

Реєстраційний номер _____

ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
Хімічний факультет
Кафедра фізичної та колоїдної хімії

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

на тему: « Вплив модифікації поверхні графіту МПГ-7 відновленням солі бензендіазонію на її змочуваність водними розчинами аніліну »

Студентки VI курсу групи ХМХМ-22
спеціальності 102 Хімія
Ловчицької В.С.

Науковий керівник д. х. н., доцент Ковалишин Я.С.

До захисту на екзаменаційній комісії: _____

Завідувач кафедри: професор Решетняк О. В.

Скеровується на рецензію до: _____

Декан факультету: професор кафедри неорганічної хімії, доцент Дмитрів Г.С.

Львів – 2024 рік

РЕФЕРАТ

У роботі мається на увазі вплив водних розчинів аніліну, підкислених соляною та сірчаною кислотами, на змочуваність графіту марок Гл-2 і МПГ-7.

Результати досліджень показали, що змочуваність графіту залежить як від типу його поверхні (немодифікована чи модифікована), так і від складу водних розчинів аніліну. Отримані дані можуть бути використані для розробки нових матеріалів із заданими поверхневими властивостями, що мають потенціал для широкого застосування в промисловості.

Ключові слова: графіт, модифікована поверхня, немодифікована поверхня, змочуваність, розчини аніліну, соляна кислота, сірчана кислота, поверхневий натяг, крайовий кут змочування.

SUMMARY

The work investigates the effect of aqueous aniline solutions acidified with hydrochloric and sulfuric acids on the wettability of GL-2 and MPG-7 grade graphite.

The research findings show that the wettability of graphite depends on both the type of its surface (unmodified or modified) and the composition of the aqueous aniline solutions. The obtained data can be used for the development of new materials with tailored surface properties, which have the potential for widespread industrial applications.

Keywords: graphite, modified surface, unmodified surface, wettability, aniline solutions, hydrochloric acid, sulfuric acid, surface tension, contact angle.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень	5
Вступ	6
1. Літературний огляд.....	7
1.1 Діазосоли та їх застосування для модифікації.....	7
1.2 Явище змочування і крайовий кут	8
1.3 Зв'язок роботи когезії і адгезії з крайовим кутом змочування	8
1.4 Графіт: Гл-2 та МПГ-7.....	10
1.5 Поліанілін.....	12
1.5.1 Методи синтезу ПАН	13
1.6 Провідні матеріали на основі поліаніліну та графіту: перспективи розробки та застосування.....	15
1.7 Обговорення літературних даних.....	16
1.8 Обґрунтування теми дослідження.....	17
2. Методика експерименту	18
2.1 Характеристика вихідних речовин	18
2.2 Пікнометричне визначення густини досліджуваної рідини	18
2.3 Визначення поверхневого натягу розчину	19
2.4 Визначення крайового кута змочування.....	20
2.5 Синтез діазосолей.....	20
2.6 Хімічна модифікація графітової поверхні	21
2.7 Електрохімічна модифікація графітової поверхні	22
3. Результати експерименту	23
4. Обговорення результатів експерименту	45
Висновки	46
Перелік посилань	47
Додаток А	51

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Ан – анілін;

ПАн – поліанілін;

θ - кут змочування;

h- висота краплі;

d- ширина краплі;

W_a - робота адгезії;

W_c - робота когезії;

ЕПП – електропровідні полімери;

ГС – гальваностатичний метод;

ПС – потенціостатичний метод;

НПВА – нормальний пульсуючий вольтамперометричний метод;

DAS – діазосоли;

ФДТФБ – фенілдіазоній тетрафторборат.

ВСТУП

Графіт є одним з найбільш універсальних вуглецевих матеріалів, який має добрі властивості, такі як висока електрична провідність, здатність до інтеркаляції та здатність утворювати різноманітні модифікації. Завдяки цим характеристикам графіт активно використовується в багатьох галузях, таких як електроніка, енергетика, каталіз, а також у виготовленні гібридних електропровідних композитів. [1-3]

Особливий інтерес викликають композити на основі графіту та поліаніліну, які демонструють високу ефективність у створенні високоемних конденсаторів, сенсорів та електродних матеріалів. [4]

Одним із важливих напрямків модифікації графітової поверхні є змочування її різними водними розчинами, зокрема солями аніліну, що дозволяє покращити властивості графітових матеріалів. Змочуваність є важливим чинником, який впливає на електричні, механічні та термічні характеристики графіту, зокрема на його провідність і адгезійні властивості. Взаємодія графітової поверхні з солями аніліну може значно змінити ці характеристики, що відкриває нові можливості для використання графіту в різних промислових і технологічних процесах. [5]

Модифікація поверхні вуглецевих матеріалів, зокрема шляхом відновлення солей бензендіазонію, дозволяє покращити властивості їх композитів з електропровідними полімерами. [6]

Актуальність дослідження зумовлена необхідністю розробки нових матеріалів із заданими фізико-хімічними властивостями, зокрема для використання в електронних пристроях та сенсорах. Модифікація поверхні графіту може значно поліпшити його експлуатаційні характеристики, зокрема провідність, механічну міцність та термічну стабільність.

Метою даного дослідження є вивчення впливу змочуваності графітових поверхонь розчинами солей аніліну на їх фізико-хімічні властивості, що дозволить створити нові високоефективні композити з покращеними характеристиками для різних застосувань.

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Діазосоли та їх застосування для модифікації

Діазосоли (DAS) є унікальними хімічними реагентами, що характеризуються наявністю діазогрупи ($-N\equiv N^+$), яка забезпечує їх високу реакційну здатність. Вперше відкриті П. Гріссом у 1858 році ці сполуки знайшли широке застосування як у синтезі азобарвників, так і в сучасній хімічній поверхні.

Діазосоли складаються із ароматичних амінів у присутності нітруючих агентів, таких як $NaNO_2$, у кислотному середовищі. Залежно від умов реакції, вони можуть бути ізольовані як стабільні кристали (наприклад, тетрафторборати) або використовувати метод *in situ* для подальших реакцій. Їх структура дозволяє легко вносити різноманітні функціональні замісники, які змінюють реакційну здатність і властивості. [36]

DAS активно використовують для модифікації поверхонь різних матеріалів, включаючи метали, графіт та інші вуглецеві матеріали. Цей процес відбувається через електрохімічну чи хімічну модифікації, під час якої слабкі арильні радикали зв'язуються з поверхнею. Наприклад, фенілдіазоній тетрафторборат (ФДТФБ) широко використовується для створення стабільних функціональних шарів на мідних та графітових поверхнях. [37]

Основний механізм реакції діазосолей – це утворення арильного радикала через виділення азоту. В органічних розчинниках, таких як ацетонітрил, ці радикали можуть реагувати як з поверхнею, так і з іншими молекулами, утворюючи полімерні або азосполуки.

Модифіковані діазосолями поверхні мають високий потенціал у біосенсорах стабільність отриманих шарів та їх хімічну функціональність. Вони також застосовуються для покращення адгезії полімерів, створення електропровідних шарів та каталізу.

1.2 Явище змочування і крайовий кут

Поверхнєве явище, що виникає при взаємодії рідини з іншим конденсованим тілом в умовах контакту трьох фаз, включаючи газову фазу, відоме як змочування. Суть явища полягає в тому, що краплина рідини, розміщена на поверхні твердого тіла, починає розтікатися. Умови змочування поверхні твердого тіла рідиною, які визначаються взаємодією різних фаз, відіграють важливу роль у процесах проникнення рідини в капілярні системи, такі як різні пористі тіла, ґрунти та землі. [7]

В сучасному дослідженні це явище стає центром уваги у галузі нанотехнологій та наукових досліджень у сфері наноматеріалів, оскільки за останні два десятиліття з'явилося багато нових наноматеріалів. [8]

Тверді поверхні можна класифікувати як гідрофобні (олеофільні) або гідрофільні (олеофобні). Гідрофобні поверхні змочуються краще рідинами з меншою діелектричною проникливістю. Умови розтікання або нерозтікання краплі, можуть бути визначені з використанням вільної енергії на межах фаз, виражених через когезію і адгезію.

Крайовий кут, який є кутом між дотичною до поверхні змочуючої рідини та поверхнею твердого тіла, позначається грецькою літерою тета (θ). Проте для представлення результатів вимірювань зазвичай використовується не сам кут, а його косинус ($\cos \theta$). [9]

1.3 Зв'язок роботи когезії і адгезії з крайовим кутом змочування

Адгезія визначається як енергія, необхідна для розділення двох різних фаз з поверхнею контакту 1 см^2 , тоді як *когезія* визначається як енергія, необхідна для розділення однофазної системи, наприклад, стовпчика рідини з поперечним перерізом в 1 см^2 , на два стовпчика. [10]

Робота адгезії, як встановив Дюпре, виражається наступним чином:

$$W_a = \sigma_{T-G} + \sigma_{P-G} - \sigma_{T-P}, (1)$$

де Т, Р і Г відповідно тверде тіло, рідина, газ.

Використовуючи рівняння Дюпре для конкретної рідини, доданок σ_{T-P} із рівняння (1) зникає, і можна записати рівняння для роботи когезії так:

$$W_c = 2 \sigma_{P-G} \quad (2)$$

Для визначення рівноважної роботи адгезії рідини застосовується рівняння Дюпре–Юнга, завдяки, якому можна обчислити роботу адгезії W_a за визначеним крайовим кутом змочування θ :

$$W_a / W_c = (1 + \cos \theta) / 2 \quad (3)$$

$$\cos \theta = (2W_a - W_c) / W_c \quad (4) \quad [11]$$

Із рівняння 4 можна зробити висновок, що змочуваність можна змінювати декількома способами:

- a. модифікація поверхні, що полягає в зміні роботи адгезії шляхом нанесення олеофільних або олеофобних речовин на тверду поверхню;
- b. зміна роботи когезії рідини, наприклад, шляхом зменшення поверхневого натягу за допомогою додавання поверхнево-активних речовин або підвищенням температури. [12]

Адгезія визначає взаємодію між двома фазами, тоді як змочування включає поведінку рідини на твердій поверхні в присутності третьої фази — газу. В залежності від значення кута змочування $\cos \theta$ можна спостерігати різні випадки:

- 1) Поверхня змочена, а робота адгезії дорівнює роботі когезії ($W_a = W_c$) при $\cos \theta > 0$, $\theta < 90^\circ$ (рис.1.2, а);
- 2) Поверхня частково змочується, а $W_a = 0.5 W_c$, тобто робота адгезії вдвічі менша за роботу когезії при $\cos \theta = 0$, $\theta = 90^\circ$ (рис 1.2, б);
- 3) Поверхня не змочена або «погано змочена», $W_a = 0$ при $\cos \theta < 0$, $\theta > 90^\circ$ (рис.1.2, в). [13]

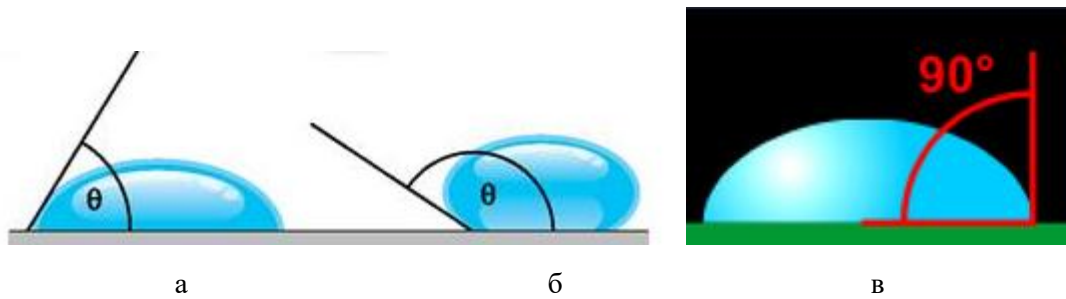


Рисунок 1.2 - Змочування твердої поверхні рідиною
 а – $\theta < 90^\circ$; б – $\theta > 90^\circ$; в – $\theta = 90^\circ$;

1.4 Графіт: Гл-2 та МПГ-7

Графіт є мінералом, який відноситься до класу природних елементів і є однією з модифікацій вуглецю. Його структура шарувата, складаючись з майже плоских шарів атомів вуглецю у формі шестикутників. Графіт відомий своєю великою поширеністю у гірських породах, де його вміст може варіюватися від 2% до 50%, а також у вугіллі, де він становить від 60% до 84%. [14-15]

У графіті кожен атом вуглецю має чотири зв'язки. Три з них є σ -зв'язками, утвореними за рахунок перекривання sp^2 -орбіталей атомів вуглецю, які розташовані в одній площині під кутом 120° . Четвертий зв'язок, π -зв'язок, утворюється за рахунок перекривання пелюсток p -орбіталей, які знаходяться вище і нижче площини, де розташовані атоми вуглецю. [16]

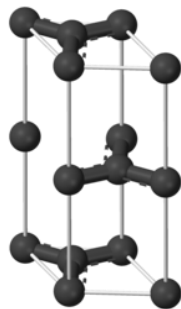


Рисунок 1.3.1 - Елементарна комірка графіту

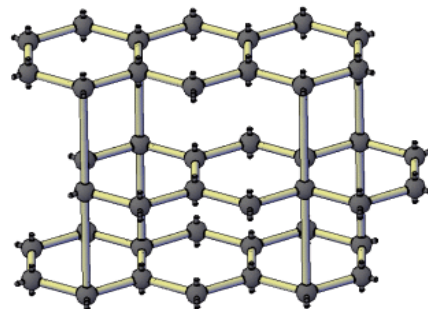


Рисунок 1.3.2 - Кристалічна гратка графіту

Графіт МПГ-7

Графіт МПГ-7 відноситься до класу конструкційних високощільних дрібнозернистих графітів, які призначені для експлуатації в умовах високих температур і агресивних середовищ. Виробляється за допомогою холодного пресування. Завдяки високій щільності ($>1,8 \text{ г/см}^3$), цей матеріал є одним з

найщільніших штучних графітів. Низька відкрита пористість (<10-12%) робить його неперевершеним в процесі проектування та виготовлення виробів.

Високі механічні властивості дозволяють виготовляти сильно навантажені конструкції, при цьому зменшуючи масу аналогічних виробів. Малий розмір зерна (не більше 25 мкм) сприяє виготовленню виробів з тонкими ребрами, виступами і складними тонкостінними деталями. [17]

Графіт МПГ-7 — цей вид графіту отримують шляхом графітизації нафтового коксу при температурі до 3000 °С. Завдяки високій температурі виробництва, графіт МПГ-7 має високу механічну міцність, що досягається через дрібнозернисту структуру. Він широко використовується в технічному обладнанні для виготовлення тиглів, прес-форм, екранів для високотемпературних печей, а також у процесах, що вимагають застосування матеріалів, здатних витримувати високі температури та механічні навантаження, таких як електроерозія і гаряче пресування. [18]



Рисунок 1.3.3 - Графіт марки МПГ-7

Графіт ГЛ-2

Графіт ГЛ-2 є матеріалом з високою дифузією. Це означає, що він здатний до перенесення речовин через свою структуру. Має високу електричну провідність вздовж площин, що утворюють його структуру. Це робить його відмінним провідником електронів. ГЛ-2 має високу механічну міцність вздовж площин, однак у поперечному напрямку він є крихким і легко розламується. Досить висока масова частка зольності, яка дорівнює 18%, а також наявність оксиду алюмінію, який добре змочується водою. [19]



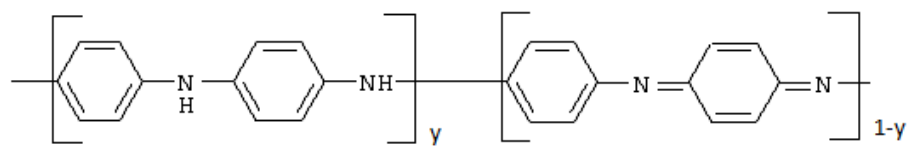
Рис. 1.3.4 - Графіт марки ГЛ-2

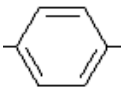
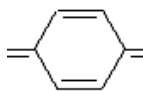
1.5 Поліанілін

Електропровідні полімери (ЕПП) – органічні метали, до яких належить поліанілін (ПАН). ЕПП використовують в різних сферах, зокрема в антикорозійних покриттях [20], біосенсорах, конденсаторах. [21]

Поліанілін відомий своєю простотою і різноманітністю методів синтезу, високою електропровідністю, низькою собівартістю, стійкістю при різних умовах. [22]

Поліанілін – полімер, що складається з окиснених та відновлених фрагментів. Структура ПАН виглядає наступним чином:



де  - бензоїдний цикл, а  - хіноїдний цикл в макромолекулі.

Залежно від умов синтезу ПАН має різні стани (форми): від повністю окисленого перніграніліну ($y = 0$), наполовину окисленого емеральдину ($y = 0,5$) до повністю відновленого лейкоемеральдину ($y = 1$). Пернігранілін і емеральдин утворюють солі. [23]

Поліанілін існує в кількох окисних станах, які визначають його властивості, зокрема колір, електропровідність та стабільність.

Основні форми поліаніліну — це пернігранілін, емеральдин та лейкоемеральдин. Кожна з цих форм має важливе значення в різних сферах застосування матеріалу.

Пернігранілін — це найбільш окислена форма, яка характеризується високим ступенем окиснення. Вона менш стабільна в умовах навколишнього середовища порівняно з іншими формами, такими як емеральдин. У деяких застосуваннях пернігранілін може виявляти редокс-активність в електрохімічних умовах. [24] Лейкоемеральдин — це безбарвна форма поліаніліну, повністю відновлена, яка не проводить електричний струм за звичайних умов. Однак вона може бути окислена до емеральдину, що є найбільш стабільною і електропровідною формою поліаніліну.

Емеральдинові солі є найбільш стабільними за кімнатної температури і володіють хорошою електричною провідністю, що робить їх дуже корисними для використання в таких застосуваннях, як сенсори і електрохімічні пристрої. [25-26]

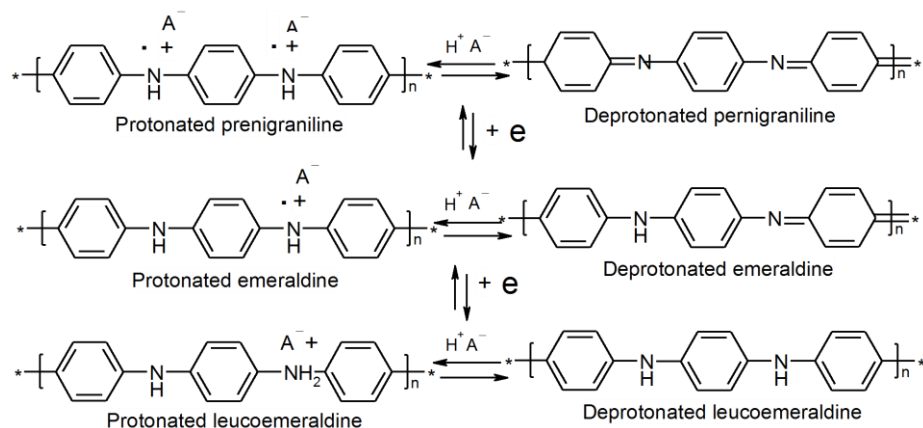


Схема 1.4.1 - Форми ПАН

1.5.1 Методи синтезу ПАН

Основні методи синтезу поліаніліну (ПАН) включають хімічне та електрохімічне окиснення аніліну (Ан). Електрохімічне осадження поліаніліну проводиться за трьома основними методами: гальваностатичний (ГС), потенціостатичний (ПС) та нормальний пульсуючий вольтамперометричний (НПВА). Хімічний синтез поділяється на три групи залежно від розміру

частинок: перша - наночастинки ПАН розміром $10^{-9} - 10^{-8}$ м, друга - частинки розміром $10^{-8} - 10^{-7}$ м, третя - дисперсні частинки ПАН розміром більше 10^{-7} м.

Хімічний синтез

Окиснення аніліну здійснюється в органічних розчинах (ацетонітрил, мурашина, оцтова, яблучна кислоти), мінеральних кислотах (HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4) та водно-органічних розчинах (вода-ацетон, гексан-вода). Полімеризація аніліну проводиться в розчині, емульсії та суспензії. Емульсійна полімеризація здійснюється в гетерофазних системах вода-олеофаза, а суспензійна - в органічних середовищах або воді, утворюючи нерозчинні колоїдно стабільні дисперсії.

Метод хімічного окислення є одним із найпростіших методів синтезу поліаніліну; у цьому методі мономерний попередник відповідного полімеру змішують з окислювачем у присутності відповідної кислоти в умовах навколишнього середовища (схема 1.4.2).

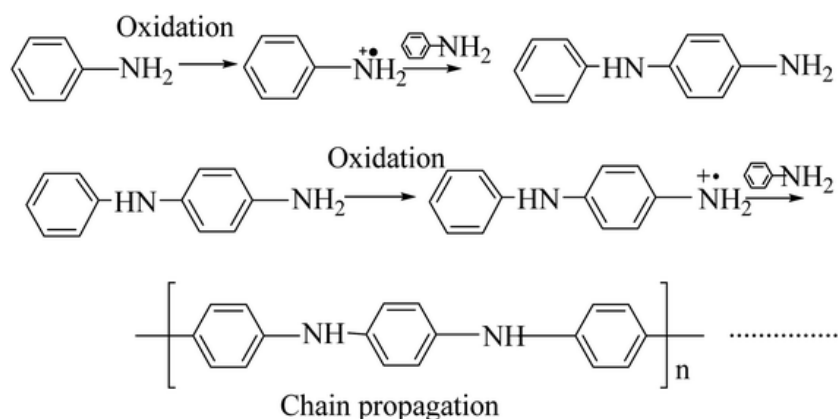


Схема 1.4.2 – метод хімічного окислення

Зміна кольору реакційного середовища на зелений свідчить про утворення поліаніліну.

Приготування композиту також відбувається за тим же методом. Як правило, використовуються такі окислювачі, як персульфат амонію, пероксидисульфат амонію, нітрат церію, сульфат церію, біхромат калію тощо. Залежно від рН допantu кислоти, провідність ефективно модулює фізичні параметри. Полімер і композит мають хорошу електропровідність, коли рН становить від 1 до 3. [27]

Електрохімічна полімеризація

Електрохімічний синтез поліаніліну здійснюється переважно потенціостатичним методом. Потенціал підтримується в межах 0,7-1,2 В (відносно насиченого каломельного електрода), або змінюється циклічно від -0,2 до 0,7-1,2 В (відносно насиченого каломельного електрода). Цей метод дозволяє синтезувати поліанілін з різними властивостями і морфологією.

Композитні матеріали на основі електрохімічно синтезованого ПАН використовуються в органічних польових транзисторах і акумуляторних батареях. [28]

Міжфазна полімеризація також використовується для синтезу поліаніліну, в якому аніліновий мономер розчиняється в органічному розчиннику, такому як толуол, розчині окислювача та водному розчині, що містить кислоту. Полімеризація відбувається в інтерфазі цих двох незмішуваних рідин, коли до розчину мономера додається розчин окислювача. Для синтезу поліаніліну також застосовують мікроемульсійну техніку, де полімеризація також відбувається на межі розділу між двома рідинами, що не змішуються, але різниця полягає у використанні поверхнево-активних речовин. [27]

1.6 Провідні матеріали на основі поліаніліну та графіту: перспективи розробки та застосування

Комбіновані матеріали з поліаніліну та графіту створюють платформу для провідних матеріалів, які використовуються у широкому спектрі високотехнологічних застосувань. Такий підхід дозволяє оптимізувати властивості кожного компонента, що відкриває нові можливості у сферах енергетики, сенсорики.

Основні властивості та синтез

Поліанілін є одним із найбільш перспективних провідних полімерів через його високу електропровідність, хімічну стабільність і доступність. Додавання графіту або його похідних, таких як графен, дозволяє підвищити механічну міцність, забезпечити додаткову гнучкість та збільшити електропровідність композитів. Наприклад, сучасні методи синтезу включають механохімічні

підходи та використання водних розчинів для інтеграції поліаніліну з графітом. [29]

Напрямок застосування

Енергетичні пристрої: Поліанілін-графітові композити широко застосовуються у суперконденсаторах, де вони забезпечують високу питому ємність та гнучкість. Дослідження підтверджують, що додавання графіту дозволяє подолати обмеження, пов'язані зі стабільністю поліаніліну у циклічному використанні. [27]

Сенсорні пристрої: Композити ефективно використовуються для створення чутливих сенсорів до газів (наприклад, аміаку) та аналітів у рідинах завдяки їхній високій провідності та чутливості.

Датчики деформації з графену/поліаніліну епоксидованого натурального каучуку можна використовувати для моніторингу руху людини. [30]

Електромагнітний захист: Матеріали застосовують у покриттях для захисту електроніки від електромагнітного випромінювання.

Антикорозійні покриття: Їх використовують у захисних матеріалах, що знижують ризик корозії металевих конструкцій.

1.7 Обговорення літературних даних

Огляд літератури демонструє прогрес у створенні та дослідженні провідних матеріалів на основі поліаніліну і графіту. Провідність цих матеріалів, їх хімічна стабільність та можливості модифікації поверхні відкривають нові горизонти в таких галузях, як енергетика, сенсорика та електрохімічні пристрої.

Основним недоліком поліаніліну є його нестабільність у циклічних режимах використання та обмежена механічна міцність. Інтеграція графіту як стабільного носія дозволяє суттєво покращити ці характеристики.

Критичним аспектом залишається вибір технології синтезу. Деякі методи, наприклад, міжфазна полімеризація, демонструють низьку продуктивність і потребують оптимізації. Натомість механохімічні підходи мають переваги в енергоефективності, однак вимагають контролю над структурою отриманого композиту.

1.8 Обґрунтування теми дослідження

Розробка провідних матеріалів на основі поліаніліну та графіту має високий потенціал для індустріального використання завдяки їхнім унікальним електрохімічним властивостям. Вибір графіту марок ГЛ-2 та МПГ-7 для дослідження обґрунтовано їх фізико-хімічними характеристиками. Графіт МПГ-7, завдяки високій щільності та термічній стабільності, є ідеальним матеріалом для створення довговічних електродів.

Це дослідження спрямоване на аналіз впливу змочуваності водними розчинами аніліну на фізико-хімічні властивості провідних матеріалів. Отримані результати можуть стати основою для розробки нових функціональних матеріалів, які використовуватимуться у суперконденсаторах, антикорозійних покриттях та сенсорах.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Характеристика вихідних речовин

Анілін – це органічна сполука, що належить до класу ароматичних амінів. Його хімічна формула – $C_6H_5NH_2$. Анілін є безбарвною або слабо-жовтою рідиною з характерним запахом. Це важливий хімічний продукт, який використовується переважно у виробництві барвників, поліуретанів, фармацевтичних препаратів і вибухових речовин.

Графіт – марки ГЛ-2 і МПГ-7.

Соляна кислота (HCl) – це водний розчин хлороводню. Є сильною кислотою, яка використовується в промисловості, хімії та побуті. Фізичний стан: безбарвна або злегка жовтувата рідина з різким запахом.

Сірчана кислота (H₂SO₄) – сильна двоосновна кислота, яка є однією з основних хімічних речовин у промисловості. Фізичний стан: в'язка безбарвна рідина без запаху.

2.2 Пікнометричне визначення густини досліджуваної рідини

Пікнометричний метод полягає у визначенні об'єму рідини, що витісняється при зануренні зразка. Для цього застосовують пікнометри. [31]

Порядок виконання роботи:

1. Пікнометр промити хромовою сумішшю, дистильованою водою, спиртом.
2. Висушити у сушильній шафі при температурі 100 °С, охолодити і зважувати до постійною маси.
3. Наповнити пікнометр дистильованою водою, закрити корком. Витримати 10-15 хв. в термостаті при 20 °С.
4. Пікнометр вийняти з термостата, насухо витерти і через декілька хвилин зважити.
5. Аналогічно проводять зважування пікнометра з досліджуваною речовиною.
6. Всі зважування проводимо тричі. [32]

Розраховують густину досліджуваної рідини d_2 за рівнянням:

$$d_2 = d_1 \frac{g_2 - g_0}{g_1 - g_0},$$

де g_0 – маса порожнього пікнометра; g_1 – маса пікнометра з водою; g_2 – маса пікнометра з досліджуваною рідиною (розчином); d_1 – густина води при температурі 20°C.

2.3 Визначення поверхневого натягу розчину

Визначаємо поверхневий натяг сталагмометричним методом.

Порядок виконання роботи:

1. Готують розчини аніліну в соляній та сірчаній кислотах різних концентрацій.
2. У штативі закріпити сталагмометр у вертикальному положенні та наповнити його досліджуваним розчином за допомогою гумової груші так, щоб він зупинився вище верхнього меніска. Коли рідина дійде до верхнього меніска, починають рахувати краплі. Підрахунок ведуть до тих пір, поки рідина не дійде до нижнього меніска. Провести 5 паралельних вимірювань для більшої точності.
3. Висушити сталагмометр як у пункті 2.2 (пікнометричне визначення густини досліджуваної рідини), визначити кількість крапель під час витікання стандартної рідини (дистильованої води).
4. Визначати середнє значення N_1 і N_2 – кількість крапель під час витікання стандартної рідини (дистильованої води) і досліджуваної рідини, відповідно.
5. Обчислюють поверхневий натяг за формулою:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{d_1 N_2}{d_2 N_1},$$

де σ_1 та σ_2 – поверхневі натяги стандарту та досліджуваної речовини, відповідно, d_1 – густина стандарту (води), d_2 – густина досліджуваної рідини, N_1 – кількість крапель стандартної рідини (води), N_2 – кількість крапель досліджуваної рідини.

[33]

2.4 Визначення крайового кута змочування

Визначала крайовий кут змочування твердої поверхні графіту розчинами аніліну в соляній та сірчаній кислотах різної концентрації. Використовувала метод лежачої краплі при 20 °С

Порядок виконання роботи:

1. Готують розчини об'ємом 25 мл при відповідних концентраціях соляної кислоти (0,5 н, 1 н, 2 н, 3 н) та концентраціях аніліну (0,05 н, 0,1 н, 0,3 н, 0,5 н, 1 н, 2 н), водою доводимо до мітки.
2. Готують розчини об'ємом 25 мл при відповідних концентраціях сірчаної кислоти (0,5 н, 1 н, 2 н, 3 н) та концентраціях аніліну (0,05 н, 0,1 н, 0,3 н, 0,5 н), водою доводимо до мітки.
3. Взяти вирізану пластинку графіту, який попередньо шліфують і додатково очищають фільтрувальним папером.
4. Встановити зразок графіту на координатному столі приладу.
5. Увімкнути джерело світла.
6. Краплю об'ємом 10 мкл поміщаючи на різні ділянки поверхні графіту. Проводять 5 паралельних вимірювань. Результати паралельних вимірів усереднюють.
7. Форму краплі фотографують. Висоту та ширину краплі визначають безпосередньо за фотознімком.
8. За формулою обчислюють значення крайового кута змочування:

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}, \text{ де } d - \text{ширина краплі, } h - \text{висота краплі.}$$

2.5 Синтез діазосолей

В стакані ємністю 200 мл змішували 9,2 мл (0,25 моль) аніліну, 40 мл 14-ти % соляної кислоти та 6 мл води. Розчин охолоджували від 0 °С до -5 °С і при перемішуванні додавали розчинений 5,8 г натрій нітриту у 16 мл води. Температура під час діазотування не повинна перевищувати 5 °С. Кінець реакції діазотування визначали за допомогою універсального папірця. Розчин діазосоли повинен бути прозорим. Надлишок соляної кислоти нейтралізували до рН -5-6,

додаючи до одержаного розчину невеликі порції порошкоподібного натрій карбонату. В стакан додавали 16 мл HBF_4 поки не випаде осад білого кольору. Розчин відфільтровували на лійці Бюхнера. Промивали сіль етиловим спиртом. Діазосіль сушили на фільтрі 5 хв, переносили її в баночку, герметично закривали та ставили у морозильну камеру [34].

Реакцію діазотування первинних ароматичних амінів проводять при низьких температурах (від 0 до $-5\text{ }^\circ\text{C}$) в присутності надлишку сильної кислоти. Це пов'язано з тим, що діазосполуки нестійкі при високих температурах й легко розкладаються з виділенням азоту й утворенням оксипохідних (фенол та ін.). При недостатчі в реакційному середовищі кислоти збільшується концентрація вільного аміну, який вступає в реакцію з сіллю діазонію з утворенням діазоаміносполуки (осаду). Надлишок сильної кислоти підвищує стійкість діазосполук [35]



Рисунок 2.5 – Синтезований бензендіазоній тетрафторборат

2.6 Хімічна модифікація графітової поверхні

Було приготовлено розчин діазосолі з концентрацією 0,1 М та розчин гіпофосфіту натрію такої ж концентрації. В чашку Петрі були поміщені попередньо відшліфовані та очищені зразки графіту, після чого вони були поміщені в реакційну суміш: спочатку наливали розчин діазосолі, а потім додавали розчин гіпофосфіту натрію. В розчині відбувалася реакція відновлення діазосолі з утворенням вільних радикалів, які можуть вступати в взаємодію з графітовою поверхнею. Після завершення реакції досліджуваний зразок був багаторазово промитий етиловим спиртом і етилацетатом для видалення

продуктів побічних реакцій. Аналогічним чином графіт модифікували у водно-ацетонітрильному розчині за об'ємного співвідношення вода:ацетонітрил рівного 1:1.



Рисунок 2.6 - Модифікація графітової поверхні шляхом занурення у водний розчин, в якому відбувалось відновлення діазонієвої солі гіпофосфітом натрію

2.7 Електрохімічна модифікація графітової поверхні

Порядок виконання роботи:

1. Приготувала 0.1 М розчин : літій перхлорат масою 0,532 г розчинили в ацетонітрилі в колбі місткістю 50 мл і додали діазосіль масою ≈ 1 г.
2. Зібрала 3-х електродну комірку, як робочий електрод використала графітову пластинку, допоміжний електрод – платинова дротина, електрод порівняння – насичений хлорсрібний (Ag/AgCl) і залила готовий розчин.
3. Модифікацію графітової поверхні здійснювали у потенціостатичному режимі при сталому значенні потенціалу -0,2 В. Тривалість процесу становила 5 хвилин.
4. Після модифікації графітові пластини багатократно промивала етилацетатом та спиртом, щоб позбутися продуктів можливих побічних реакцій на поверхні.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Згідно методики описаної в підрозділі 2.4 визначила крайовий кут змочування твердої поверхні графітів ГЛ-2 та МПГ-7. Для початку робила виміри з водою, по п'ять крапель наносила на графіт, а пізніше аналогічно робила і з розчинами сірчаної кислоти та аніліну, також з розчинами соляної кислоти та аніліну з різними концентраціями.



Рисунок 3.1 - Визначення крайового кута змочування на графіті марки МПГ-7

На основі експериментальних результатів було розраховано крайовий кут змочування за допомогою висоти та ширини краплі на поверхні графітів, густину та поверхневі натяги рідин. Було знайдено середнє значення крайового кута змочування, та за допомогою наведених вище формул визначила роботу адгезії та когезії.

Всі результати представлені в таблицях 10-38.

Дані в таблицях подані усереднені для п'яти паралельних вимірювань.

Вимірювання поверхневого натягу розчинів, проводила сталагмометричним методом згідно методики описаної в підрозділі 2.3. Густина досліджуваних розчинів визначала пікнометрично згідно методики описаної в підрозділі 2.2. Кількість паралельних дослідів для кожного розчину була рівна п'яти, які згодом усереднювала (табл. 1-9).

Таблиця 1 - Результати визначення густини та поверхневого натягу для води

<i>№ р-ну</i>	<i>Середнє число крапель</i>	<i>Густина d, г/см³</i>	<i>Поверхневий натяг σ, мН/м</i>
1	39	0,998	73,0

Таблиця 2 - Результати визначення густини та поверхневого натягу розчинів аніліну в 3 н H_2SO_4

№ р-ну	Концентрація аніліну, н	Середнє число крапель	Густина d, г/см ³	Середнє значення поверхневого натягу σ , мН/м
1	0,5	45	1,069	68,0
2	0,3	44	1,073	69,2
3	0,1	43	1,085	71,9
4	0,05	43	1,076	70,9
5	0	44	1,090	70,2

Таблиця 3 - Результати визначення густини та поверхневого натягу розчинів аніліну в 2 н H_2SO_4

№ р-ну	Концентрація аніліну, н	Середнє число крапель	Густина d, г/см ³	Середнє значення поверхневого натягу σ , мН/м
1	0,5	44	1,054	68,2
2	0,3	43	1,058	70,1
3	0,1	42	1,051	71,6
4	0,05	42	1,046	70,6
5	0	43	1,064	70,2

Таблиця 4 - Результати визначення густини та поверхневого натягу розчинів аніліну в 1н H_2SO_4

№ р-ну	Концентрація аніліну, н	Середнє число крапель	Густина d, г/см ³	Середнє значення поверхневого натягу σ , мН/м
1	0,5	42	1,012	68,8
2	0,3	42	1,019	69,1
3	0,1	42	1,021	69,6
4	0,05	41	1,018	70,4
5	0	41	1,034	71,9

Таблиця 5 - Результати визначення густини та поверхневого натягу розчинів аніліну в 0,5 н H_2SO_4

№ р-ну	Концентрація аніліну, н	Середнє число крапель	Густина d , г/см ³	Середнє значення поверхневого натягу σ , мН/м
1	0,5	41	1,017	70,3
2	0,3	39	1,008	72,9
3	0,1	40	1,004	71,5
4	0,05	40	1,006	71,3
5	0	40	1,027	72,8

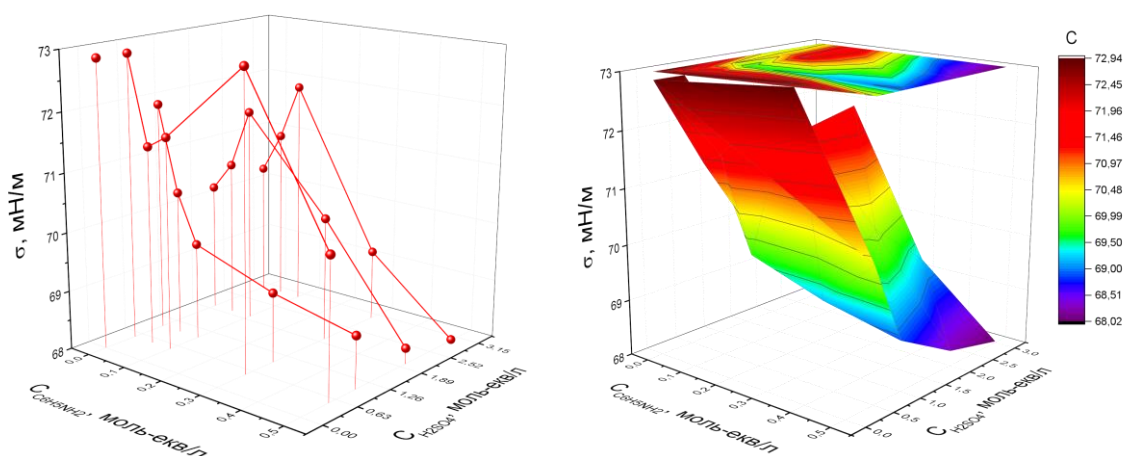


Рисунок 3.2 - Залежність поверхневого натягу розчину від концентрацій аніліну та сульфатної кислоти у воді.

Таблиця 6 - Результати визначення густини та поверхневого натягу розчинів аніліну в 3 н HCl

№ р-ну	Концентрація аніліну, н	Середнє число крапель	Густина d , г/см ³	Середнє значення поверхневого натягу σ , мН/м
1	2	53	1,040	55,6
2	1	50	1,032	58,1
3	0,5	43	1,033	68,1
4	0,3	43	1,036	67,7
5	0,1	43	1,027	67,7
6	0,05	42	1,039	70,1
7	0	43	1,043	68,8

Таблиця 7 - Результати визначення густини та поверхневого натягу розчинів аніліну в 2 н НСІ

№ р-ну	Концентрація аніліну, н	Середнє число крапель	Густина d, г/см ³	Середнє значення поверхневого натягу σ , мН/м
1	2	46	1,023	63,1
2	1	45	1,029	64,8
3	0,5	46	1,018	63,3
4	0,3	45	1,026	64,4
5	0,1	45	1,026	64,7
6	0,05	45	1,025	64,6
7	0	42	1,021	68,9

Таблиця 8 - Результати визначення густини та поверхневого натягу розчинів аніліну в 1н НСІ

№ р-ну	Концентрація аніліну, н	Середнє число крапель	Густина d, г/см ³	Середнє значення поверхневого натягу σ , мН/м
1	1	45	1,012	63,8
2	0,5	42	1,009	68,1
3	0,3	40	1,017	70,2
4	0,1	40	1,024	72,6
5	0,05	39	1,023	74,4
6	0	41	1,011	69,9

Таблиця 9 - Результати визначення густини та поверхневого натягу розчинів аніліну в 0,5 н НСІ

№ р-ну	Концентрація аніліну, н	Середнє число крапель	Густина d, г/см ³	Середнє значення поверхневого натягу σ , мН/м
1	0,5	42	1,005	67,9
2	0,3	42	1,003	67,7
3	0,1	42	1,003	67,4

Продовження таблиці 9

№ р-ну	Концентрація аніліну, н	Середнє число крапель	Густина d, г/см ³	Середнє значення поверхневого натягу σ , мН/м
4	0,05	42	1,010	68,2
5	0	40	1,000	70,9

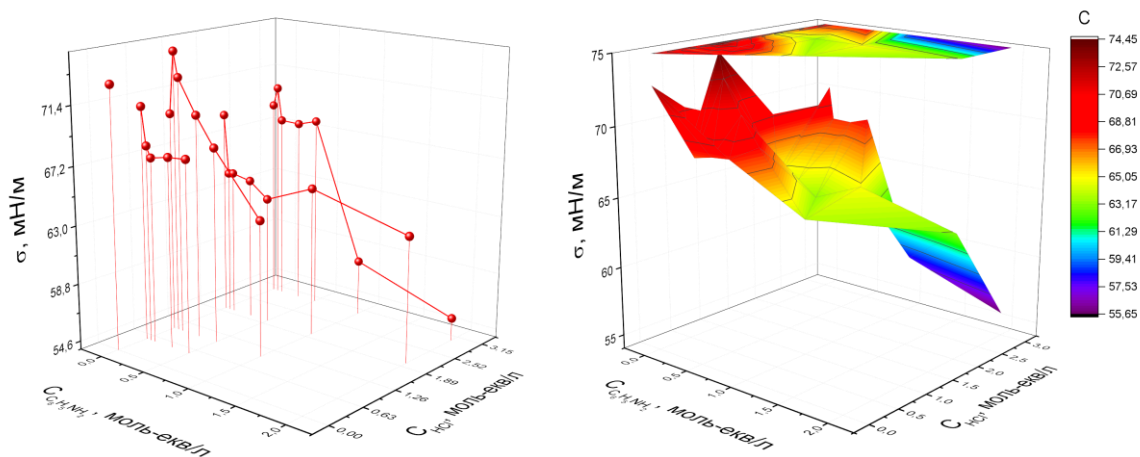


Рисунок 3.3 - Залежність поверхневого натягу розчину від концентрацій аніліну та соляної кислоти у воді.

Поверхневий натяг розчинів є меншим за поверхневий натяг води, це є ознакою того, що солі аніліну виявляють слабкі поверхнево-активні властивості. За низьких концентрацій кислоти та аніліну поверхневий натяг є високим і близьким до поверхневого натягу води, що, власне, і пояснюється низькою концентрацією розчинених речовин та визначальним впливом води. Найнижчі значення поверхневого натягу спостерігаються за високих концентрацій як кислот, так і аніліну.

Краща розчинність хлориду аніліну дозволила дослідити більшу область концентрацій і зафіксувати різке зниження поверхневого натягу за концентрацій аніліну 1,00–2,00 н та концентрації соляної кислоти 3,00 н. Загалом, поверхневі натяги розчинів, що містять соляну кислоту, є нижчими порівняно з розчинами, які містять сірчану кислоту. Це обумовлено наявністю в останніх двозарядних сульфат-іонів, які більшою мірою сприяють підвищенню поверхневого натягу порівняно з однозарядними хлорид-іонами.

**Результати змочування немодифікованої поверхні графіту (ГЛ-2)
розчинами аніліну в H_2SO_4**

Таблиця 10 - Результати досліджень змочування поверхні графіту ГЛ-2 водою

№	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	4,16	14,81	0,52	58,64	0,111	0,146

Таблиця 11 - Результати досліджень змочування поверхні графіту (ГЛ-2) розчинами аніліну в 3 н H_2SO_4

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	0,5	4,62	15,41	0,48	60,72	0,101	0,136
2	0,3	5,12	14,36	0,32	70,96	0,091	0,138
3	0,1	4,91	16,75	0,49	60,46	0,107	0,144
4	0,05	5,30	17,11	0,45	63,39	0,103	0,142
5	0	4,59	14,97	0,45	62,99	0,102	0,141

Таблиця 12 - Результати досліджень змочування поверхні графіту (ГЛ-2) розчинами аніліну в 2 н H_2SO_4

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	0,5	5,55	14,21	0,24	75,97	0,085	0,137
2	0,3	4,09	14,38	0,52	58,76	0,106	0,140
3	0,1	6,29	12,69	0,01	89,45	0,072	0,143
4	0,05	4,82	10,65	0,11	83,84	0,078	0,141
5	0	5,10	14,17	0,14	71,41	0,092	0,140

Таблиця 13 - Результати досліджень змочування поверхні графіту (ГЛ-2) розчинами аніліну в 1 н H_2SO_4

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	0,5	4,12	11,02	0,28	73,61	0,088	0,137
2	0,3	3,43	11,63	0,48	60,84	0,103	0,138
3	0,1	5,38	11,12	0,03	88,20	0,072	0,139
4	0,05	4,37	9,80	0,10	83,88	0,078	0,141
5	0	4,78	12,58	0,26	74,48	0,091	0,144

Таблиця 14 - Результати досліджень змочування поверхні графіту (ГЛ-2) розчинами аніліну в 0,5 н H_2SO_4

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	0,5	2,50	16,59	0,82	32,68	0,128	0,141
2	0,3	4,60	15,97	0,45	59,79	0,106	0,146
3	0,1	4,59	15,43	0,48	61,39	0,105	0,143
4	0,05	3,47	15,43	0,66	48,37	0,119	0,143
5	0	4,27	15,02	0,51	59,18	0,110	0,146

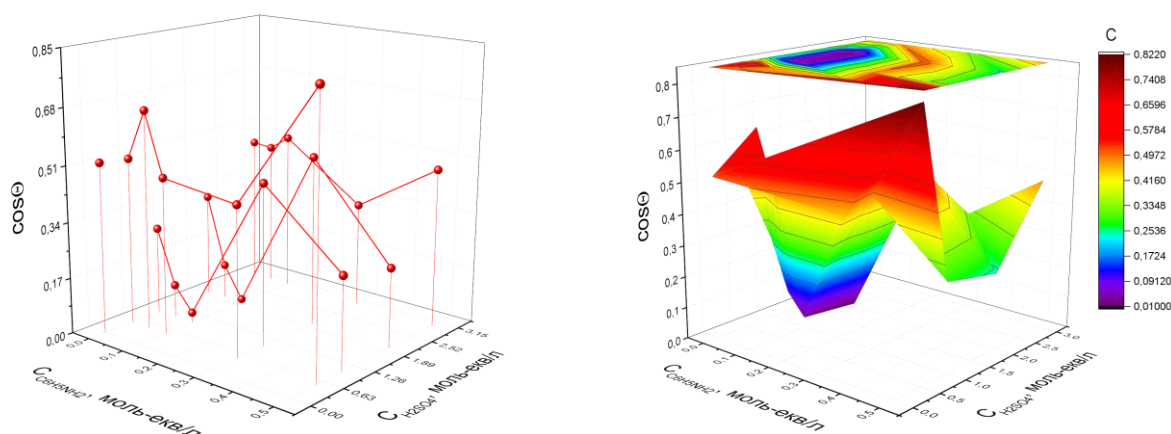


Рисунок 3.4 - Залежність косинуса крайового кута змочування немодифікованої поверхні графіту ГЛ-2 від концентрацій аніліну та сірчаної кислоти у воді.

Результати досліджень змочування поверхні графіту ГЛ-2 розчинами аніліну та сірчаної кислоти (рис. 3.4) свідчать, що найменші значення косинуса

крайового кута змочування спостерігаються за концентрації кислоти в межах від 1,0 до 2,0 н та концентрацій аніліну близько 0,1 н. Найвищі значення i , відповідно, найкраще змочування поверхні спостерігається за найнижчої концентрації кислоти 0,5 н та найвищій концентрації аніліну – 0,5 н, що можна пояснити поверхнево-активними властивостями катіону феніламонію.

Слід відзначити добре змочування поверхні водою та розбавленими розчинами – це може бути зумовлено високою зольністю графіту ГЛ-2 – наявністю в ньому, в першу чергу, великої кількості оксиду алюмінію, який добре змочується водою. Погіршення змочуваності поверхні за високих концентрацій аніліну та сульфатної кислоти можна пояснити наявністю великої кількості феніламонієвих катіонів у розчині та їх адсорбцією не лише на графітовій поверхні, а й на оксиді алюмінію (що сприятиме гідрофобізації поверхні та погіршенню змочування). Загалом, наявність великої кількості домішок у даному зразку графіту призводить до складної залежності кута змочування поверхні від складу розчинів.

Результати змочування немодифікованої поверхні графіту (МПГ-7) розчинами аніліну в H_2SO_4

Таблиця 15 - Результати досліджень змочування поверхні графіту МПГ-7 водою

№	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	4,65	12,98	0,32	71,27	0,096	146

Таблиця 16 - Результати досліджень змочування поверхні графіту (МПГ-7)
розчинами аніліну в 3 н H_2SO_4

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	0,5	3,95	14,09	0,52	58,54	0,103	0,136
2	0,3	3,94	13,63	0,49	60,26	0,103	0,138
3	0,1	3,24	12,13	0,55	56,21	0,112	0,144

Продовження таблиці 16

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
4	0,05	2,99	9,60	0,44	63,90	0,102	0,142
5	0	4,04	11,56	0,34	69,76	0,095	0,141

Таблиця 17 - Результати досліджень змочування поверхні графіту (МПГ-7) розчинами аніліну в 2 н H₂SO₄

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	0,5	3,54	11,70	0,46	62,33	0,100	0,137
2	0,3	3,82	11,70	0,40	66,19	0,098	0,140
3	0,1	3,84	11,98	0,41	65,32	0,101	0,143
4	0,05	4,51	14,49	0,44	63,75	0,102	0,141
5	0	4,20	12,53	0,37	67,65	0,096	0,140

Таблиця 18 - Результати досліджень змочування поверхні графіту (МПГ-7) розчинами аніліну в 1 н H₂SO₄

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	0,5	4,16	13,32	0,43	64,00	0,099	0,137
2	0,3	3,71	12,22	0,46	62,45	0,101	0,138
3	0,1	4,35	12,57	0,35	69,39	0,094	0,139
4	0,05	3,81	11,46	0,38	67,26	0,098	0,141
5	0	4,18	13,77	0,46	62,49	0,105	0,144

Таблиця 19 - Результати досліджень змочування поверхні графіту (МПГ-7) розчинами аніліну в 0,5 н H_2SO_4

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	0,5	4,46	15,01	0,47	61,50	0,104	0,141
2	0,3	4,73	14,63	0,41	65,78	0,103	0,146
3	0,1	4,08	13,90	0,48	60,76	0,106	0,143
4	0,05	4,00	12,01	0,38	67,27	0,099	0,143
5	0	2,94	14,50	0,64	49,96	0,120	0,146

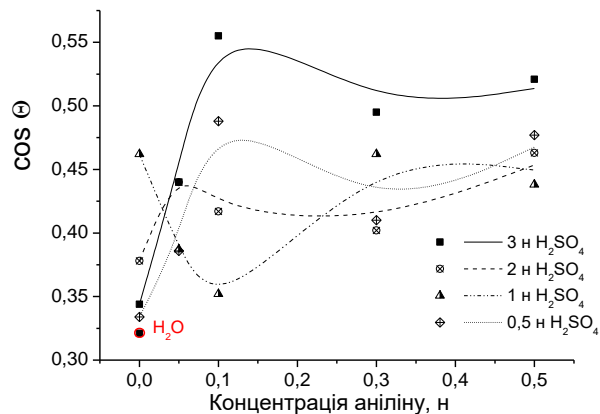


Рисунок 3.5 - Залежність косинуса крайового кута змочування немодифікованої поверхні графіту МПГ-7 від концентрацій аніліну та сірчаної кислоти у воді.

Результати досліджень змочування поверхні графіту МПГ-7 розчинами аніліну та сірчаної кислоти представлено на рис. 3.5. Чистота МПГ-7 набагато вища, тому водою він змочується набагато гірше, про що свідчить дуже низьке значення $\cos \theta$. Найвищі значення і, відповідно, найкраще змочування поверхні спостерігається за концентрації сірчаної кислоти 3,00 н. та концентрацій аніліну 0,20 – 0,50 н. Доволі високими є значення $\cos \theta$ для розчинів з концентрацією кислоти 0,50 н. та концентрацією аніліну 0,50 н, що можна пояснити поверхнево-активними властивостями катіону феніламонію.

**Результати змочування немодифікованої поверхні графіту (МПГ-7)
розчинами аніліну в НСІ**

Таблиця 20 - Результати досліджень змочування поверхні графіту (МПГ-7)
розчинами аніліну в 3 н НСІ

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	2	3,70	13,23	0,52	58,54	0,084	0,111
2	1	3,44	11,82	0,49	60,39	0,087	0,116
3	0,5	2,83	11,38	0,60	52,95	0,109	0,136
4	0,3	3,70	12,83	0,49	60,12	0,101	0,135
5	0,1	3,93	11,82	0,38	67,39	0,094	0,136
6	0,05	3,58	11,64	0,45	63,19	0,102	0,140
7	0	4,62	13,34	0,35	69,36	0,093	0,138

Таблиця 21 - Результати досліджень змочування поверхні графіту (МПГ-7)
розчинами аніліну в 2 н НСІ

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	2	3,96	14,37	0,53	57,77	0,097	0,126
2	1	3,76	14,98	0,59	53,32	0,104	0,130
3	0,5	4,37	14,09	0,44	63,72	0,092	0,127
4	0,3	3,99	12,80	0,44	63,82	0,093	0,19
5	0,1	4,45	12,85	0,35	69,47	0,087	0,129
6	0,05	4,00	12,37	0,41	65,76	0,091	0,129
7	0	4,97	14,03	0,33	70,64	0,092	0,138

Таблиця 22 - Результати досліджень змочування поверхні графіту (МПГ-7) розчинами аніліну в 1 н НСІ

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	1	4,59	16,48	0,52	58,28	0,098	0,128
2	0,5	5,26	15,13	0,34	69,59	0,092	0,136
3	0,3	5,27	14,80	0,32	70,89	0,093	0,140
4	0,1	4,53	13,32	0,36	68,48	0,099	0,145
5	0,05	4,75	13,57	0,34	69,97	0,100	0,149
6	0	4,52	14,17	0,41	65,18	0,099	0,140

Таблиця 23 - Результати досліджень змочування поверхні графіту (МПГ-7) розчинами аніліну в 0,5 н НСІ

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	0,5	5,07	15,36	0,39	66,75	0,095	0,136
2	0,3	4,50	14,86	0,46	62,33	0,099	0,136
3	0,1	4,51	15,28	0,48	61,06	0,100	0,135
4	0,05	4,92	14,23	0,35	69,32	0,092	0,136
5	0	4,69	13,43	0,34	69,83	0,095	0,142

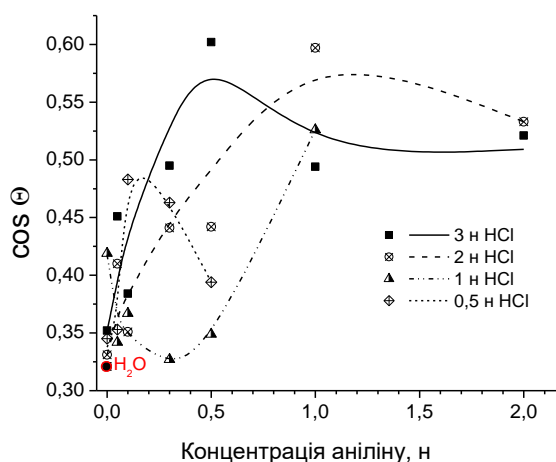


Рисунок 3.6 - Залежність косинуса крайового кута змочування немодифікованої поверхні графіту МПГ-7 від концентрацій аніліну та соляної кислоти у воді.

Результати досліджень змочування поверхні графіту МПГ-7 розчинами аніліну та соляної кислоти зображено на рис. 3.6. Значення косинуса крайових кутів змочування розчинами соляної кислоти та аніліну в середньому є вищими порівняно з розчинами, що містили сірчану кислоту, і різко зростає при збільшенні вмісту аніліну та HCl. Високі значення $\cos \theta$ спостерігаються для області високих концентрацій кислоти та аніліну. Найвищі значення i , відповідно, найкраще змочування поверхні спостерігається в області концентрацій соляної кислоти 2,00–3,00 н. та аніліну 1,00 – 0,50 н.

Результати змочування хімічно модифікованої поверхні графіту МПГ-7 шляхом занурення у водний розчин, в якому відбувалось відновлення діазонієвої солі гіпофосфітом натрію

Таблиця 24 - Результати досліджень змочування хімічно модифікованої поверхні графіту МПГ -7 водою

№	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	4,16	14,81	0,51	58,64	0,111	0,146

Таблиця 25 - Результати досліджень змочування хімічно модифікованої поверхні графіту МПГ-7 розчинами аніліну в 3 н HCl

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	2	4,70	21,71	0,68	46,78	0,093	0,111
2	1	3,98	19,61	0,72	44,23	0,100	0,116
3	0,5	4,14	19,04	0,68	46,97	0,114	0,136
4	0,3	4,22	19,68	0,69	46,43	0,114	0,135
5	0,1	5,39	18,59	0,50	60,25	0,102	0,136
6	0,05	4,66	18,37	0,59	53,76	0,111	0,140
7	0	5,07	17,50	0,50	60,22	0,104	0,138

Таблиця 26 - Результати досліджень змочування хімічно модифікованої поверхні графіту розчинами аніліну в 2 н НСІ

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	2	4,58	20,71	0,67	47,62	0,105	0,126
2	1	4,59	21,44	0,69	46,31	0,110	0,130
3	0,5	4,71	19,63	0,63	51,18	0,104	0,127
4	0,3	4,45	21,32	0,70	45,30	0,110	0,129
5	0,1	5,21	18,80	0,53	58,03	0,099	0,129
6	0,05	5,02	19,19	0,57	55,19	0,101	0,129
7	0	5,53	18,84	0,49	60,90	0,103	0,138

Таблиця 27 - Результати досліджень змочування хімічно модифікованої поверхні графіту розчинами аніліну в 1 н НСІ

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	1	4,57	20,30	0,66	48,49	0,106	0,128
2	0,5	4,53	20,06	0,66	48,63	0,113	0,136
3	0,3	4,63	18,89	0,61	52,19	0,113	0,140
4	0,1	4,42	17,77	0,60	52,85	0,116	0,145
5	0,05	4,48	17,88	0,60	53,23	0,119	0,149
6	0	5,06	16,87	0,47	61,96	0,103	0,140

Таблиця 28 - Результати досліджень змочування хімічно модифікованої поверхні графіту розчинами аніліну в 0,5 н НСІ

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	0,5	5,03	24,09	0,70	45,33	0,116	0,136
2	0,3	5,28	19,59	0,55	56,68	0,105	0,136
3	0,1	4,80	19,81	0,62	51,66	0,109	0,135

Продовжені таблиці 28

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
4	0,05	4,90	19,49	0,60	53,37	0,109	0,136
5	0	6,10	19,97	0,46	62,84	0,104	0,142

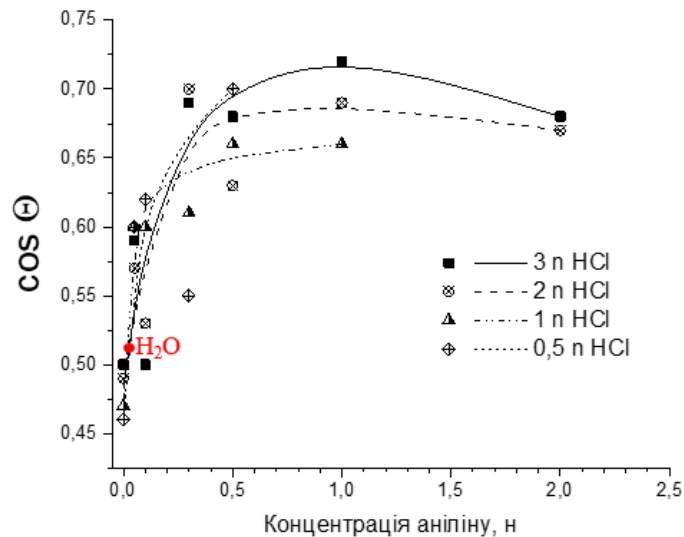


Рисунок 3.7- Залежність косинуса крайового кута змочування від концентрацій аніліну та соляної кислоти у воді для хімічно модифікованої поверхні графіту МПГ-7 модифікованої шляхом занурення у водний розчин, в якому відбувалось відновлення діазонієвої солі гіпофосфітом натрію.

Хімічна модифікація поверхні графіту суттєво покращила її змочування. На рисунку 3.7 представлено залежності $\cos \theta$ від концентрації аніліну в розчині за різних концентрацій соляної кислоти. У випадку чистої води середнє значення $\cos \theta = 0,51$. Порівняно з немодифікованою графітовою поверхнею змочуваність водою значно покращилася.

Спостерігається різке зростання значень $\cos \theta$, причому відповідні ділянки кривих є практично однаковими для різних концентрацій кислоти. В області концентрацій аніліну від 0,50 до 2,00 н збільшення концентрації кислоти призводить до покращення змочуваності поверхні.

Результати змочування хімічно модифікованої поверхні графіту МПГ-7 у водно-ацетонітрильному розчині

Таблиця 29 - Результати досліджень змочування хімічно модифікованої поверхні графіту водою

№	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	5,58	16,64	0,38	67,65	0,101	0,146

Таблиця 30 - Результати досліджень змочування хімічно модифікованої поверхні графіту розчинами аніліну в 3 н НСІ

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	2	3,68	19,27	0,74	41,90	0,097	0,111
2	1	3,46	17,94	0,74	42,16	0,101	0,116
3	0,5	3,62	17,56	0,71	44,87	0,116	0,136
4	0,3	4,12	18,74	0,68	47,50	0,113	0,135
5	0,1	4,22	18,13	0,64	49,96	0,112	0,136
6	0,05	4,85	18,76	0,58	54,69	0,111	0,140
7	0	5,04	16,43	0,45	62,90	0,100	0,138

Таблиця 31 - Результати досліджень змочування хімічно модифікованої поверхні графіту розчинами аніліну в 2 н НСІ

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	2	3,53	18,21	0,74	42,35	0,110	0,126
2	1	3,40	17,62	0,74	42,17	0,113	0,130
3	0,5	3,51	16,90	0,71	45,13	0,109	0,127
4	0,3	3,82	18,75	0,72	44,30	0,111	0,129
5	0,1	4,33	18,80	0,65	49,47	0,106	0,129
6	0,05	4,79	16,95	0,52	58,60	0,098	0,129
7	0	5,49	17,61	0,44	63,89	0,099	0,138

Таблиця 32 - Результати досліджень змочування хімічно модифікованої поверхні графіту розчинами аніліну в 1 н НСІ

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	1	3,92	18,64	0,70	45,62	0,109	0,128
2	0,5	4,78	18,31	0,57	55,14	0,107	0,136
3	0,3	5,25	18,03	0,49	60,40	0,104	0,140
4	0,1	5,42	15,25	0,33	70,81	0,096	0,145
5	0,05	5,01	15,29	0,40	66,43	0,104	0,149
6	0	5,22	18,35	0,51	59,31	0,106	0,140

Таблиця 33 - Результати досліджень змочування хімічно модифікованої поверхні графіту розчинами аніліну в 0,5 н НСІ

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	0,5	4,71	15,16	0,44	63,56	0,116	0,136
2	0,3	5,12	15,27	0,38	67,73	0,105	0,136
3	0,1	5,04	14,41	0,34	69,82	0,109	0,135
4	0,05	5,42	14,11	0,26	74,97	0,109	0,136
5	0	5,53	17,28	0,42	65,18	0,101	0,142

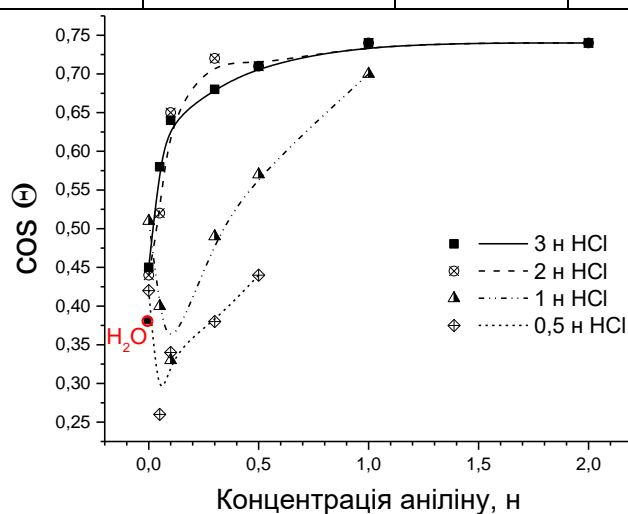


Рисунок 3.8 Залежність косинуса крайового кута змочування від концентрацій аніліну та соляної кислоти у воді для хімічно модифікованої поверхні графіту МПГ-7 у водно-ацетонітрильному розчині.

Модифікація поверхні графіту у водно-ацетонітрильному розчині також суттєво покращує її змочування порівняно з немодифікованою поверхнею. У випадку чистої води середнє значення $\cos \theta = 0,38$. Порівняно з попереднім методом модифікації змочуваність водою поверхні погіршилась, хоча залишається дещо кращою порівняно з немодифікованою поверхнею ($\cos \theta = 0,32$). Слід зазначити, що розчини, які містять лише соляну кислоту характеризуються дещо більшими значеннями $\cos \theta$, тобто змочують поверхню краще порівняно з водою.

У випадку розчинів з концентраціями HCl 2,0 або 3,0 н збільшення концентрації аніліну призводить до різкого збільшення $\cos \theta$. За концентрацій аніліну, вищих за 0,3–0,5 н, значення $\cos \theta$ практично досягають граничного і при подальшому збільшенні концентрації аніліну змінюються слабо.

Результати змочування електрохімічно модифікованої поверхні графіту (МПГ-7) розчинами аніліну в HCl

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено процес відновлення бензендіазонію тетрафторборату на графітовому електроді з ацетонітрильного розчину (рис. 3.9). На першому циклі розгортки потенціалу спостерігаються піки відновлення за потенціалів близько -0,07 та -0,30 В. Пік за потенціалу -0,07 В відповідає процесу відновлення діазосоли з утворенням фенільного радикалу. [38]

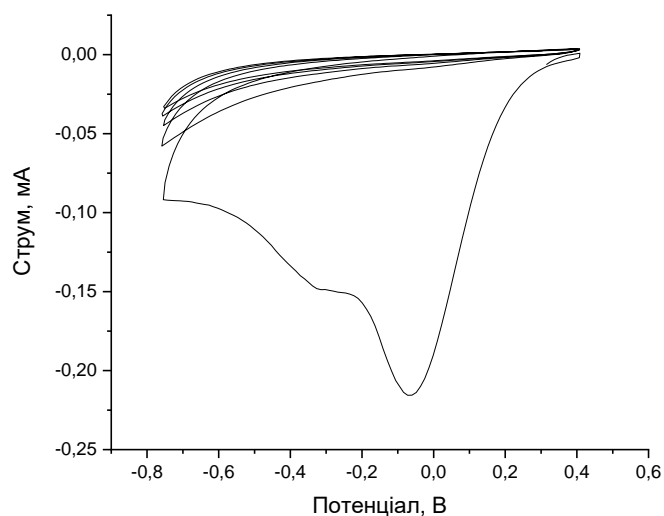


Рисунок 3.9 – Циклічна вольтамперограма графітового електрода у 0.1 М розчині фенілдіазоній тетрафторборату в ацетонітрилі

На наступних циклах сканування потенціалу спостерігається різке зменшення струмів відновлення. Це вказує на покриття поверхні продуктами відновлення бензендіазонію, які блокують її, і перешкоджають подальшому електрохімічному процесу.

Отримані результати вказують на можливість модифікації поверхні графіту шляхом електрохімічного відновлення ФДТФБ. Було вибрано значення потенціалу $-0,2$ В для потенціостатичного відновлення солі при модифікації графітової поверхні.

Залежність струму відновлення бензендіазонію тетрафторборату від часу процесу модифікації поверхні наведено на рисунку 3.10. На отриманій залежності спостерігається поступове зменшення струму відновлення внаслідок модифікації поверхні продуктами відновлення. Модифікація призводить до формування покриття, яке характеризується значним електричним опором.

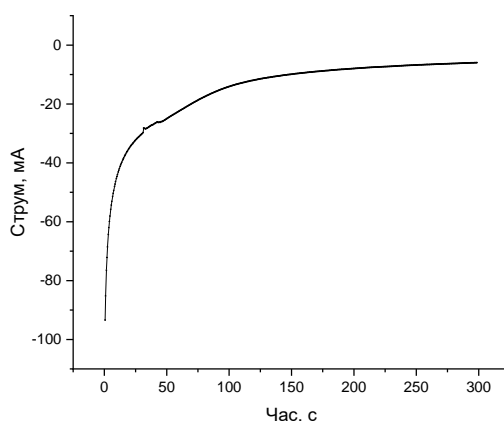


Рисунок 3.10 – Залежність струму відновлення фенілдіазонію від часу модифікації графітової поверхні. Потенціал графітового електроду $-0,20$ В відносно насиченого хлорсрібного електрода.

Було досліджено змочування графітової поверхні модифікованої шляхом електрохімічного відновлення бензендіазонію.

Таблиця 34 – Результати досліджень змочування електрохімічно модифікованої поверхні графіту МПГ-7 водою

№	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	5,40	17,36	0,44	63,65	0,105	0,146

Таблиця 35 - Результати досліджень змочування електрохімічно модифікованої поверхні графіту (МПГ-7) розчинами аніліну в 3 н НСІ

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	2	3,80	19,43	0,76	42,66	0,098	0,111
2	1	3,78	20,60	0,75	40,92	0,102	0,116
3	0,5	3,93	19,51	0,74	41,03	0,118	0,136
4	0,3	4,75	20,95	0,65	48,86	0,111	0,135
5	0,1	5,35	19,47	0,53	57,62	0,104	0,136
6	0,05	5,25	17,63	0,48	61,37	0,104	0,140
7	0	5,52	20,26	0,53	57,54	0,106	0,138

Таблиця 36 - Результати досліджень змочування електрохімічно модифікованої поверхні графіту (МПГ-7) розчинами аніліну в 2 н НСІ

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	2	3,94	20,38	0,74	42,14	0,110	0,126
2	1	4,72	20,12	0,64	50,05	0,107	0,130
3	0,5	4,70	19,86	0,63	50,63	0,104	0,127
4	0,3	4,57	19,57	0,64	50,00	0,106	0,129
5	0,1	5,39	19,66	0,54	57,49	0,099	0,129
6	0,05	6,21	18,54	0,38	67,65	0,089	0,129
7	0	5,97	17,25	0,35	69,34	0,093	0,138

Таблиця 37 - Результати досліджень змочування електрохімічно модифікованої поверхні графіту (МПП-7) розчинами аніліну в 1 н НСІ

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	1	4,25	20,62	0,71	44,83	0,109	0,128
2	0,5	5,08	20,73	0,61	52,17	0,109	0,136
3	0,3	5,52	18,79	0,48	61,08	0,104	0,140
4	0,1	5,24	18,52	0,52	58,89	0,110	0,145
5	0,05	5,40	17,66	0,45	62,94	0,108	0,149
6	0	5,38	16,55	0,41	65,99	0,099	0,140

Таблиця 38 - Результати досліджень змочування електрохімічно модифікованої поверхні графіту (МПП-7) розчинами аніліну в 0,5 н НСІ

№	Концентрація аніліну, М	Середнє значення висоти краплини, h	Середнє значення ширини краплини, d	Середнє значення $\cos \theta$	Середнє значення θ°	W_a , Дж/м ²	W_c , Дж/м ²
1	0,5	4,74	18,59	0,59	54,03	0,108	0,136
2	0,3	4,78	18,22	0,56	55,66	0,106	0,136
3	0,1	5,29	15,51	0,37	68,56	0,092	0,135
4	0,05	5,68	15,74	0,31	71,64	0,089	0,136
5	0	5,70	16,65	0,36	68,83	0,097	0,142

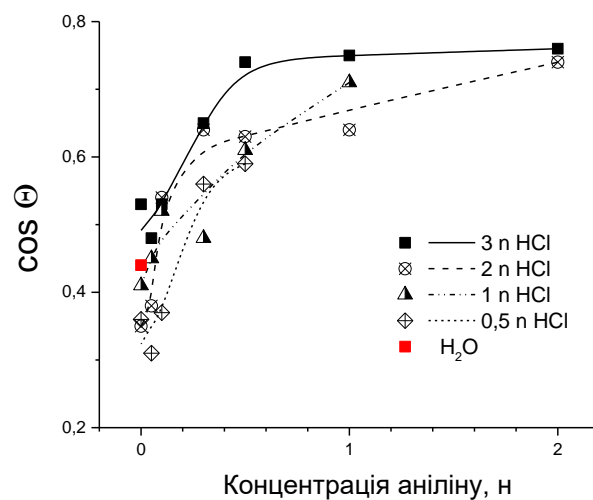


Рисунок 3.11 - Залежність косинуса крайового кута змочування від концентрацій аніліну та соляної кислоти у воді для електрохімічно модифікованої поверхні графіту МПП-7

Електрохімічна модифікація поверхні графіту також суттєво покращує її змочування порівняно з немодифікованою поверхнею. У випадку чистої води середнє значення $\cos \theta = 0,44$. Порівняно з попереднім методом модифікації змочуваність водою поверхні покращилася, і залишається дещо кращою порівняно з немодифікованою поверхнею ($\cos \theta = 0,32$).

Для електрохімічно модифікованої поверхні досягнуто найкращої змочуваності з усіх досліджених випадків ($\cos \theta = 0,76$) за концентрації аніліну – 2 н та кислоти – 3 н.

Електрохімічна модифікація поверхні є найперспективнішим підходом при використанні процесу відновлення солей діазонію.

4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Отримані результати вказують також на те, що поряд з модифікацією поверхні фенільними групами відбувається приєднання до поверхні полярних груп внаслідок побічних процесів, наприклад, взаємодії вільних радикалів з розчинником та ін. Доказом цього є покращення змочуваності поверхні після модифікації чистою водою в усіх досліджених методах модифікації. Можна припустити, що ці полярні групи мають кислотну природу. Підтвердженням цього може бути те, що змочуваність поверхні погіршується у випадку розчинів кислоти і навіть розбавлених розчинів аніліну в кислоті.

Наявність сильної кислоти подавлятиме дисоціацію кислотних груп на поверхні, внаслідок чого полярність поверхні зменшиться і дещо погіршиться її змочуваність.

За високих концентрацій аніліну поверхня змочується набагато краще, що можна пояснити адсорбцією катіону феніламонію. При цьому, очевидно, фенільна група буде орієнтована в бік поверхні, а амінна група в бік розчину. Наявність фенільних груп привитих до поверхні, сприятиме цьому процесу. Тому найкраще змочування свідчатиме про найбільшу кількість фенільних груп на графітовій поверхні, тобто про найефективнішу модифікацію.

Результати узгоджуються з літературними даними, які свідчать про вплив модифікації графітової поверхні на її фізико-хімічні властивості. Зокрема, модифіковані діазосолями поверхні демонструють вищу змочуваність, що може бути корисним для створення специфічних покриттів.

Дослідження підтверджують перспективність використання модифікованого графіту у створенні провідних матеріалів з покращеними адгезійними властивостями. Зокрема: результати можуть бути використані у розробці матеріалів для суперконденсаторів і сенсорів. Перспективою буде вивчення змочуваності в інших середовищах, що дозволить розширити можливості використання модифікованого графіту, а також дослідження довготривалого впливу експлуатаційних умов на властивості матеріалу.

ВИСНОВКИ

1. Дослідила поверхневий натяг розчину аніліну в сірчаній та соляній кислотах, а також змочування поверхні графіту ГЛ-2 і МПГ-7. Солі аніліну виявляють слабкі поверхнево-активні властивості, адже поверхневий натяг розчинів є меншим за поверхневий натяг води. Найнижчі значення поверхневого натягу спостерігаються при високих концентраціях як кислоти, так і аніліну.
2. Найкраще змочування поверхні графіту ГЛ-2 розчинами аніліну в сірчаній кислоті спостерігається за концентрацій 0,5 н для аніліну і кислоти.
3. МПГ-7 змочується водою дещо гірше, адже зразок є більш чистим. Найкраще змочування спостерігається за концентрації сірчаної кислоти 3,00 н та концентрації аніліну 0,1 – 0,5 н.
4. Крайовий кут змочування МПГ-7 розчинами з соляною кислотою є вищі, якщо порівняти з розчинами сірчаної кислоти, і зростають при збільшенні концентрації як і кислоти, так і аніліну. Найкраще змочування спостерігається за концентрацій соляної кислоти 3,00 – 2,00 н. та аніліну 1,00 – 0,50 н.
5. Модифікація шляхом занурення у водний розчин, в якому відбувалось відновлення діазонієвої солі гіпофосфітом натрію, аналогічно в водно-ацетонітрильному розчині, призводить до покращення змочуваності поверхні. За концентрації аніліну від 0,5 до 2,00 н і концентрацій HCl 1,00 – 3,00 н. значення $\cos \theta$ є найвищими і перебувають в діапазоні 0,65 - 0,72.
6. Порівняно з попередніми методами, електрохімічна модифікація є найперспективнішим методом. Для електрохімічно модифікованої поверхні досягнуто найкращої змочуваності ($\cos \theta = 0,76$) за концентрації аніліну – 2 н та кислоти – 3 н.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Chung D.D.L. Review Graphite. *Journal of Materials Science*. 2002 Apr. Vol. 37. P. 1475–1489.
2. Ahlatcioglu Ozerol E., Senkal B.F., Okutan M. Preparation and characterization of graphite composites of polyaniline. *Microelectronic Engineering*. 2015 Oct 1. Vol. 146. P. 76–80.
3. Bourdo S., Viswanathan T. Graphite/Polyaniline (GP) composites: Synthesis and characterization. *Carbon*. 2005 Nov. Vol. 43, Is. 14. P. 2983–2988.
4. Mahato N., Singh S., Faisal M., Sreekanth T., Majumder S., Yoo K., Kim J. Polycrystalline phases grown in-situ engendering unique mechanism of charge storage in polyaniline-graphite composite. *Synthetic Metals*. 2023 Nov. Vol. 299.
5. Ковалишин Я., Ловчицька В. Дослідження змочування поверхні графіту МПГ-7 водними розчинами солей аніліну. *Вісн. Львів. у-ту. Серія хім.* 2024. Вип. 65. С. 335-343
6. Kovalyshyn Y., Konovska M., Milanese C., Saldan I., Serkiz R., Pereviznyk O., Reshetnyak O., Kuntz O. Electrochemical Properties of the Composites Synthesized from Polyaniline and Modified MWCNT. *Chem. Chem. Technol.* 2017. Vol. 11, No. 3. P. 261–269.
7. Rafiee J., Mi X., Gullapalli H., Thomas A., Yavari F., Shi Y., Ajayan P.M., Koratkar N.A. Wetting transparency of graphene. 2012 Jan.
8. Junhui He. *Nanostructured Materials: Synthesis, Properties and Applications*. China, 2019. 418 p.
9. Блейздель К. Рідина-тверде поверхні та взаємодія рідини з поверхнею. *Спектроскопія та взаємодія молекул*. 2018. Т. 40. № 2. С. 215-230.
10. Work of the adhesion – What is it and how to measure it? URL: <https://www.biolinscientific.com/blog/work-of-adhesion-what-is-it-and-how-to-measure-it>
11. Gulec S., Tadmor R., Das R., Liu J., N’guessan H., Shah M., Wasnik P., Yadav S.B., Dan F. Solid-Liquid Work of Adhesion. *Lamar univ*. 2017 Jan.

12. Мчедлов-Петросян. Колоїдна хімія: підручник. Харків. 2012. 500 с.
13. Smith J., Jones K. Understanding Adhesion and Wetting Phenomena. *Journal of Surface Science*. 2020. P. 45-60
14. Smith A., Jones B. Graphite: Properties, Applications, and Industrial Uses. *Journal of Materials Science*. 2018. P. 45-60.
15. Мінералого-петрографічний словник / [уклали Білецький В.С., Суярко В.Г., Іщенко Л.В.] Київ: Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т", 2018. 438 с.
16. Brown C., Johnson D. The Structure and Properties of Graphite: A Comprehensive Review. *Carbon*. 2019. P. 112-130.
17. Графіт МПГ-7. URL: <https://graphite.in.ua/ua/p115810-grafit-mpg.html>.
18. Графіт МПГ-6, МПГ-7, МПГ-8.
URL: <https://ukrstarline.ua/inshe/grafit/konstrukcijnyj-grafit/grafit-mpg-6-mpg-7-mpg-8>
19. Графіт ГЛ-2. URL: <https://bonustrade.com.ua/ua/p75702116-grafit.html>
20. Cecchetto L., Ambat R., Davenport A.J., Delabouglise D., Petit J.-P., Neel O. Emeraldine base as corrosion protective layer on aluminium alloy AA5182, effect of the surface microstructure. *Corr. Sci.* 2007. Vol. 49, Is. 2. P. 818–829.
21. Sivaraman P., Rath S.K., Hande A.P., Thakur V.R., Patri M., Samui A.B. All-solid-supercapacitor based on polyaniline and sulfonated polymers. *Synth. Met.* 2006. Vol. 156. P. 1057–1064.
22. Wallace G.G., Spinks G.M., Kane-Maguire L.A.P., Teasdale P.R. Electroactive polymers. *Intelligent Materials Systems*. New York, 2002. 248 p.
23. Yatsyshyn M.M., Demchyna I.I., Mudry S.I., Serkiz R.Ya. Morphology of the Deposited Electrochemically in Potentiodynamic Mode on the Surface of $Al_{87}Ni_8(P3M)_5$ Amorphous Metallic Alloys Polyaniline Film. *Physics and chemistry of solid state*. 2013. P. 593-601.
24. Anastasiia N., Biglova Y., Mustafin A. Effect of structural factors on the physicochemical properties of functionalized polyanilines. *Advances*. 2020. Is. 13.

25. Boeva Zh., Sergeyev V. Polyaniline: Synthesis, properties, and application. *Polymer Science* . 2014. Vol. 56. P. 144–153.
26. Alan G. «Synthetic Metals»: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. Vol. 40, Is. 14. P. 2581–2590.
27. Namsheer K., Chandra Sekhar Rout. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances*. 2021 Feb. P. 5659–5697.
28. Яцишин М., Макогон В., Ціко У., Решетняк О. Композити на основі поліаніліну та природних мінералів: короткий огляд. *Вісн. Львів у-ту. Серія хім.* 2018. Вип. 59. Ч. 2. С. 512-523.
29. Jiang Y., Ji J., Huang L., He Ch., Zhang J., Wang X., Yang Y. One-pot mechanochemical exfoliation of graphite and in situ polymerization of aniline for the production of graphene/polyaniline composites for high-performance supercapacitors. *RSC Ad.* 2020. Is. 73
30. Gao Y., Sun J., Tian X., Yuan Y. Ultra-highly sensitive graphene/polyaniline@epoxidized natural rubber strain sensors for human motion monitoring. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2023. Vol. 358.
31. Посвятенко Е.К., Будяк Р.В., Мельник О.В., Нікітін В.Г. Фізичні методи вивчення властивостей матеріалів: навч. посіб. Київ: НТУ, 2019. 172 с.
32. Методи вимірювання густини. URL: <https://studfile.net/preview/5748725/>
33. Бережницька О.С., Пономарьов М.Є., Ренський І.О. Поверхневі явища та дисперсні системи: метод. вказівки. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. 84 с.
34. Глубіш П.А. Органічний синтез: навч. посіб. Частина 2. Київ: ІЗМН, 1997. 220 с.
35. Муляк О.І., Ганущак О.І. Завдання для проведення лабораторних та практичних занять з органічної хімії: навч. посіб. Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка, 2004. 81 с.
36. Berishac A., Chehimib M., Pinson J., Podvorica F. Electrode Surface Modification using Diazonium Salts. 2015 Jan.

37. Ковальчук Є.П., Решетняк О.В., Перевізник О.Б. Хімічна взаємодія солей арендіазонію з металами. Укр. хім. журнал. 2009.
38. Ковальчук Є.П., Макаровська Р.Є., Ковалишин Я.С., Ковальчук О.О. Відновлювальна конденсація катіонів арендіазонію на мідному катоді. Укр. хім. журнал. 2010. 51-55 с.
39. Жидецький В.Ц., Джигирей В.С., Мельников О.В. Львів: Афіша. 2000. 246 с.
40. Годованець Н.М., Михалічко Б.М., Щербина О.М. Квантово-хімічне моделювання інгібування горіння аніліну хлориднокислим водним розчином купрум хлориду. Пожежна безпека. 2010.
41. Опейда Й., Швайка О. Фізико-органічної хімії та вуглехімії. Донецький національний університет. 2008. 738 с.
42. Навакатікян О.О., Кальниш В.В., Стрюков С.М. Охорона праці користувачів відео дисплейних терміналів. Основа. 1997. С. 400.
43. Желібо Є. П., Заверуха Н. М., Зацарний В. В., Каравела, Л. Безпека життєдіяльності. Новий Світ. 2001. 320 с.

Додаток А

5. ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Під час виконання магістерської роботи, присвяченої впливу модифікації поверхні графіту МПГ-7 відновленням солі бензендіазонію на змочуваність водними розчинами аніліну, особливо увага забезпечується забезпеченням безпечних умов праці. Лабораторна робота пов'язана з використанням токсичних, легкозаймистих та хімічно активних речовин, що вимагають суворого дотримання норм техніки безпеки та гігієни.

5.1. Характеристика виробничого середовища

Лабораторія для проведення експериментів належить до класу пожежонебезпечних приміщень категорії Б». Приміщення площею 21 м² із трьома робочими місцями, забезпечена водопостачанням, електромережею, газовою мережею, витяжною вентиляцією. Освітлення забезпечується як природним світлом, так і лампами розжарення та денного світла, що дають освітленість у 200 Лк. У лабораторії встановлена аптека для надання першої допомоги.

Температурний режим підтримується в межах 16–21 °С у холодну пору року та 20–25 °С у теплі. Вологість становить 50–80 %, повітря циркулює зі швидкістю 0,2 м/с. Хімічні речовини зберігаються в герметичних ємностях, що гарантує їх безпечне використання. Приміщення відповідає стандартам техніки безпеки. [39]

5.2 Опис процесу праці

Робота за фізичним навантаженням належить до легких (категорія Ia) і виконується сидячи, з періодичним переміщенням. Процес організований як праця зі зворотним зв'язком. Інтелектуальне та емоційне навантаження оцінюється як середнє (другий ступінь напруженості). Зорові навантаження незначні.

Робота потребує важливого спостереження, однак кількість об'єктів спостереження невелика. Деякі труднощі створюються через обмежений час, нестачу інформації та технічні несправності. Технологічні перерви починаються

самостійно, залежно від виконаних завдань. Рівень шуму відповідає нормам. Загальний рівень нервово-психічної напруги можна вважати помірним за досягнуті умови

5.3 Аналіз методів дослідження, обладнання та характеристика речовин

Речовини, що застосовуються під час виконання практичної частини роботи, мають певну токсичність:

Анілін ($C_6H_5NH_2$) – ароматичний амін, прозора рідина, яка на повітрі швидко темніє. Вона змішується зі спиртом, ефіром та бензолом, але погано розчиняється у воді. Пара аніліну є отруйною.

Небезпека : токсичний при вдиханні та контакті зі шкірою, руйнує функцію гемоглобіну, подразнює очі та очі.

Пожежна небезпека: горюча рідина (концентраційні межі поширення полум'я (%): нижній – 1,3, верхній – 7,5; температурні межі поширення полум'я (t, °C): нижній – +70, верхній – +106).

Вибухонебезпечність: суміш пари аніліну з повітрям вибухонебезпечна (мінімальний вибухонебезпечний вміст кисню (%): 13,8). [40]

Графіт МПГ-7 і ГЛ-2 у вигляді дрібнодисперсного пилу можуть бути шкідливими при вдиханні. Дрібні частини здатні осідати у дихальних шляхах, викликаючи подразнення слизових оболонок, кашель або задишку. Тривалий контакт із пилом може призвести до розвитку професійних захворювань, таких як пневмоконіоз.

Пожежна небезпека: хоча графіт сам по собі негорючий, дрібний пил у поєднанні з повітрям може утворювати вибухонебезпечні суміші за наявності високої або високої температури.

Соляна кислота (HCl) – рідина з різким запахом, утворює токсичний туман при взаємодії з вологою у повітрі. Гранично допустима концентрація (ГДК) – 15 мг/м³, належить до 3-го класу безпеки.

Небезпеки : подразнює дихальні шляхи, стрес кашель, нежить, хриплість та відчуття задухи.

Сірчана кислота (H_2SO_4) – прозора, безбарвна, масляниста рідина. Легко змішується з водою, виділяючи тепло. ГДК – 1 мг/м³.

Небезпеки : хімічні та термічні опіки, здатні пошкоджувати шкіру, тканини, метали та папір.

Діазосіль — це органічна сполука, яка містить діазогрупу ($-N\equiv N^+$) і аніон.

Небезпека: діазосоли є хімічно активними та можуть бути зруйнованими при вдиханні, ковтанні або контакті зі шкірою, викликають подразнення слизових оболонок, шкіри та очей, здатні розкладатися з виділенням азоту, що може призвести до вибуху, особливо при нагріванні або впливі удару. [41]

5.4 Організування місця праці та безпечної роботи

Просторова організація робочого місця — це розміщення всіх окремих елементів обладнання та інструментів, щоб вони були зручно розміщені працівником у межах робочого простору. Це повинно забезпечити:

- Відповідність планування робочого місця вимогам санітарії та протипожежної безпеки.
- Безпеку працівників.
- Вільний рух працівника в межах робочої зони.
- Достатньо простору для розміщення обладнання, інструментів та інших засобів.

Перед початком експериментальних робіт необхідно провести інструкцію з техніки безпеки, яку проводить керівник дипломної роботи.

Перед початком роботи потрібно:

- Увімкнути витяжну вентиляцію не пізніше ніж за 30 хвилин до початку роботи.
- Перевірити наявність спецодягу та засобів індивідуального захисту.
- Перевірити наявність нейтралізуючих розчинів.
- Перевірити наявність засобів пожежогасіння.
- Перевірити наявність медикаментів для надання першої допомоги при травмах та отруєннях.

- Увімкнути загальні крани водо- і газомережі.
Після закінчення роботи потрібно:
- Прибрати робоче місце, очистити його від скла та залишків хімічних речовин.
- Злити залишки всіх отруйних і легкозаймистих речовин у спеціальний посуд.
- Вимкнути всі місцеві газові та водяні крани, від'єднати всі електроприлади від електромережі.
- Перекрити крани водо- і газомережі.
- Відключити загальний вимікач електричної системи лабораторії від загальної електромережі. [42]

5.5 Санітарно-гігієнічні вимоги до умов праці

Освітленість у лабораторії повинна бути 200 Лк у разі використання ламп розжарювання. В холодну пору року температура має бути рівна 21-24 °С. В теплу пору року температура має бути рівна 22-25 °С.

У лабораторії обов'язково носити халат. Після закінчення роботи необхідно вимити посуд і руки. В лабораторії заборонено їсти, пити та зберігати харчові продукти.

Для гасіння пожежі в лабораторії є порошковий вогнегасник ВП-2 та ящик з піском. Під час проведення експериментів обов'язково використовувати халат, гумові рукавиці. Оптимальні параметри мікроклімату та допустимі концентрації шкідливих речовин підтримуються за допомогою вентиляції.

У робочих приміщеннях не слід зберігати надлишкові запаси реагентів, через нещільність упаковки вони можуть випаровуватися, забруднюючи атмосферу.

У кожній лабораторії має бути умивальник для миття. Використання гумових рукавичок під час роботи з хімікатами є достатнім засобом для запобігання не тільки забрудненню, але й отруєнню. Посуд слід мити відразу після його використання.

5.6 Заходи щодо безпеки під час виконання дипломної (кваліфікаційної) роботи та професійної діяльності

Слід дотримуватися таких правил під час роботи з хім. речовинами:

- речовини повинні зберігатися в герметичній посудині;
- всі роботи з ними повинні проводитися під витяжною шафою;
- на посуді мають бути етикетки;
- необхідно дотримуватися правил особистої гігієни;
- під час роботи з концентрованими кислотами необхідно користуватись захисними окулярами, рукавцями, мати на собі халат. [43]

Після завершення роботи:

- Очищати робоче місце від хімічних залишків та забезпечити належне утилізацію небезпечних відходів;
- Вимкнути всі електроприлади, газові крани та перевірити наявність витоків води чи газу;
- Промити руки та обличчя, вимити використаний посуд та засоби захисту.

Пожежна безпека:

- Зберігати легкозаймісті та вибухонебезпечні окремі речовини від джерел тепла або відкритого вогню;
- Забезпечити наявність протипожежних засобів у лабораторії: вогнегасників, ящиків з піском.

Захист навколишнього середовища:

- Проводити всі маніпуляції з токсичними речовинами так, щоб мінімізувати їх викид у навколишнє середовище;
- Використовувати спеціальні контейнери для збору хімічних вихідних речовин і забезпечувати їх належну утилізацію.

5.7 Протипожежні та противибухові заходи

Протипожежні заходи:

- Забезпечення робочого місця для гасіння пожежі;
- У лабораторії повинен бути вогнегасник;

- Використовувати тільки справні електроприлади з правильною ізоляцією та заземленням. Не залишати включені електроприлади без нагляду;
- Заборона використання відкритого вогню.
Противибухові заходи:
 - Використання вибухонебезпечних речовин у контрольованих умовах;
 - Якщо в роботі використовуються вибухонебезпечні або легкоокис. речовини, необхідно провести ці операції в спеціальних витяжних шафах або вибухобезпечних приміщеннях;
 - Обмеження доступу до лабораторії у разі роботи з вибухонебезпечними матеріалами;
 - Використовувати матеріали та обладнання, які відповідають вимогам безпеки для роботи з вибухонебезпечними або легко реагуючими речовинами, і завжди перевіряти їх на відповідність стандартам безпеки.

5.8. Організування евакуації працівників

Розробка плану евакуації:

1. Підготувати чіткий план евакуації для кожного робочого приміщення, який має бути доступним для всіх працівників;
2. План евакуації повинен містити розташування виходів, шляхів евакуації, місця та інструкції щодо дій у разі надзвичайної ситуації;
3. У випадку, якщо лабораторія знаходиться у багатоповерховій будівлі, передбачити кілька евакуаційних шляхів і вказати їх відповідними знаками.

Визначити безпечні місця збору працівників після евакуації, які знаходяться на відстані від небезпечної зони. Усі співробітники повинні знати місце збору і повинні регулярно перевіряти його актуальність.

Забезпечити наявність контактної інформації для швидкого зв'язку з пожежними, медичними та іншими екстреними службами. У разі потреби, забезпечити екстрену допомогу постраждалим (першу медичну допомогу до

приїзду швидкої допомоги). Регулярно перевіряти та оновлювати план евакуації, забезпечувати доступність усіх евакуаційних виходів. Проводити тренування та моделювання надзвичайних ситуацій для перевірки ефективності плану евакуації та готовності персоналу.

Висновки

1. Студент, виконуючи дипломну роботу, має не тільки виконати вимоги науковості, але й серйозно ставитися до техніки безпеки. Це допоможе запобігти будь-яким наявним загрозам під час виконання експериментів.
2. Лабораторія відповідає основним вимогам безпеки техніки, що дозволяє проводити дослідження в безпечних умовах. Створена інфраструктура та організація робочого простору відповідає стандартам охорони праці, що сприяє безаварійній роботі.
3. Для зниження ризику нещасних випадків безпеки потрібно, щоб працівники знали і дотримувалися правил, пов'язані з обережністю з хімічними речовинами та обладнанням. Постійне дотримання інструкцій дозволяє уникнути небезпечних ситуацій.