



від відповідних обласних управлінь СБУ. Це пояснюється неможливістю забезпечити значний обсяг робіт, пов'язаних із введенням архівно-слідчих справ у використання через велику завантаженість виконанням запитів соціально-правового характеру (особливо після прийому фільтраційних і трофейних документів колишнього КДБ стосовно громадян, які були вивезені на роботу до Німеччини), через брак вільних площ сховищ. Склалася ситуація, при якій архівно-слідчі справи розосереджені по різних архівах. Природно, логіка підказує, вони повинні концентруватися в одному місці, тим більше, що 1996 р. був створений Державний архів СБУ. Але рішення цього питання не є таким однозначним, оскільки:

— у посиланні численних публікацій за тематикою архівно-слідчих справ часто вказуються вихідні дані за місцем нинішнього зберігання — ЦДАГО України, державні архіви Волинської, Дніпропетровської та інших областей. Повернення цих матеріалів до архіву СБУ неминуче викличе плутанину при зазначенні джерел, які були використані у дисертаціях, статтях, монографіях;

— робітники тих архівів, що вже прийняли на зберігання згадані матеріали провели досить об'ємну роботу по їхньому опрацюванню;

— особливості зберігання документів у відомчому архіві Служби безпеки викличуть певні обмеження у використанні цього джерела.

Тому, вирішуючи питання про визначення місця постійного розміщення архівно-слідчих справ, необхідно знайти такий вихід, при якому норми зберігання документації відомчого архіву не перешкоджали б процесу їхнього залучення до наукового обігу та максимально враховували доробок державних архівів по науково-технічній обробці даного фонду.

¹ ЦДАГО України: Ф. 263.— Оп. 1.— Спр. 54825.

² Архів ГУ СБУ в Криму.

³ Там само.

⁴ Там само.

⁵ Там само.

⁶ Там само.— Спр. 03685.

⁷ ЦДАГО України: Ф. 263.— Оп. 1.— Спр. 54825.

⁸ Там само.— Спр. 32383 фп.

⁹ Архів ГУ СБУ в Криму.— Спр. 03695

Лідія Качановська
Федір Овчаренко
Анатолій Шурубуря

ВИКОРИСТАННЯ ОРГАНОКОМПЛЕКСІВ ДИСПЕРСНИХ МІНЕРАЛІВ У БІОЗАХИСНИХ МАТЕРІАЛАХ

Одержання матеріалів для реставрації та збереження творів мистецтва, живопису, документів із довготривалим строком дії — важлива проблема, яка потребує мобілізації зусиль науковців і фахівців різних галузей. Вискодисперсні природні мінерали, маючи достатні адсорбційні властивості, високу іонообмінну ємність та розвинуту поверхню, з успіхом можуть виконувати роль структуроутворювача, носія біозахисних речовин, наповнювача паперової основи з постійним рН. Розроблені нами методи синтезу органокомплексів як на зовнішній, так і на внутрішній поверхні шаруватих силікатів дають змогу поступово змінювати гідрофільну природу поверхні мінералу аж до повної її гідрофобізації або органофілізації. Цей підхід реалізує можливість одержання водних, неводних чи змішаних композицій пролонгованої дії для реставрації та захисту. Одним із зразків плівкоутворюючих матеріалів із біозахисними функціями є органосилікатні композиції, наповнені органомінералами.

Адгезійна взаємодія в наповненому дисперсними органосилікатами органосилікатному матеріалі (ОСМ) здебільшого визначається і умовами одержання композитів. Кількісною характеристикою такої взаємодії може бути залежність вмісту зв'язаного поліорганосилоксану



від температури толуолу-розчинника. При змішуванні поліорганосилоксану з наповнювачем уже в перший момент проходить їхня взаємодія і кількість зв'язаної смоли, визначена безпосередньо після змішування, складає біля 70%. З часом вона зростає, і цей процес прискорюється при нагріванні. В звичайних умовах максимальне значення зв'язаної смоли досягається за три доби, а при 145С максимум досягається за 1 год. і складає 90%. Подальше збільшення температури толуолу зменшує кількість зв'язаної смоли, що можна пояснити частковим руйнуванням зв'язків полімер-наповнювач. Якої-небудь істотної зміни в модифікуючому шарі частки органосилікату не відбувається, так як його термостабільність значно перевищує всі температурні режими одержання толуольних дисперсій ОСМ. На мал.1 приведено дані щодо визначення фізикомеханічних показників плівки ОСМ, які ми визначали в лабораторних умовах. Приведені дані свідчать, що температура прогрівання готового матеріалу чинить істотний вплив на його показники міцності.

Одним із способів одержання плівок ОСМ є перетворення проміжних олігоорганосилоксанів різної будови в полімери, просторово зшиті по функціональних групах. Просторові структури такого роду утворюються при прогріванні плівки ОСМ, у результаті якого проходить вшивання молекул по ОН-групах, по ненасичених зв'язках або при використанні різних каталізаторів та поліфункціональних компонентів. Жорсткість та еластичність просторово зшитих поліорганосилоксанів залежить від числа місткових силоксанових та інших видів зв'язків між ланцюгами молекул. Одним з основних способів одержання поперечних зв'язків є введення до ланцюга три- або тетрафункціональних ланок, що утворюються органотрихлор-, триалкоксиланами в процесі гідролітичної конденсації суміші мономерів. Особливо цікавим є введення в дисперсію ОСМ мінеральних наповнювачів із хімічно сорбованими на поверхні молекулами або радикалами, що містять реакційноздатні чи функціональні групи, каталітичноактивні відносно органосилоксанів. Активна взаємодія молекул поліорганосилоксанів, розчинених у органічному розчиннику, проходить уже на стадії змішування з органічною дисперсією наповнювача. Результатом цієї взаємодії може бути утворення просторово-зшитої структури з істотно зміненими властивостями. Особливу увагу в цьому випадку необхідно звертати на керування в'язкістю таких систем, які в окремих випадках вимагають уведення деструктуруючої добавки.

У процесі наповнення ОСМ проходить адсорбція макромолекул, їхніх сегментів або агрегатів макромолекул поліорганосилоксанів на поверхні наповнювачів. У цьому випадку ми маємо справу з адсорбцією часток, що безперервно змінюють розмір і форму, а також ступінь агрегації і характер структур. Це зумовлює складну залежність адсорбції від концентрації вихідних толуольних розчинів поліорганосилоксанів. Конформаційні та структурні зміни в розчинах поліорганосилоксанів обумовлюють складну концентраційну залежність адсорбції. Поряд із впливом на величину адсорбції таких важливих змінних, як концентрація розчину та тип розчинника, на характер структуроутворення та величину адсорбції значний вплив має температура процесу. Виявилось, що адсорбція молекул поліорганосилоксанів у нормальних умовах достатньо швидко призводить до насичення поверхні. При температурах, близьких до температури твердіння, процес десорбції настільки прискорюється, що ізотерма адсорбції практично не досягає насичення. Це саме явище спостерігається при використанні дисперсних силікатних наповнювачів з органофілізованою поверхнею. Найзначніше зниження адсорбції макромолекул та агрегатів поліорганосилоксанів, в'язкості одержаних дисперсій ми спостерігали у випадку обробки поверхні наповнювачів парофазним способом модифікаторами типу фенілметилдиметоксисилану, -амінопропілтриетоксисилану, вінілтриетоксисилану та інші. Плівкоутворюючі властивості таких суспензій дещо вищі, ніж у традиційних ОСМ. Дуже ефектними з цього погляду виявилися також модифікуючі сполуки на зразок органоциклоксилосанів. На підставі відомих уявлень про роль амінів у полімеризації органоциклоксилосанів можна припустити, що азот, який входить до аміногрупи, в результаті координації з атомом кремнію, акцепторні властивості якого обумовлені наявністю вільних орбіталей, полегшує розрив силоксанового зв'язку в макромолекулі полімеру.

З метою детальнішого вивчення механізму процесів синтезу органокомплексів дисперсних мінералів із біозахисними властивостями та довготривалим строком



використання був проведений комплекс фізико-хімічних досліджень структури та будови міжшарового простору органосилікату.

Спектр Cu-монтморилоніту, що адсорбував 7,1 ммоль/г ацетонітрилу або 0,8 ммоль піридину на 1 г глини, має в першому випадку примітні ознаки асиметричності, а в другому — є повністю асиметричним із розділеною надтонкою структурою в паралельній орієнтації. При зниженні температури до 77 К форма резонансної лінії Cu-монтморилоніту, насиченого піридином, залишається незмінною внаслідок статичного стану піридинових комплексів міді в міжшаровому просторі. Водночас Cu-зразки з адсорбованою водою й ацетонітрилом при 77 К дають асиметричні спектри, подібні за формою до спектрів Cu-монтморилоніту, насиченого піридином. Із отриманих даних можна зробити висновок про те, що рухливість комплексів міді з ацетонітрилом та особливо з піридином у міжшаровому просторі мінералу істотно нижча, ніж із водою.

Порівняння спектрів ЕПР із адсорбційними даними та значеннями першого базального відбиття дає змогу стверджувати, що при максі мальному насиченні Cu-монтморилоніту ацетонітрилом ($a = 7,1$ ммоль/г, $d_{001} = 16,4$ Å) у його міжшаровому просторі утворюються гексакомплекси $[Cu(CH_3CN)_6]^{2+}$. Їх розміри істотно більші від розмірів аналогічних аквакомплексів. У результаті цього утруднюється ефективне усереднення анізотропних параметрів спектра ЕПР (g-фактор і константа надтонкої структури A) міжшарових ацетонітрильних комплексів уже при кімнатній температурі, і, як наслідок, спостерігається деяка асиметричність резонансної лінії. Параметри спин-гамільтоніану низькотемпературних спектрів вивчених систем значно відрізняються між собою (табл. 1)¹. Це в першу чергу пояснюється тим, що ковалентність зв'язку іонів перехідних металів із азотвміщуючими лігандами звичайно істотно вище, ніж із кисеньвміщуючими, що і призводить у випадку ацетонітрильних і піридинових комплексів до зменшення g та збільшення A.

Таблиця 1
Параметри спектрів ЕПР при 77 К іонів Cu^{2+} в насиченому парами води, ацетонітрилу та піридину Cu-монтморилоніті

Адсорбат	g_{11}	g_{max}^*	A, ε
H ₂ O	2,406	2,063	125
CH ₃ CN	2,360	2,055	154
C ₂ H ₅ N	2,357	2,045	156

g_{max}^* — g-фактор точки поля, в якій спостерігається максимум інтенсивності похідної піка перпендикулярної орієнтації.

На мал.2 приведено записані при кімнатній температурі спектри ЕПР Mn-монтморилоніту, насиченого парами води, ацетонітрилу та піридину ($a = 16,5; 7,3$ та $1,2$ ммоль/г відповідно). Наявність добре розділених шести надтонких компонентів у спектрі гідратованого зразка свідчить про значну рухливість і як наслідок цього порівняно високу ефективну симетрію міжшарових аквакомплексів $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. Водночас Mn-монтморилоніт, насичений ацетонітрилом, характеризується лінією ЕПР зі слабо розділеною надтонкою структурою, а в спектрі зразка, що адсорбував піридин, остання не з'являється взагалі. Спектри Mn-монтморилоніту з адсорбованими речовинами, записані при 77 К, коли спотворення комплексів набуває статичного характеру, також представлені одиночною лінією без надтонкої структури.

З одержаних результатів можна зробити висновок, що рухливість міжшарових комплексів Mn^{2+} у ряді вода — ацетонітрил — піридин спадає. Зменшення рухливості комплексів сприяє проявленню в спектрі їхньої асиметричності — кожна індивідуальна компонента надтонкої структури розширюється², і в результаті ми реєструємо або "розмащення" (розмивання) спектра, або повну відсутність у ньому надтонкої структури.



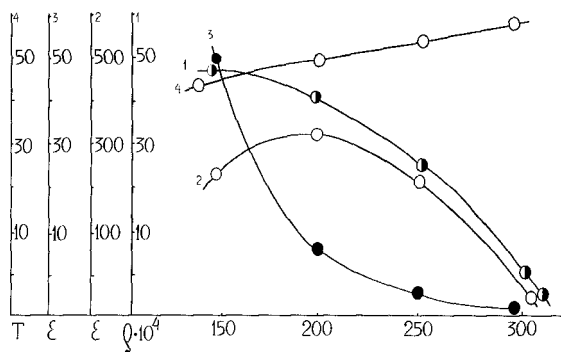
Як і у випадку Cu-монтморилоніту, вплив решітки на міжшарові комплекси, очевидно, особливо чітко проявляється для Mn-зразка, насиченого піридином.

Враховуючи результати, зазначені вище, а також рентгенівські, адсорбційні та спектральні дані, розглянемо будову міжшарових комплексних катіонів монтморилоніту з азотвміщуючими речовинами. У випадку зразків, що насичені двоохарядними обмінними катіонами з координаційним числом $n=6$ — Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} молекули ацетонітрилу, аміаку, так як і інших полярних речовин, що мають відносно невеликі розміри (вода, метанол), будуть прагнути до октаедричного розміщення навколо обмінних катіонів, що знаходяться посередині міжшарової області. Значення n та d_{001} свідчать, що для системи $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})$ -монтморилоніт-ацетонітрил така структура формується при $P/P_s=0,2$; при подальшому підвищенні тиску міжшаровина віддалі збільшується незначно, а молекули, які адсорбуються, лише заповнюють порожнечу в уже утвореному міжшаровому просторі товщиною $6,6 - 6,8 \text{ \AA}$ ³.

У випадку Cu-монтморилоніту з прониклим шаром ацетонітрилу нами вибрана 3-х координаційна форма комплексу $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$ із обмінними катіонами, які розташовані посередині міжшарової області. Інші адсорбовані молекули знаходяться в другій координаційній сфері обмінних катіонів. Не виключено, однак, що на першому етапі заповнення міжшарового простору Cu-монтморилоніту ацетонітрилом у координаційний поліедр обмінних катіонів Cu^{2+} входять 4 молекули CH_3CN . Проникнення другого шару адсорбату в міжшаровий простір Cu-монтморилоніту призводить до перебудови міжшарової області, в результаті якої Cu^{2+} -катіони виявляються оточеними 6-ма молекулами CH_3CN . При термовакuumній обробці монтморилоніту, насиченого ацетонітрилом, має місце зворотний процес — перехід об'ємних октаедричних катіонів $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ у плоскі $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$.⁴ При проникненні першого шару ацетонітрилу всередину до пакетів Na-монтморилоніту обмінні катіони Na^+ , залишаючись частково заглибленими в дитригональні лунки, взаємодіють кожен із 2 молекулами адсорбату. Після проникнення другого шару ацетонітрилу Na^+ катіони, очевидно, переходять в міжшарову область та взаємодіють із 6-ма молекулами CH_3CN .

Аналіз літератури про піридинові комплекси показує, що в координаційний поліедр катіонів металів звичайно входить 2 або 4 ліганди⁵. Одновимірний синтез Фур'є Na-монтморилоніту з молекулярним шаром адсорбованого піридину, який провели в роботі⁶, дав змогу водночас встановити, що атоми азоту і обмінні катіони розташовані посередині міжшарової області. Виходячи зі сказаного, а також із даних, які є в цій роботі, ми гадаємо, що в міжшаровому просторі Cu-монтморилоніту формуються комплексні катіони $[\text{Cu}(\text{Py})_3]^{2+}$. У координаційний поліедр Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} -катіонів, крім 4-х молекул піридину, можуть додатково входити 2 молекули води⁷.

Проведені дослідження показали, що шаруваті органомінерали, сорбуючи із атмосфери пари води, міцно її утримують і не дають змоги в широкому інтервалі змінювати вологість паперової основи різних документів та матеріалів. При цьому біозахисний органічний комплекс не змінює своїх властивостей, тривало реалізуючи бактеріцидні та фунгіцидні функції. Водні та змішані дисперсії мінералів просочують паперову основу, збільшують її міцність та інші фізико-механічні властивості завдяки значній адгезії частки до целюлози. Закріплені на паперовій чи іншій основі шар високодисперсного силікату регулює фізико-хімічні властивості матеріалу, сорбуючи надлишки кислоти чи лугу. Таким чином, спеціально підготовлені органосилікатні композиції є, без сумніву, перспективним матеріалом для реставраційних робіт та консервації архівних будівель, матеріалів і документів, а дослідження в цьому напрямку повинні продовжуватися.



Мал. 1. Вплив температури прогрівання на структуроутворення в полідиметилсилоксані:
 1 — опір розриву, $\text{кг/м}^2 \cdot 10^4$;
 2 — відносне видовження, %;
 3 — залишкове видовження, %;
 4 — твердість т, %.



Мал. 2. Спектри ЕПР іонів Mn^{2+} в насичених парах води (1), ацетонітрилу (2) та піридину (3) зразках Мп-монтморилоніту при 293 К

- ¹ Тарасевич Ю., Овчаренко Ф. Адсорбция на глинистых минералах.—К.: Наукова думка, 1975.—352 с.
- ² Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений.—М.: Мир, 1965.
- ³ Van Olphen H. An introduction to clay to clay colloid chemistry / N.Y.—London: terscience, 1963.
- ⁴ Неймарк И.Е. //Основные проблемы теории физической адсорбции.—М.: Наука, 1970.— С.151.
- ⁵ Gill N.S. et al. J.Inorg. Nucl. Chem.—1961.—V.18.—P.79.
- ⁶ Greene-Kelly R. Transs. Faraday Soc.—1955.—V.51.—P.412.
- ⁷ Перри Р., Келлер Р.// Химия координационных соединений.—М.: ИЛ, 1960.—С.102.