

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ

Полтавська державна аграрна академія
Корпорація MICRO TRACERS Inc. Сан-Франциско (USA)
KTH Royal Institute of Technology,
School of Engineering Sciences in Chemistry,
Biotechnology and Health Division of Theoretical Chemistry
and Biology Stockholm, Sweden.
N. Gumilyov Eurasian National University,
Chemistry Department, Astana, Kazakhstan
Лабораторія ALAB'' Uczelnia Warszawska im. Marii Sklodowskiej-Curie,
м. Варшава, Польща
Plant and Soil Sciences Department University of Delaware, (USA)
Institute of Science and Technology for Ceramics, National Research Council, Faenza , Italy
University of Torino, Department of Chemistry & Nanostructured Interfaces, Turin, Italy

IV МІЖНАРОДНА НАУКОВО-ПРАКТИЧНА ІНТЕРНЕТ-КОНФЕРЕНЦІЯ

«ХІМІЯ, ЕКОЛОГІЯ ТА ОСВІТА»

ЗБІРНИК МАТЕРІАЛІВ

21-22 травня 2020 року



Полтава - 2020

Chem. Soc. – 2002. – 124(48). – P. 14410–14415. **15.** Mei J., Leung N.L., Kwok R.T. et al. *Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar* // *Chem. Rev.* – 2015. – 115(21). – P. 11718–11940. **16.** Granchak V.M., Sakhno T.V., Korotkova I.V., Sakhno Yu.E., and Kuchmy S.Ya. *Aggregation-Induced Emission In Organic Nanoparticles: Properties And Applications: A Review* // *Theoretical and Experimental Chemistry.* – 2018. – 54(3). – P.147–177. **17.** Гранчак В.М., Сахно Т.В., Короткова І.В., Сакхно Ю. Е., Кучмий С.Я. Усиление агрегационно-индуцированной эмиссии: влияние температуры и вязкости среды // *Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта: матеріали V Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції (м. Полтава, 14–15 березня 2018 року).* – Полтава: ПУЕТ, 2018. – С. 25-28. **18.** Короткова І.В., Сахно Т.В., Барашков Н.Н. et al. Флуоресцентные красители с эффектом агрегационно-индуцированной эмиссии для создания светоизлучающих устройств // *Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта: матеріали VI Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції (м. Полтава, 14–15 березня 2019 року).* – Полтава: ПУЕТ, 2019. – С. 43-46. **19.** Barashkov N.N., Korotkova I.V., Sakhno T.V. *Spectral manifestation of aggregates structure of heteroaromatic molecules at low temperature* // *Journal of Luminescence.* – 2000. – 87-89. – P. 794–796. **20.** Сахно Т.В., Соловьев В.В., Короткова І.В. Теоретическое изучение влияния растворителя на спектрально-люминесцентные свойства молекул // *Украинский химический журнал.* – 1998. – Т.64. – №2. – С.9-13. **21.** Сахно Т.В., Соловьев В.В., Короткова І.В. Влияние растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики молекул изоэлектронного строения // *Тези доповіді XIII Національної школи-семінару з міжнародною участю “Спектроскопія молекул та кристалів”.* – Суми, 20-26 квітня 1997. – С.161. **22.** Korotkova I.V., Sakhno T.V. *A quantum chemical analysis of the dimerisation process in solution of galloydbenzines* // *VIIIth International Conference “Nonlinear Optics of Liquid and Photorefractive crystals”.* – Alushta, October 2-6 2000, Ukraine. – P.95. **23.** Korotkova I.V., Sakhno T.V., Pustovit S.V. et al. *Effect of temperature on the Fluorescence of O- and N-containing Heterocycles* // *XXth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry, Stockholm, August 18-21 2002, Sweden.* – P. 61. **24.** Korotkova I., Sakhno T., Kuchmy S. *The Restriction of Intramolecular Motions or Changing Relative Position of the Energy Levels of the Molecules as a Cause for Aggregation-Induced Emission* // *International Scientific Conference “Molecular engineering and computational modeling for nano- and biotechnology: from nanoelectronics to biopolymers” dedicated to the 75th anniversary of Professor Boris Minaev (MECM-2018), September 25–26, 2018, Cherkasy, Ukraine, Bohdan Khmelnytsky Cherkasy National University.* – P.62-66.

КРИТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМІЧНО НЕСТАБІЛЬНИХ АЛКАНІВ

Ульченко Н.С., Заїка С.О., Лобурець А.Т. (м. Полтава)

Дефіцит термодинамічних даних про комерційно використовувані важкі алкани в області високих температур і тисків перешкоджає розвитку технологій та проведенню необхідних досліджень у цьому діапазоні температур. Широке застосування n-алканів у промисловості вимагає наявності достовірних даних про їхні критичні характеристики. На основі публікацій [1-8] ми зібрали інформацію про термодинамічні властивості n-алканів. Точність

експериментального визначення критичної температури сильно знижується з ростом довжини аліфатичного ланцюга, а значення критичних густин після октадекану залишаються невідомими до цього часу. Складнощі з визначення критичних констант важких алканів пояснюються тим, що вже при температурах значно нижчих від критичної, починається термічне розкладання їхніх молекул. Критична точка таких речовин стає недосяжною у квазістатичному процесі [8, 9]. Однак в умовах швидкого нагріву можна отримати стан, схожий на критичний. Ступінь розкладання вихідної речовини до моменту досягнення такого "квазікритичного" стану може залишатися досить незначним. На практиці миттєве нагрівання зразка термічно нестабільної речовини до критичної температури є неможливим. В реальному експерименті спостерігаються критичні явища, що відповідають рівновазі «рідина-пара» розбавленого розчину продуктів термічного розкладання та вихідної речовини [5, 9]. Все це ускладнюється відсутністю рівноваги в системі за кількома параметрами. Крім того, у розчині відсутня хімічна рівновага, адже безперервно йде хімічна реакція термічного розкладання, швидкість якої зростає з ростом температури. Різними будуть і склади рідкої та газової фаз, тобто по компонентам існують градієнти хімічних потенціалів. У критичному стані різко збільшується амплітуда просторових флуктуацій. При швидкому переході системи в область критичної точки речовина перебуває у нерівноважному стані з малою амплітудою флуктуацій, тобто рівновага по взаємодії сусідніх молекул і по ближньому порядку в системі досягається досить швидко, але для довгохвильових флуктуацій рівновага не досягається. Однак варто зауважити, що як вважають автори [4], координати критичної точки стабільної речовини, визначені методами імпульсного нагрівання, збігаються в межах точності експериментів з результатами вимірювань традиційними методами, що включають тривале термостатування. Це може бути справедливим лише у випадку відносно невеликих молекул ($N < 25$). Ми вважаємо, що цей аргумент не є вичерпним в першу чергу через те, що газова

фаза у випадку суміші завжди буде збагачена легшими компонентами, концентрація яких зростає з ростом температури і часу проведення експерименту. При інтерпретації результатів вимірювань зазначені вище нерівноважності ігноруються. Вважається, що в експерименті визначаються дійсні критичні властивості розчину (вихідна речовина та продукти розкладання). Потім результати вимірювань тим або іншим способом екстраполюються з урахуванням процесів розкладання речовини. Таким чином, критичні властивості термонестабільної речовини відповідають деякому гіпотетичному критичному стану, який дана речовина мала б за відсутності термічного розкладання [4]. Точність визначення критичної температури значно погіршується з ростом числа атомів карбону і може бути гіршою ± 15 К для n-алканів з числом атомів карбону 36 і більше. У експериментальній роботі Нікітіна [4], автори вказують точність одержаних нових результатів (C40, C44, C60) як ± 15 К. Вони запропонували новий метод розрахунку поправочних коефіцієнтів в експериментах з нагріванням досліджуваної речовини імпульсом електричного струму.

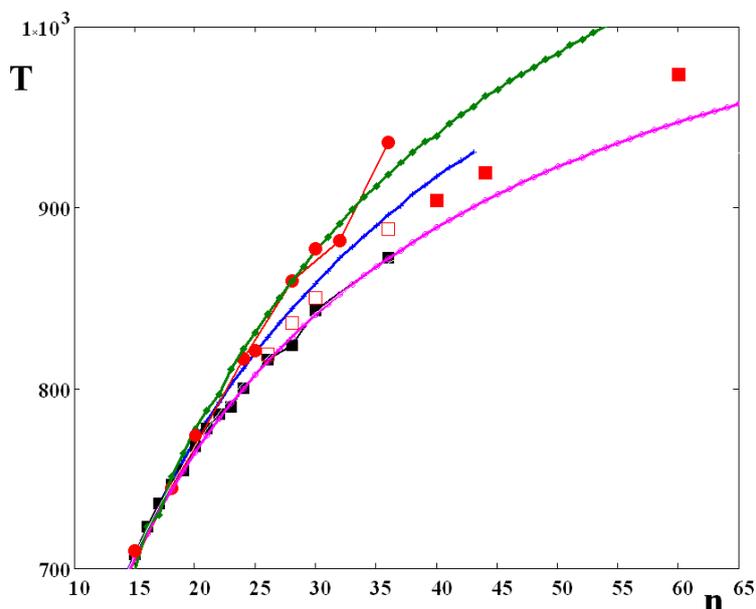


Рис. 1. На графіках диски відображають результати розрахунків критичної температури, виконаних нами на основі інформації про координати точок на лінії кипіння, почерпнутої з робіт [12, 13]. Чорними квадратами показано одержані Нікітіним зі співробітниками у 1997 році експериментальні значення критичних температур нормальних алканів від кількості атомів карбону в молекулі [7]. Великими заповненими квадратами відмічено

результати його досліджень речовин C₄₀, C₄₄ та C₆₀, одержані з використанням нової методики обробки результатів експерименту [4]. Порожні квадрати позначають перераховані за цією методикою результати роботи [7]. Лінії 1, 2 і 3 є кореляціями, запропонованими відповідно авторами робіт [14], [8] та [11].

Ми застосували універсальну математичну структуру, використання якої дозволяє з хорошою точністю за експериментальними даними відтворювати обидві вітки бінодалі та здійснювати екстраполяцію в ті області співіснування фаз, які є важкодоступними для вивчення експериментально. Використано ступінчастий регресивний аналіз. Запропонований нами метод визначення критичних температур важких алканів [15, 16] дозволяє з високою точністю екстраполювати дані про паро-рідинну рівновагу речовин, одержані експериментально в низькотемпературній області до критичної точки включно. За допомогою цього методу одержано значення критичної температури перших десяти алканів (метан - декан), які добре узгоджуються з літературними. Здійснено розрахунок критичних температур важких алканів C₁₃H₂₈, C₁₅H₃₀, C₁₈H₃₈, C₂₀H₄₂, C₂₄H₅₀, C₂₅H₅₂, C₃₀H₆₂, C₃₂H₆₆, C₃₆H₇₄, C₆₀H₁₂₂. Показано, що всі експерименти по визначенню критичних характеристик, які виконані в сильно нерівноважних умовах із застосуванням імпульсних методів, дають занижені результати.

Список використаних джерел:

1. Ambrose D. Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds / D. Ambrose, C. Tsonopoulos // *Normal Alkanes J. Chem. Eng. Data.* – 1996. – V. 40, N. 3. – P. 531–546.
2. Ambrose D. Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. Review of Recent Data for Hydrocarbons and Non-hydrocarbons / D. Ambrose, C. Tsonopoulos, E. Nikitin, D. Morton, K. Marsh // *J. Chem. Eng. Data.* – 2015. – V. 60, № 12. – P. 3444–3482.
3. Nikitin E. Critical temperatures and pressures of C₄₀, C₄₄, and C₆₀ normal alkanes measured by the pulse-heating technique / E. Nikitin, A. Popov // *Fluid Phase Equilibria.* – 2014. – V. 379. – P. 191–195.
4. Lemmon E.W. Critical Properties and Vapor Pressure Equation for Alkanes C_nH_{2n+2}: Normal Alkanes with n ≤ 36 and Isomers for n=4 Through n=9 / E.W. Lemmon, A.R.H. Goodwin // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2000. – V. 29, N.1. – P. 1–39.
5. Nikitin E. Vapor-liquid critical properties of squalane measured by the pulse - heating technique / E. Nikitin, A.P. Popov // *Fluid Phase Equilibria.* – 2005. – V. 237. – P. 16–20.
6. Morgan D. L. Direct vapor pressure measurements of ten n-alkanes in the C₁₀ - C₂₈ range / D.L. Morgan, R. Kobayashi // *Fluid Phase Equilibria.* – 1994. – V. 97. – P. 211–242.
7. Nikitin E.D. Vapour-Liquid Critical Temperatures and Pressures of Normal Alkanes with from 19 to 36 Carbon Atoms, Naphtalene and m-Terphenyl Determined by the Pulse-Heating Technique / E.D. Nikitin, P.A. Pavlov, A.P. Popov // *Fluid Phase Equilib.* – 1997. –

V. 141. – P. 155–164. 8. Никитин Е. Д. Обзор. Критические свойства термонестабильных веществ: методы измерений, некоторые результаты, корреляции / Е. Д. Никитин // TVT. – 1998. – V. 36, № 2. – P. 322–337. 9. Wilson L. DIPPR Project 851 – Thirty Years of Vapor–Liquid Critical Point Measurements and Experimental Technique Development / L. Wilson, L. Jaspersen, D. Von Niederhausern, N. Giles, C. Ihmels // J. Chem. Eng. Data. – 2018. – V. 63, № 9. – P. 3408–3417. 10. Darwish N.A. Application and Performance of Neural Networks in the Correlation of Thermophysical Properties of Long-Chain n-Alkanes / N.A. Darwish // Ind. Eng. Chem. Res. – 2007. – V. 46. – P. 4717 – 4725. 11. Bychinsky V.A. Methods for Calculating the Critical Constants of Hydrocarbons (Using the n-Alkane Series as an Example) / V.A. Bychinsky, A.A. Tupitsyn, K.V. Chudnenko and A.V. Mukhetdinova. // J. Chem. Eng. Data 2013, 58, 11, 3102-3109. 12. McCabe C. and Jackson G. SAFT-VR modeling of the phase equilibrium of long-chain n-alkane. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – V. 1. – P. 2057–2064. 13. Papaioannou V. A molecular-based group contribution equation of state for the description of fluid phase behaviour and thermodynamic derivative properties of mixtures (SAFT- γ). – London: Department of Chemical Engineering Imperial College, P. 2012. – 241. 14. Kumar A. Critical parameters optimized for accurate phase behavior modeling for heavy n-alkanes up to C100 using the Peng–Robinson equation of state / A. Kumar, R. Okino // Fluid Phase Equilibria. – 2012. – V. 335. – P. 46–59. 15. Лобурець А.Т. Вивчення критичних характеристик важких алканів за результатами низькотемпературних досліджень паро-рідинної рівноваги / А.Т. Лобурець, С.О. Заїка, Н.С. Ульченко // Академічна й університетська наука: результати та перспективи: зб. наук. пр. XII Міжнар. наук.-практ. конф., 6 груд. 2019 р. – Полтава: Нац. ун-т імені Юрія Кондратюка, 2019. – С. 111-116. 16. Zayika S.O., Loburets A.T. Application of statistical methods for modeling of "liquid-gas" thermodynamic systems of real substances // Математичне та імітаційне моделювання систем. МОДС 2018: міжнар. наук.-практ. конф., 25 - 29 черв. 2018 р.: тези доп. – Чернігів, 2018. – P. 106 –108.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ ПІДГОТОВЧИХ СТАДІЙ ФОРМУВАННЯ САМООЧИЩУЮЧИХСЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНО- АКТИВНИХ ПОКРИТТІВ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

**Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Бунякіна Н.В., Іваницька І.О.,
Китайгора К.О., Ханюков В.О., Горобець Д.О. (м. Полтава)**

Дана робота спрямована на пошук нових комплексних рішень для створення нового покоління флоат-скла для будівельної індустрії (як зовнішнього, так і інтер'єрного - дизайн-скління), покриття конструкцій сонячної фотоелектричної енергогенерації та інших спеціалізованих галузей: виробів з покриттям комплексної дії - з фотокаталітичними і гідрофільними властивостями за розробленими інноваційними технологіями та використанням