порівняно з чистим Fe (0,249 нм) за рахунок розчинення атомів легуючих елементів в ОЦК-гратці. Середній розмір частинок α -Fe досягає ~ 50 нм.

Згідно даних рентгенівської дифрактометрії, об'ємний зразок НВРС-2 характеризується кристалічною структурою. На дифрактограмі (рис. 4) присутні дві системи дифракційних ліній [7, 8]. Найбільш інтенсивні лінії належать фазі на основі кубічного бориду заліза Fe_{23}B_6 (ГЦК – гратка, просторова група Fm

атомним радіусом. Слід відзначити високу інтенсивність максимумів серії ($h\ 0\ 0$), $h = 4, 6, 8$, що вказує на переважаючу орієнтацію кристалітів бориду в напрямку $[1\ 0\ 0]$ перпендикулярно поверхні зразка. Друга система слабших максимумів належить твердому розчину на основі α -Fe з параметром комірки $a = 0,28693 \pm 0,00078$ нм.

Таблиця 3

Результати розрахунків структурних параметрів об'ємного зразка НВРС-2

№	$2\theta_{\text{м}}, ^\circ$	$d, \text{\AA}$	I/I_0	hkl	Фаза
НВРС-2b					
1	33,93	2,64	20,1	4 0 0	Fe_{23}B_6
2	38,14	2,36	3,5	4 2 0	Fe_{23}B_6
3	42,10	2,15	8,7	4 2 2	Fe_{23}B_6
4	43,62	2,07	10,5	1 1 1	α -Fe
5	45,01	2,01	100,0	5 1 1	Fe_{23}B_6
6	45,52	1,99	35,5	1 1 0	α -Fe
7	48,85	1,86	13,2	4 4 0	Fe_{23}B_6
8	51,05	1,79	90,2	5 3 1	Fe_{23}B_6
9	51,75	1,77	99,8	6 0 0	Fe_{23}B_6
10	65,30	1,43	10,9	2 0 0	α -Fe
11	71,01	1,33	30,5	8 0 0	Fe_{23}B_6
12	82,78	1,17	6,4	2 1 1	α -Fe
13	99,39	1,01	9,0	2 2 0	α -Fe
NHRP-1					
1	24,80	3,59	9,0	-	Fe_3B
2	35,93	2,49	15,2	-	Fe_3B
3	43,80	2,06	100,0	1 1 1	Fe_3B
4	45,05	2,01	24,6	-	γ -Fe
5	46,65	1,94	8,6	-	Fe_3B
6	50,93	1,79	63,2	2 0 0	γ -Fe
7	56,52	1,62	13,6	-	Fe_3B
8	74,80	1,26	50,3	2 2 0	Fe_3B
9	79,55	1,20	20,0	-	Fe_3B
10	82,09	1,17	6,9	-	γ -Fe
11	91,00	1,08	39,9	3 1 1	Fe_3B
12	94,50	1,05	7,7	2 2 2	γ -Fe
13	96,11	1,04	12,2	-	γ -Fe

Суттєва відмінність у складі зразків NHRP-1с та НВРС-2с впливає на форму дифрактограм знятих для стрічкових АМС. На дифрактограмі не спостерігається рефлексів характерних для сплавів з нанокристалічними включеннями (рис. 5а). На дифрактограмі зразка NHRP-1 присутні дифузні максимуми, що свідчить про аморфну структуру. Кутове положення головного максимуму кривої інтенсивності ($2\theta = 45,28^\circ$) відповідає середній міжатомній відстані $r = 0,246$ нм. Розмір областей когерентного розсіяння $L = 1,7$ нм, що є типовим для аморфних сплавів на основі Fe.

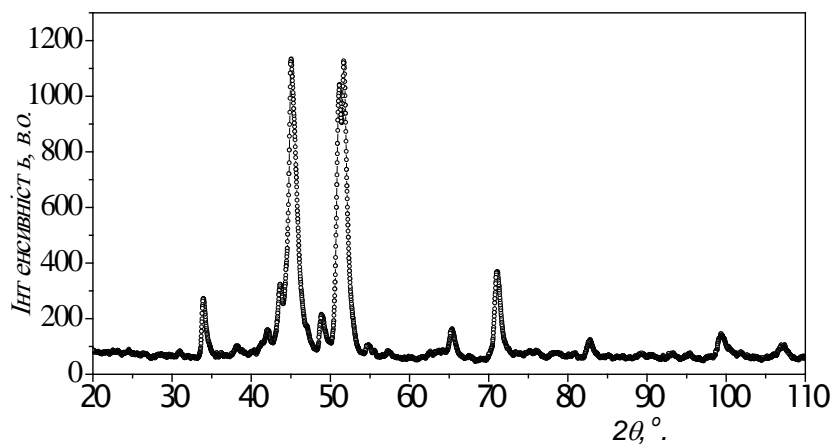


Рис. 4. Дифрактограма об'ємного зразка НВРС-20

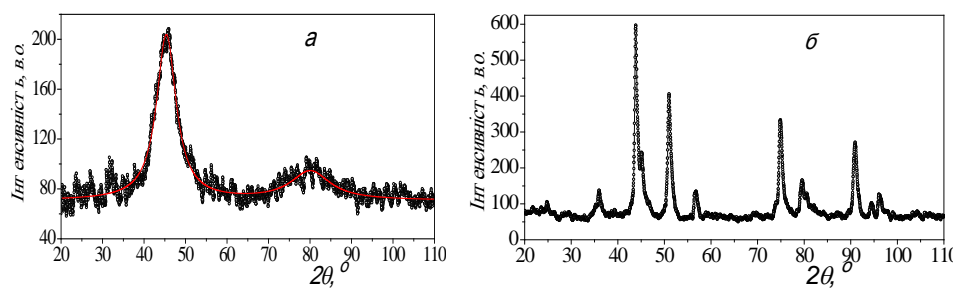


Рис. 5. Дифрактограма стрічкового (а) та об'ємного (б) зразка NHRP-1

Об'ємний зразок NHRP-2b характеризується кристалічною будовою. На дифрактограмі (рис. 5б) присутні дві системи ліній. Інтенсивніші лінії належать фазі на основі γ -Fe (ГЦК-гратка, просторова група Fm)

$\text{Fe}_{64,588}\text{Mo}_{6,064}\text{Cr}_{10,475}\text{P}_{9,697}\text{Si}_{0,998}(\text{C}+\text{B})_{8,18}$. переважно виділяється складна Fe_{23}B_6 фаза на основі кубічного бориду (ГЦК-гратка). Зменшення параметрів комірки по відношенню до індивідуальної сполуки Fe_{23}B_6 свідчить про частинну заміну атомів Fe на атоми легуючих елементів з меншим радіусом [9].

У випадку сплаву NHRP-10 1 із уточненим складом поверхні $\text{Fe}_{52,903}\text{Ni}_{20,185}\text{Mo}_{2,877}\text{Cr}_{7,496}\text{V}_{0,580}\text{Al}_{3,369}\text{Si}_{2,880}(\text{C}+\text{B})_{9,7}$ в результаті дифрактометричного аналізу виявлено переважно Fe_3B на основі кубічного бориду заліза, що формує ГЦК гратку. Можливі також інтерметаліди складу Fe_2B , які виділяються за рахунок розкладу Fe_3B [8, 9], про що свідчить присутність фази $\gamma\text{-Fe}$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физических наук. – 1998. – Т.168, №1. – С. 55–83.
2. Белозеров В., Стародубцев А. Аморфные металлические материалы // Силовая электроника. – 2009. – №2. – С. 86–91.
3. Ковнеристый Ю.К. Объёмно-аморфизующиеся металлические сплавы и наноструктурные материалы на их основе // Металловедение и термическая обработка. – 2005. – №7. – С.14–16.
4. Maslov V.V., Nosenko V.K., Jurisch M. Microstructure formation processes in melt spun and bulk undercooled Fe- and Ni-base alloys // J. Mater. Sci. – 2002. – № 37. – P. 4663–4668.
5. Wang W.H., Dong C., Shek C.H. Bulk metallic glasses // Mat. Sci. and Eng. R – 2004. – № 44. – С. 45–89.
6. Inoue A., Takeuchi A. Recent development and application products of bulk glassy alloys // Acta Mater. – 2011. – Vol. 59, Iss. 6. – P. 2243–2267.
7. Ahmadi S., Shahverdi H.R., Saremi S.S. Effects of Nb Alloying on Nano-Crystallization Kinetics of $\text{Fe}_{55-x}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_x$ ($x = 0, 3$) Bulk Amorphous Alloys // J. Mater. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 27, Iss. 8. – P. 735–740.
8. Mudry S.I. Atomic arrangement in a $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ amorphous alloy at different temperatures / S.I. Mudry, B.Ya. Kotur, L.M. Bednarska, Yu.O. Kulyk // J. Alloy Compd. – 2004. – Vol. 383, Iss. 1–2. – P. 334–337.
9. Bednarska L. Influence of annealing on the physical and chemical properties of Fe–Si–B–(Me) amorphous alloys / L. Bednarska, Ya Galadzhun, Yu Gorelenko, M. Kovbuz, B. Kotur // J. Alloy Compd. – 2004. – Vol. 367, Iss. 1–2. – P. 270–273.

SUMMARY

Lidiya BOICHYSHYN¹, Myroslava KOVBUZ¹, Yuriy KULYK¹, Viktor NOSENKO²

**INFLUENCE OF THE MELT COOLING RATE OF THE STRUCTURE
ON THE ALLOYED IRON BASED AMORPHOUS ALLOYS WITH DIFFERENT FORM**

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: lboichyshyn@yahoo.com*

² *G.V.Kurdyumov Institute for Metal Physics
of the Natonal Ukrainian Academy of Science,
Vernadsky Av. 36, 03680 Kiev, Ukraine*

Diffraction revealed that from molten mixture of the same composition ribbon samples of iron based alloys obtained at the cooling rate 106 K/s are characterized by amorphous structure and bulk obtained with cooling rate 102 K/s – are amorphous-crystalline. The average size of nanocrystalline phase in ribbon alloy samples is about 2 nm and 50 nm in bulk. Because of the slow melt solidification and forming the bulk sample HBPC-2 with surface composition $\text{Fe}_{64.59}\text{Mo}_{6.07}\text{Cr}_{10.48}\text{P}_{9.69}\text{Si}_{10.99}(\text{C+B})_{8.18}$ preferably emerges a complex Fe_{23}B_6 and $\alpha\text{-Fe}$ phases. In case of bulk alloy NHRP-1 with the updating surface structure $\text{Fe}_{52.90}\text{Ni}_{20.19}\text{Mo}_{2.88}\text{Cr}_{7.49}\text{V}_{0.58}\text{Al}_{3.37}\text{Si}_{2.88}(\text{C+B})_{9.7}$ by diffraction analysis revealed mostly Fe_3B phase, which decomposes to Fe_2B and $\gamma\text{-Fe}$.

Keywords: Amorphous metallic alloys, bulk alloy, ribbon alloy, nanocrystals

Стаття надійшла: 20.08.2014.
Після доопрацювання: 10.01.2015.
Прийнята до друку: 15.01.2015.

МАТЕРІАЛИ

РОМАН ВОЛОДИМИРОВИЧ КУЧЕР
(до 90-річчя від дня народження)



*Іст орія ж ит т я,
Робот а, наука,
Видрукували на чолі хроніку,
Яку не забувають т і,
Хт о продовж ує його діла...*

Роман Володимирович Кучер народився у Львові 12 березня 1925 року. У 1942–1944 рр. він навчався на технічних курсах у Львівському політехнічному інституті, а у 1944–1947 рр. – у Львівському університеті імені Івана Франка. Після закінчення у 1947 р. хімічного факультету, залишився працювати на посаді лаборанта, а потім – асистента та у 1952 р. захистив кандидатську дисертацію «Дослідження величини і форми міцел деяких сульфованих емульгаторів у зв’язку з використанням їх при полімеризації вуглеводнів в емульсіях» і працював доцентом кафедри фізичної та колоїдної хімії.

У 1962 році Кучера Р.В. призначили керівником лабораторії Мінхімпрому СРСР в місті Бориславі Львівської області. Після захисту у 1964 році докторської дисертації на тему «Фізико-хімічне дослідження процесу рідкофазного окислення алкіл-ароматичних вуглеводнів», Р. Кучер очолив кафедру фізичної та колоїдної хімії Львівського університету імені Івана Франка. В 1965 році йому присвоєно звання професора і в цьому ж році вчений був обраний член-кореспондентом АН УРСР.

З 1966 р. Роман Кучер очолив, організований ним в місті Донецьку, відділ радикальних процесів Донецького відділення фізико-органічної хімії Інституту фізичної хімії АН УРСР, який в 1975 р. було перетворено в Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії АН УРСР. У 1972 р. Роман Кучер обраний академіком АН УРСР.

За цикл робіт «Дослідження процесів радикально-ланцюгового і ферментативного окиснення вуглеводнів в емульсіях» вченому присуджена в 1975 році іменна премія АН Української РСР імені Л.В. Писаржевського.

З 1982 року академік Р.В. Кучер, очолив Інститут геології та геохімії горючих копалин АН УРСР та відділ органічних мінералів. З 1986 р. відділ окиснювальних процесів був виділений з цього Інституту і на його основі було створено Відділення фізико-хімії і технології горючих копалин Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України. Керівником цього Відділення був обраний академік Р.В. Кучер, який продовжував керувати його науковою діяльністю аж до кінця свого життя. Усі ці роки Роман Володимирович активно працював за сумісництвом професором Львівського університету імені Івана Франка, передаючи свій досвід і знання молодим студентам-хімікам.

Роман Кучер – автор більше ніж 450 наукових праць, в тому числі 10 монографій та ряду винаходів. З наукової школи академіка Р. Кучера вийшло понад 70 кандидатів та 10 докторів наук. Він вмів вчити і заставляв сумлінно працювати, але завжди підтримував особисту ініціативу науковців, що вважав необхідною умовою розвитку творчості.

Академік Р.В. Кучер помер у Львові в розквіті творчих сил на 67 році життя 24 вересня 1991 року. Похований вчений на Личаківському цвинтарі.

В 1993 році за цикл праць «Проміжні частки та комплекси в органічних реакціях: роль, будова, реакційна здатність» академіку Роману Кучеру присуджено посмертно Державну премію України в галузі науки і техніки.

Спираючись на традиції Наукового товариства імені Шевченка, які були передані академіку Роману Кучеру його батьком, і проявляючи високу громадянську свідомість, він у 1989 році був у перших рядах ініціативної групи львівських вчених, що боролися за відродження діяльності товариства. В цьому ж році був обраний Дійсним членом Наукового товариства імені Шевченка у Львові та членом Ради товариства. Роман Володимирович доклав усіх зусиль до організації Першої всеукраїнської конференції «Історія хімічної науки в часи діяльності НТШ та Української Академії наук», що відбулася 14–16 травня 1991 року і мала широкий резонанс серед хіміків України. З цього часу започатковано проведення Всеукраїнської конференції «Львівські хімічні читання», яка відбувається кожні два роки у стінах хімічного факультету Львівського національного університету.

Відаючи належне науковим працям нашого видатного співвітчизника ще у 1990 році у Львівському університеті була встановлена студентська стипендія його імені, а після його смерті, іменем академіка Кучера названа одна із вулиць його рідного старовинного Львова.

У 1994 році Вчена Рада хімічного факультету прийняла постанову про встановлення на хімічному факультеті Львівського університету імені Івана Франка меморіальної плити з портретом Р. Кучера і надписом: «Тут вчився і працював видатний український вчений-хімік академік Кучер Роман Володимирович».

Вдячні учні

Микола ОБУШАК

**ДО 80 РІЧНИЦІ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ
ПРОФЕСОРА МИКОЛИ ГАНУЩАКА**



У 2014 році виповнилося б 80 років професорові Миколі Івановичу Ганущаку, відомому українському хімікові (25.11.1934–24.07.2007). Він народився у с. Чернятин Городенківського району Івано-Франківської обл. в селянській родині. У 1949 р. закінчив Чернятинську неповну середню, а в 1952 р. – Городенківську середню школи. З 1952 по 1957 р. – студент хімічного факультету Чернівецького державного університету, який закінчив з відзнакою. З 1957 до 1959 р. працював учителем та інспектором шкіл району. У 1959–1961 рр. Микола Ганущак – аспірант кафедри органічної хімії Чернівецького університету. У 1962 р. в Інституті органічної хімії АН України захистив кандидатську дисертацію, а в 1973 р. у Ленінградському технологічному інституті – докторську. Працював на кафедрі органічної хімії Чернівецького університету старшим науковим співробітником, доцентом, професором (1962–1977). Від 1977 до 2003 р. М.І. Ганущак керував кафедрою органічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, а з 2003 р. був професором цієї ж кафедри.

Основним напрямом наукової роботи М. Ганущака були широкопланові дослідження взаємодії арендіазонієвих солей з ненасиченими сполуками. Вони привели до встановлення загального характеру реакції аніонарилювання різноманітних ненасичених сполук та істотно розширили сферу її застосування. М.І. Ганущак значну увагу приділяв і прикладним дослідженням за господарськими темами: створенню клеєвих композицій для криогенної техніки, оліф і сикативів, розробці компонентів світлочутливих матеріалів. За впроваджені у виробництво винаходи нагороджений знаком «Винахідник СССР». Він удостоєний також відзнаки «Відмінник народної освіти УРСР».

Науковий доробок професора М. Ганущака складає понад 460 публікацій, 48 авторських свідоцтв та патентів, з яких 5 впроваджено у виробництво. Він є спів-автором 7 навчальних посібників. Підготував 15 кандидатів та 2 докторів наук. Постійно входив до складу спеціалізованих вчених рад із захисту кандидатських та докторських дисертацій, був членом редколегій низки наукових видань, членом Наукового товариства імені Шевченка.

Микола Ганущак був відданий науці і педагогічній роботі. Він щедро передавав знання та науковий досвід своїм учням і студентам.

Онуфрій БАНАХ

СПОМИНИ ПРО ДОЦЕНТА ІВАНА ЗАЛУЦЬКОГО

Іван Залуцький (1935–2004) залишив пам'ять про себе як талановитий учений, сумлінний експериментатор і здібний педагог. Належав до плеяди науковців Львівської кристалохімічної школи, яка й нині функціонує на кафедрі неорганічної хімії Львівського університету ім. Франка і відома далеко за межами України. До цієї наукової школи Іван Ілліч долучився зразу після вступу на хімічний факультет університету. Взагалі, ідеєю наукового пошуку він захопився ще в юнацькі роки; відтоді плевав честолюбну мрію дістатися незвіданих горизонтів науки, зробити особистий внесок до скарбниці світового знання. До своєї мети йшов наполегливо і цілеспрямовано, зі шкільної лави готувався до майбутньої дослідницької діяльності. Особливий вплив на нього мав доцент університету Петро Крип'якевич (1923–1980), один із лідерів Львівської кристалохімічної школи, син відомого історика України Івана Крип'якевича. Петро Іванович був наставником Залуцького і незмінним науковим керівником, починаючи від занять у студентському науковому гуртку, і коли той готувався до захисту дипломної роботи, і згодом, під час праці над кандидатською дисертацією. Шанобливе ставлення до Петра Крип'якевича, як і тісні наукові зв'язки з ним, Іван Залуцький зберігав упродовж усього подальшого життя.

Львівська кристалохімічна школа була заснована професором Євгеном Черкашиним (1905–1982), завідувачем кафедри неорганічної хімії університету ім. Франка. До Львова він прибув по закінченні Другої світової війни у контексті підсилення місцевих навчальних закладів українськими кадрами. Черкашин був уродженцем Волині, яка в той час належала до Російської імперії. Після смерті батька, сільського священика, мати з шістьма дітьми переїхала до Харкова. Тут Євген у 1932 році закінчив Інститут народної освіти, захистив у 1937-му кандидатську дисертацію на тему «Потенціали сплавів», після чого працював доцентом відновленого Харківського університету. У 1945 році його скерували до Львівського університету на посаду завідувача кафедри неорганічної хімії. Доти її очолював професор Влодзімеж Тшебятівський (1906–1982), проте у процесі репатріації польського населення виїхав до Вроцлава. Після себе залишив добре обладнану металознавчу лабораторію, оснащену рентгенівськими дифракційними установками. Завдяки цій обставині Євген Черкашин отримав змогу розширити дослідження металічних сплавів [1].

На той час у науковій літературі раз по раз з'являлися повідомлення про інтерметалічні сполуки, які утворюються внаслідок взаємодії двох чи більше металів. Ця тема була новою і потенційно становила окремий напрямок наукових досліджень. Якоїсь загальної теорії, що могла би пояснити природу зв'язків і будову інтерметалідів, не існувало.

Наприкінці 1940-их років Євген Черкашин організував на кафедрі групу молодих науковців для вивчення цієї проблеми. Серед них були молодий асистент Євген Гладишевський (1924–2012) і лаборант кафедри Петро Крип'якевич. Так сталося, що наукові долі обох тісно перепліталися упродовж усього життя. Обидва навчалися у Львові в Українській академічній гімназії, студіювали хімію на Вищих технічних фахових курсах, організованих німецькою окупаційною владою замість Львівської політехніки. До речі, разом із ними навчався майбутній академік Роман Кучер (1925–1991). Після приходу других совітів Євген Гладишевський продовжив навчання на хіміко-технологічному факультеті відновленого політехнічного інституту. Петра Крип'якевича натомість батько перед наближенням Червоної армії відправив разом із молодшим сином Романом (1925–1999) до Віденського університету. Проте у квітні 1945 року Відень окупувала Червона армія, і обидвох хлопців забрали до війська. Їм якось удалося демобілізуватись, і Петро продовжив навчання на хімічному факультеті Львівського університету, який тільки-но відновив свою роботу. До університету перевівся і Євген Гладишевський; закінчивши навчання у 1947 році, він залишився на кафедрі неорганічної хімії асистентом. Однак до Петра Крип'якевича доля виявилася жорстокою. У 1946 році він захворів на поліомієліт і на все подальше життя залишився прикутий до інвалідного візка. Позатим йому вдалося закінчити університет екстерном у 1951 році [2]. Це була людина високої культури, інтелігент, естет, надзвичайно ерудований. Не дивно, що до нього горнулася студентська молодь.

У це середовище у 1952 році потрапив студент-першокурсник Іван Залуцький.

Ми обидва тільки-но скінчили середню школу і вступили на хімічний факультет університету. Від першого класу навчалися разом, походили з одного села і були друзями. Мушу сказати, що ініціатива у виборі майбутньої професії також належала Іванові.

Іван Залуцький народився 25 січня 1935 року в селі Галич Підгаєцького повіту на Тернопільщині у звичайній селянській родині другою дитиною з трьох. Його батько був добрим господарем, знався на будівельній справі, вмів надати ветеринарну допомогу, і загалом мав у селі повагу й авторитет. До школи ми з Іваном пішли у вересні 1941 року. Оскільки Галич є фактично передмістям Підгайців і власної школи не мав, ми вчилися у Підгаєцькій школі. Перші два з половиною роки припали на німецьку окупацію. Навесні 1944 року почалися запеклі бої, і в приміщенні школи влаштували німецький військовий шпиталь. Таким чином, до третього класу довелося йти вдруге і вже за радянської влади. На той час обов'язковою була семирічна освіта, тому навчання у старших класах було платним: по 150 карбованців за рік.

З Іваном ми здружилися у п'ятому класі. Він справляв враження добре вихованого хлопця, дисциплінованого, надійного товариша, цілеспрямованого і сумлінного. Вмів вислухати кожного, любив музику і спорт. Ніколи не бешкетував, взагалі, не чинив нічого всупереч волі батьків, особливо матері. Мати кликала його Івасем або Янком. Позатим бували випадки, що виходили поза межі батьківської компетенції. Ми зачитувалися забороненою літературою, особливо захоплювалися козацькими повістями Андрія Чайковського з довоєнних видань. Якщо б у відповідних органах довідалися про це, всю родину могли би вивезти на Сибір.

У чотирнадцять років ніхто з нас не бажав ставати комсомольцем. Аби оминути цю напасть, придумували різні способи. Іван десь роздобув довідку, що працює на виробництві, і у випускному десятому класі його зарахували до вечірньої школи

робітничої молоді, яка функціонувала в тому ж будинку, що й наша школа. До таких вже не чіплялися, оскільки у вечірніх школах навчалися і цілком дорослі дядьки. Втім, ті, хто не мали такої довідки, також якось викрутились і скінчили навчання без комсомолу.

Зате надзвичайно популярною була участь у художній самодіяльності. Ця тенденція мала глибше коріння і ґрунтувалася на культурних традиціях довоєнних часів. І в Підгайцях, і на Галичі існували читальні «Просвіти», при яких колись працювали різноманітні художні гуртки. Наслідком цього була висока музична культура населення. Зокрема у 1920-их роках хором при Народному домі в Підгайцях керували такі видатні музиканти, як диригент Дмитро Блавацький і композитор Іван Недільський (1895–1970), вірогідний автор популярної пісні «Червоні маки». Ми з Іваном Залуцьким у старших класах брали активну участь у художніх гуртках, що діяли при Підгаєцькій школі, а також при сільському клубі на Галичі. Одним із них був самодіяльний ансамбль струнних інструментів. Кожен з учасників мав купити власний музичний інструмент; ми з Іваном придбали собі мандоліни.



Ансамбль струнних інструментів при Підгаєцькій школі. Березень 1952 р.
У другому ряду сидять: О. Банах (другий зліва), І. Залуцький (справа)

Активним був драматичний гурток; його репертуар становили п'єси української дореволюційної класики. Іван Залуцький був незмінним учасником драмгуртка; високий, статний, красень – йому діставалися головні ролі, такі, як Гната у п'єсі Івана Карпенка-Карого «Безталанна» чи Семена Мельниченка із «Дай серцю волю»,

заведе в неволю» Марка Кропивницького. Також Іван захоплювався складанням віршів.



Драматичний гурток с. Галич. 12.ІІІ.1952. Учасники вистави «Безталанна»: у верхньому ряду посередині І. Залуцький, у нижньому другий справа О. Банах

У той час шкільна молодь тягнулася до знань, мріяла про університети. Краєм двічі прокотилася воєнна хуртовина, точилася тривала повстанська боротьба, що її вело старше покоління; все це руйнувало традиційний консервативний уклад життя. Партизани УПА, які нерозривно приходили до нас до хати вечеряти, говорили батькам: «Посилайте дітей до шкіл, бо Україні будуть потрібні освічені кадри».

Загалом тодішній настрій можна відчутися у вірші, що його написав Іван Залуцький:

Для тебе, краю милий,
Пульс серця незрадливий,
І помисли правдиві,
Останній подих наш.
Краю – стрімкі дороги,
Обшир степів розлогих,
Велич Дніпра порогів,
Карпатська тишина.

Зараз не можу сказати, чому Іван вибрав саме хімію. Можливо, цьому посприяла наша молода вчителька Зінаїда Головченко, яка прибула зі Сходу України. Можливо, до цього спричинився Федір Гула (1890–1953), учитель математики й астрономії. Він мав чи не найбільший авторитет серед учнів та й учителів. Уродженець

недалекого села Носова, здобув блискучу освіту, досконало знав чеську, німецьку мову, ясна річ, польську. Після Першої світової війни опинився у Празі. Склавши докторат, викладав тут в Українському високому педагогічному інституті. За той час видав підручники «Теорія векторів» і «Сферична астрономія», а в Літературно-науковому віснику НТШ у Львові опублікував розвідку «Йоганнес Кеплер». Федір Іванович вмів захопити будь-яку аудиторію своїми розповідями про фундаментальні науки. Коли розказував про планети Сонячної системи або чи існують позаземні цивілізації, ми на уроках слухали як заворожені, роззявивши роти.

У десятому класі Іван Залуцький знав точно, що йде на хімію. Також звідкись йому було відомо, що у Львівському політехнічному інституті немає аспірантури, тому вступати треба до університету. Таким чином, ми обидва вирішили податися туди. Було ухвалено строгий графік підготовки до екзаменів. Готувалися разом: одна година занять, потім 10 хвилин відпочинок – і так цілісінкський день, загалом десять годин щодня упродовж червня–липня. Тоді потрібно було здавати 7 іспитів – хімію, фізику, математику, українську мову і літературу, російську мову і літературу, диктант з української і твір з російської мови. Наприкінці липня зібралися в дорогу. До нас приєднався однокласник Михайло Михайлишин (1932–1984), який теж вирішив стати хіміком. Надвечір мій батько повіз нас фірою до Потутор. Звідти йшов нічний поїзд до Ходорова; там потрібно було пересісти на львівський потяг.

До Львова прибули удосвіта. Зважаючи на те, що ми вже досить багато чули і знали про місто, перше враження було гнітючим. Як виявилось, реальність не відповідала очікуванням. Перон брудний, привокзальні споруди задимлені, аж темні. Локомотиви з шипінням і свистом рухалися коліями, викидаючи з труб клуби чорного диму зі сажею. Так само непривабливою виглядала привокзальна територія. Будинки закіптявілі й сірі. Втомлені й невиспані ми зійшли з трамваю на вулиці Коперника навпроти будинку №36 і подалися в бік Університету. Але тепер все враз перемінилося. Красиві будинки, ошатні бульвари, чисте, охайне місто. І ось за поворотом відкрилася велична панорама. Імпозантна споруда, прикрашена коринфськими колонами, фасад помальований у світлі кольори. Що й казати, враження будівля справляла грандіозне. Ще якихось вісім років тому Львівський університет був закритий німецькою окупаційною владою, і в приміщенні функціонувала адміністрація дистрикту «Галичина». Але його справжнє призначення – бути Храмом науки. Про це свідчили скульптурні групи «Освіта» і «Праця», встановлені по боках від головного входу. Про вихід на широкі наукові простори промовляла зведена на аттику алегорична композиція, що символізує Галичину, Віслу і Дністер. Пам'ятника Франкові ще не було, і на тому місці росли декоративні кущі. Акуратно підстрижені, одні були кулястої форми, інші творили живопліт.

Абітурієнтів поселили в гуртожитку на вулиці Коперника, 36 – колишній греко-католицькій академії. Тепер тут приміщення географічного факультету. Вхід був через браму з вулиці Коперника навпроти тієї ж трамвайної зупинки; тепер браму закрито наглухо. Хлопців поселили у спортивному залі на першому поверсі; тут стояло 75 залізних ліжок, що мали твердий дерев'яний настил. Обстановка загалом нагадувала мурашник. Туди-сюди снували спрагли знань прибульці із заклопотаним виглядом і книжками під пахвою. Кухня також була на першому поверсі, там завжди щось кипіло, шипіло, шкварчало, іноді диміло, коли хтось надто захоплювався грою в шахи. Дехто ухитрявся міцно спати в цьому бедламі. Ясна річ, готуватися

до іспитів не було жодних умов, і ми з Іваном йшли до парку Костюшка. Для тих, хто повертався пізно увечері, вже після того, як комендант закривав двері, шлях також пролягав через вікно спортивного залу.

Першим був іспит зі спеціальности. Нам з Іваном випало здавати в декана. Федір Деркач (1908–1987) видавався строгим, видно було, що не збирається панькатись і не дозволить хвилюючу урочистість перетворити на жарт. Був фронтовиком, суворий, підтягнутий, з військовою виправкою. Проте ми з Іваном підготувалися досконало і, ясна річ, отримали відмінні оцінки. Крім того, було видно, що Федір Андрійович ставиться до нас, сільських хлопців, зі симпатією.

У той рік наш факультет, порівняно з попередніми, мав найбільший набір – 75 студентів, із них 25 хлопців і 50 дівчат. Ми з Іваном потрапили в паралельні групи, проте лабораторні заняття все одно проводили спільно. Іван працював ґрунтовно, не халтурив, акуратно записував результати в зошит.

У перервах між лекціями, поки не зайшов викладач, ми влаштовували співи у вестибюлі. Кожного разу ініціативу проявляли ми, підгайчани. Спів у коридорах – назагал в ті роки це була звична справа. Іван надавав перевагу довоєнним романсам «Коли на крилах ночі», «Ставок заснув» і «Тиха вода бережечки зносить», надзвичайно популярним у той період, і забезпечував щільний баритон.

Неорганічну хімію проходили на першому курсі. Лекції проводив завідувач кафедри Євген Черкашин. Він читав українською мовою, попри те, що вищу математику, наприклад, викладали російською. Коли йшлося про теорію Бора і будову атома, Євген Євгенович особливо наголошував на квантових числах, і, можливо, тому заслужив прізвисько «Квант». Він обов'язково торкався проблем, ще не розв'язаних тодішньою наукою, і тим ніби заохочував першокурсників до дослідницької роботи. Можливо, з цієї причини Іван Залуцький записався до студентського наукового гуртка на кафедрі неорганічної хімії. Коли староста розподіляв гуртківців поміж викладачами, Івана записали до Петра Крип'якевича.

Петро Крип'якевич числився на кафедрі старшим лаборантом. На цю посаду його зарахували ще студентом у 1948 році. Через хворобу він змушений був проводити заняття удома. Також до його обов'язків належало редагування наукових робіт, які подавалися до друку – оскільки Петро Іванович знав кілька іноземних мов і добре орієнтувався у тематиці закордонних видань. Він проживав на вулиці Острозьких під Кайзервальдом разом з батьками і братом. До помешкання Крип'якевичів раз по раз навідувався й Іван Залуцький для обговорення своїх експериментальних результатів.

Всі, хто знав Петра Крип'якевича, наголошують на його винятковій ерудиції. Історію він знав краще за багатьох фахівців. Добре орієнтувався у світовій літературі, цікавився творчістю заборонених українських поетів, любив вишукану музику, найбільше Вагнера і Малера. Окрім того, був винятково коректний, надзвичайно делікатний. На своїх вихованців справляв незабутнє враження. У приватних розмовах Іван відгукувався про нього мало як не про Бога.

Перші два роки навчання ми проживали у тому самому гуртожитку на вулиці Коперника; нас поселили разом з Іваном. Тепер у кімнаті було лише 13 ліжок. Крім хіміків, з нами проживало кілька студентів з інших факультетів, зокрема майбутній поет Володимир Лучук (1934–1992). Через дорогу вела стежка до Наукової бібліотеки Академії наук ім. Стефаніка. Ми дуже пишалися тим, що стали її читачами, називали себе «академіками» і на підтвердження демонстрували один одному читацькі квитки зі штампом Академії наук.



З молодшою сестрою Любомирою. 1955 р.

Іван завжди дотримувався строгого режиму дня. Увечері на півгодини обов'язково йшов на спортмайданчик займатися баскетболом. Завжди організований, у нього все було чітко сплановано і продумано. Був принциповий і безкомпромісний. Ніколи не вступав у жодні суперечки. Коли хтось міг повести себе недостойно, Іван надалі ігнорував його і не вважав за потрібне підтримувати з ним будь-які контакти. Не припускав навіть думки, аби хтось сторонній робив йому яку-небудь послугу. Коли ж така ситуація давала змогу зробити висновок про його тимчасову фінансову неспроможність, то це взагалі було немислимо. Інколи діяв надто категорично. Якось до нас до кімнати зайшов хтось із дорученням передати Іванові смажену курку. Ми всі, природно, завмерли в солодкому очікуванні. Проте він з якихось причин вважав це неприйнятним. Візитер, однак, не бажав угомонитися. Іван і далі категорично відмовлявся. Можливо, той наполягав занадто активно. Скінчилося тим, що Іван відчинив вікно і пожбурих пакунок надвір.

Можна тільки уявити собі загальне розчарування. У тій же хвилі за вікном почувся радісний собачий гавкіт.

Я й сам міг іноді пожартувати з його принциповості:

– Іване, маю для тебе добру роботу.

– Яку?

– Будеш директором раю. Бо ти занадто чесний.

На це він сміявся і ніколи не ображався.

Деколи йому пропонували виступити в ролі арбітра:

– Іване, ти серед всіх найрозумніший. Скажи, хто з нас неправий?

– Та вступіться, ви обоє однакові.

Ось така формула домінувала, коли йшлося і про явні нісенітниці, чи нав'язливі стосунки, а враховуючи, що користувався неабияким успіхом у дівчат, ще й матримоніальні міркування – у таких випадках він обирав за краще гоноровий відступ:

Ріж полу і вступайся з дороги.

Всі свої дії Іван ретельно обдумував, завжди був обережний у висловлюваннях. Коли на третьому курсі виявилося, що ми все ще не комсомольці, нас приперли до стіни і викликали на засідання факультетського бюро ВЛКСМ. Мене запитали: «Ти чого так пізно вирішив вступати? Стільки провчився і все ще не в комсомолі?». Я

відповів: «Хай вже краще пізно, ніж ніколи». Це викликало обурення нормальністю підходу, і мене забракували: «Банах – это тёмная личность в нашем коллективе». Іван Залуцький навпаки, нічого такого не говорив, і зі вступом у нього не було жодних проблем.



У верхньому ряду О. Банах, І. Залуцький. 1955 р.

На III курсі нас переселили до гуртожитку на вулиці Герцена, 7. Побутові умови там були значно кращі; тепер у кімнаті проживало не більше шести осіб. Ми знову поселилися разом з Іваном. Звідси було значно ближче до хімічного корпусу, що на вулиці Ломоносова (тепер Кирила і Мефодія), і ми засиджувалися в лабораторіях допізна – Іван на кафедрі неорганічної хімії, я – на аналітичній. У той час на кафедрі неорганічної хімії набирала сили Львівська кристалохімічна школа. Її учасники займалися синтезом і вивченням властивостей нових інтерметалічних сполук. На сьогодні відомо близько 50 тисяч інтерметалідів. За будовою кристалічної ґратки вони об'єднуються між собою у структурні типи. Серед головних здобутків кристалохімії було виявлення нових структурних типів інтерметалічних сполук. Роздуми про це буквально заповнили Івана. Бувало таке, що ішов за хлібом до крамниці, але взявши здачу копійками, вертався додому без хліба.

Враховуючи наполегливість і працьовитість, у січні 1957 року Залуцького ще студентом п'ятого курсу зарахували на кафедру неорганічної хімії лаборантом. Євген Черкашин прагнув залишити його для наукової роботи.

Наприкінці 1950-их років на кафедрі сформувалися дві наукові групи, очолені Євгеном Гладишевським та Петром Крип'якевичем. На той час вони обидва вже захистили кандидатські дисертації – Гладишевський у 1953-му, Крип'якевич – у 1957 році; обидві праці стосувалися інтерметалічних сполук. Науковим керівником обох дисертацій був Євген Черкашин, якому в 1959 році присвоїли вчене звання

професора. Євген Євгенович здійснював загальне керівництво Львівською кристалохімічною школою. При цьому спостерігався певний «поділ праці». Якщо Євген Гладишевський був добрим організатором і забезпечував експериментальний блок та високий науковий рівень публікацій, то за Петром Крип'якевичем закріпилися опінія «мозкового центру». Взагалі, на кафедрі існувало неписане правило: кожен, хто збирався подавати наукову роботу до друку, мусів отримати відповідну «візу» у Петра Івановича.

Про значний внесок Львівської кристалохімічної школи до світової науки свідчить те, що її вчені за кілька десятків років забезпечили 20% світової наукової продукції з цієї проблематики. Із 4000 відомих на сьогодні структурних типів інтерметалічних сполук львівськими кристалохіміками відкрито 450, тобто більше, ніж десятку частину.

Таким чином, Іван для наукового старту отримав ідеальні умови.



У лабораторії кафедри неорганічної хімії. 1958 р.

Роботу над експериментом для кандидатської дисертації розпочав відразу. Тему окреслив Петро Крип'якевич. Оскільки одними з найважливіших матеріалів в авіаційній, ракетній, космічній техніці є алюмінієві сплави, необхідно було вивчити вплив на них легуючих добавок рідкісноземельних металів. Відомо, що легування ними різко підвищує твердість, міцність і теплостійкість алюмінієвих сплавів, а також покращує їхні ливарні властивості. Вже наступного року вийшла перша наукова стаття Залуцького у співавторстві з Петром Крип'якевичем та Євгеном Гладишевським [3].

У той період Іван ще раз повпливав на мою наукову долю. Саме йому я завдячую вступом до аспірантури. На початку 1960 року, коли я учителював у тій самій Підгаєцькій школі, він повідомив, що доцент Роман Кучер із кафедри фізикоїдної

хімії набирає аспірантів і згоден взяти мене в науку. Однак, у результаті я потрапив не до Кучера, а до доцента Тихона Полонського (1902–1999).



«Друзі дитячих, шкільних і студентських років Онуфрію Б. 30.III.1957. Львів. Іван Залуцький»

В аспірантурі мені довелося зайнятися дослідженням цеолітів. Ці мінерали мають кристалічну структуру, й Іван охоче взявся зробити її аналіз у своїй рентгено-структурній лабораторії.

Кандидатську дисертацію Залуцький захистив у 1968 році у Львівському університеті [4]. У ній подані результати дослідження рентгеноструктурним методом сплавів усіх подвійних систем алюміній–рідкоземельні метали при високому, понад дві третини, вмісті в них алюмінію. Було вивчено всі інтерметалічні сполуки у діапазоні температур від 400 до 800 °C і встановлено їхні кристалічні структури.

На той час в Івана був солідний список друкованих наукових праць, опублікованих у поважних виданнях, таких як «Доповіді АН УРСР», «Кристаллография», «Известия АН СССР», «Неорганические материалы». В авторефераті він подав 15 праць, що більше, ніж утричі перевищувало тогочасні вимоги ВАКу щодо кандидатських дисертацій. До того ж, дві роботи були опубліковані польською та англійською мовами за кордоном.

У тому ж 1968 році Євген Гладішевський очолив кафедру неорганічної хімії, змінивши на цій посаді професора Черкашина. Одночасно Івана Залуцького обрали асистентом кафедри. Навесні наступного року у віці 45 років помер доцент кафедри Михайло Теслюк (1923–1969). Помер раптово, готуючи у Москві свою монографію до друку. У цій ситуації Євген Гладішевський хотів бачити на вакантній посаді Залуцького:

– Подавай документи на доцента. Але мусиш також подати заяву і в партію. Інакше пришлють когось чужого.

– Як подавати, якщо не бажаю вступати в КПРС?

– Ну, тоді нам не світить. Замість тебе когось пришлють. Але раджу тобі, добре подумай.

1 вересня 1969 року Івана Залуцького обрали доцентом кафедри неорганічної хімії.

Тепер він ще більше поринув у науково-педагогічну діяльність. Активно працював над докторською дисертацією, за наступні 10 років опублікував півсотні наукових праць із кристалохімії. Був науковим керівником кандидатської дисертації Ганни Тивончук; вона захистилася 16 січня 1979 року. Очолював роботу над дослідницькими темами, які виконувались на замовлення Львівського мотозаводу та Московського всесоюзного інституту легких сплавів. До всього, професор Гладішевський – донедавна декан хімічного факультету, а від 1971 року проректор

університету з наукової роботи, часто доручав Залуцькому бути своїм помічником на становищі завідувача кафедри. Особливо захоплювався Іван Ілліч підготовкою майбутньої наукової зміни, зокрема вів на кафедрі школу юних хіміків, яка пізніше увійшла до складу Малої академії наук. Одним із його учнів був Юрій Гринь (нар. 1955 р.), майбутній доцент і проректор університету, а з 2002 року – директор Інституту хімічної фізики твердих тіл Товариства Макса Планка у Дрездені. Також не поривав контактів із Петром Крип'якевичем, до особи якого зберігав незмінний пієтет. Свого сина назвав Петром на його честь.

Але несподівано в успішній науковій кар'єрі настав злам. 15 квітня 1980 року у приватній розмові Іван Залуцький заявив, що припиняє роботу над докторською дисертацією. Також повідомив, що вважає реальним математичне доведення постулатів Бора про будову атома; цією темою захопився в останні роки. Через три місяці покинув Львівський університет і переїхав до Києва. За дивним збігом, того ж року помер Петро Крип'якевич.

У Києві продовжував займатися педагогічною роботою в Технологічному інституті легкої промисловости, потім перейшов до Інституту інженерів цивільної авіації. Багато працював зі шкільною молоддю в рамках Малої академії наук. До кристалохімії більше не повертався. На жаль, про цей період його життя відомо дуже мало; від якогось часу Іван почав уникати контактів із колишніми знайомими і друзями. Помер 30 березня 2004 року, похований у Києві на Лісовому кладовищі.

Переглядаючи матеріали його особистого архіву, можна стверджувати лише одне: Іван і надалі залишався невиправним ліриком, таким же, яким був і в юнацькі літа. Про це свідчать написані ним рядки:

Щоб збороти зло, Ти любов без меж
Ласку і тепло в серці бережеш;
В пісні пронеслась над Славуютою,
Землю обняла зелен-рутою.
Берегине човна в морі штормовім,
Ти зоря провідна в обрії моїм.
Берегине душі, паростків життя,
Не втомись, колиши наше майбуття.

ЛІТЕРАТУРА

1. Професор Євген Черкашин. Життя в науці / Укладачі Гладишевський Р.С., Мартінек С.В., Пукас С.Я. – Львів, 2011. – 96 с.
2. Петро Богдан Іванович Крип'якевич (1923–1980) / Укладачі Гладишевський Є.І., Пукас С.Я., Ляковська Н., Романів О., Луцишин Ю. – Львів, 2005. – 124 с.
3. Крип'якевич П.І., Гладишевський Є.І., Залуцький І.І., Євдокименко В.І., Борусевич Л.К. Кристалічна структура сполук $ZrNi_4$, $ZrMnNi$ і $ZrV_{0.5}Ni_{1.5}$ // Хім. зб. Львів. Держ. Ун-ту. – 1958. – №5. – С. 118–123.
4. Исследования по кристаллохимии богатых алюминием алюминидов редкоземельных металлов. Автореф. дис... канд. хим. н. – Львов, 1968. – 28 с.

ЗМІСТ

Х І М І Ч Н І Н А У К И

Галина МІДЯНА, Роман МАКІТРА, Дмитро БРИК, Соломія КАЛЬМУК, Олена ПАЛЬЧИКОВА. Вплив органічної фази на екстракцію іонів цезію та рубідію фенолами	9
Йосип ОПЕЙДА, Катерина НОВІКОВА, Михайло КОМПАНЕЦЬ, Ольга КУЩ, Анастасія НОВОХАТЬКО. УФ-видиме спектроскопічне дослідження фталімід-N-оксильних радикалів.....	16
Юлія ГНІЗДЮХ, Михайло ЯЦИШИН, Наталія ПАНДЯК. Модифікація поверхонь полімерних матеріалів поліаніліном <i>in situ</i>	25
Лідія БОЙЧИШИН, Мирослава КОВБУЗ, Оксана ГЕРЦИК, Богдан КОТУР. Вплив температури реакційного середовища на електрохімічні характеристики аморфних металевих електродів Fe–Nb–B, ЛЕГОВАНИХ Y, Gd, Tb або Dy	43
Микола БЛАЖЕСВСЬКИЙ, Олена МОЗГОВА. Визначення пероксидів електрохімічними методами	51
Михайло ЯЦИШИН, Юлія ЛИТВИН, Вікторія МАКОГОН, Павло ДЕМЧЕНКО, Алла ЛЕМА. Синтез і властивості композитів глауконіт/поліанілін, допований цитратною кислотою	72
Ростислав СТОЙКА. Як мітохондрія перетворюється із енергогенератора клітини у вбивцю клітини	86
Максим ЛУЦИК, Віра ЧУМАК, Максим ЛУЦИК (мол.), Христина СТРУС. Водорозчинний декстрин середньої молекулярної маси і його застосування для фракціонування клітинних популяцій	93
Лідія БОЙЧИШИН, Мирослава КОВБУЗ, Юрій КУЛИК, Віктор НОСЕНКО. Вплив швидкості охолодження розплаву на структуру залізних складнолегованих аморфних сплавів різної форми.....	101

М А Т Е Р І А Л И

Роман Володимирович Кучер (до 90-річчя від дня народження)	111
Микола ОБУШАК. До 80 річниці від дня народження професора Миколи Ганущака	113
Онуфрій БАНАХ. Спомини про доцента Івана Залуцького	115
ЗМІСТ	126
CONTENTS	127

CONTENTS

CHEMICAL SCIENCES

<i>Galyna MIDYANA, Roman MAKITRA, Dmytro BRYK, Solomiya KAL'MUK, Olena PAL'CHIKOVA. An influence of organics phase on extraction of caesium and rubidium ions by phenols.....</i>	9
Iosyp OPEIDA, Kateryna NOVIKOVA, Mychajlo KOMPANETS, Olga KUSCH, Anastasia NOVOCHATKO. UV-VIS spectroscopic investigation of phthalimide-n-oxy radicals	16
Yuliia HNIZDIUKH, Myhaylo YATSYSHYN, Natalya PANDYAK. Surface modification of polymer materials of polyaniline <i>in situ</i>	25
Lidia BOICHYSHYN, Oksana Hertsyk, Myroslava Kovbuz, Bogdan Kotur. Influence of the reaction environment on electrochemical characteristics of metallic electrodes Fe–Nb–B doped by Y, Gd, Tb or Dy	43
Mykola BLAZHEYEVSKIY and Olena MOZGOVA. Determination of the peroxides by electrochemical methods.....	51
Mykhaylo YATSYSHYN, Yuliia LYTUVYN, Viktoriia MAKOGON, Pavlo DEMCHENKO, Alla LEMA. Synthesis and properties of composites of glauconite/ doped citrate acid polyaniline.....	72
Rostyslav STOIKA. How mitochondria is transformed from generator of energy for cell into cell killer.....	86
Maxim LOOTSIK, Vira CHUMAK, Maksym LUTSYK (Jr.), Khristina STRUS. Middle sized water soluble dextrin and its application for fractionation of cell populations	93
Lidiya BOICHYSHYN, Myroslava KOVBUZ, Yuriy KULYK, Viktor NOSENKO. Influence of the melt cooling rate on the structure of the alloyed iron based amorphous alloys with different form.....	101

M A T E R I A L S

Roman Volodymyrovych Kucher (To 90-th anniversary of his birth)	111
Mykola OBUSHAK. By the 80 th birth anniversary of Professor Mykola Hanushchak.....	113
Onufriy BANAKH. Memoirs of the associate professor Ivan Zalutskyj.....	115
CONTENTS	127

Правила для авторів

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

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

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

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

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

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

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

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

Статті до «Праць НТШ. Хімічні науки» (випуск 2016 р.) просимо подавати до 30 жовтня 2015 року. Кошти за редагування та видавничі витрати випуску становлять 10 грн/сторінка. Редколегія повідомить авторів про терміни та умови їх переказу окремо після прийняття статті до друку. Після виходу журналу у світ авторам кожної статті буде надіслано один примірник на адресу автора для листування.

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