

УДК 544

Олександр РЕШЕТНЯК

ПРОФЕСОР ЄВГЕН КОВАЛЬЧУК ТА НАУКОВА ШКОЛА «ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОЛІМЕРІВ»: 2019 – РІК ДВОХ ЮВІЛЕЇВ

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

Проаналізовано творчий доробок та внесок у розвиток наукової школи «Фізико-хімія полімерів» кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка професора Євгена Ковальчука. Головними напрямками його наукової діяльності було дослідження електрохімічно ініційованої полімеризації вінілових мономерів, синтез та застосування електропровідних полімерів з системою спряжених π -зв'язків, фізична хімія нанорозмірних систем, квантова хімія тощо. Особливу увагу приділено явищу електрохемілюмінесценції та питанням практичного використання електропровідних полімерів та композитів на їхній основі.

Ключові слова: полімеризація, вінілові мономери, електропровідні полімери, електрохемілюмінесценція.

Вступ

Цього року наукова школа “Фізико-хімія полімерів” кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка святкує свій ювілей. Саме 25 років тому вийшли Накази Міністерства освіти України “Про підсумки акредитації вузів України” № 186 від 17.06.1994 р., № 229 від 13.07.1994 р. та № 278 від 3.10.1994 р., які офіційно визнали цю відому як в Україні, так і далеко за її межами, наукову школу. Біля її витоків стояли такі визначні особистості як академік Роман Кучер, професори Олександр Юрженко, Тихон Полонський та Микола Цветков, доценти Мирослава Ковбуз, Георгій Сторож та Ігор Малєєв (рис. 1). Поряд з професором Михайлом Солтисом, доцентами Анатолієм Українцем, Віктором Закордонським, Раїсою Марківською та Валерієм Гнуненком, професор Євген Ковальчук належить до другого покоління науковців кафедри фізичної та колоїдної хімії (рис. 2), які розвинули здобутки своїх вчителів, утвердили та вивели на якісно новий рівень наукову школу кафедри фізичної та колоїдної хімії Франкового Університету.

7 січня 2019 року професорові Є. Ковальчуку виповнилося б **80 років**. Саме на його каденцію як завідувача кафедри (1992–2012 рр.) припадає визнання наукової школи «Фізико-хімія полімерів», тож саме він є її першим офіційним науковим керівником. Тож у цій праці зроблена спроба узагальнити результати наукових

досліджень та внесок у розвиток наукової школи “Фізико-хімія полімерів” кафедри фізичної та колоїдної хімії члена Наукового товариства імені Шевченка, заслуженого професора Львівського національного університету імені Івана Франка Євгена Прокоповича Ковальчука.



Рис. 1. Колектив кафедри фізичної та колоїдної хімії (кінець 1960-их років).

Зліва направо: перший ряд – Георгій Сторож, Емілія Деркач, Тихон Полонський, Роман Кучер; другий ряд – Ярослав Татомир, Галина Білоцька, Микола Цветков, Лідія Єльчищева, Юрій Мартинюк-Лотоцький, Євген Ковальчук; третій ряд – Йосип Шевчук, Олександра Пожидаєва, Онуфрій Банах, Антоніна Скадова, Михайло Солтис.

Fig. 1. The staff of the Department of Physical and Colloid Chemistry (late 1960s).

From left to right: front row – Georgiy Storozh, Emiliya Derkach, Tykhon Polonskyj, Roman Kucher; second row – Yaroslav Tatomyr, Galyna Belots'ka, Mykola Tsvetkov, Lidiya Yel'chysheva, Yuriy Martynyuk-Lotots'kyj, Eugen Koval'chuk; third row – Josyp Shevchuk, Oleksandra Pozhydayeva, Onufriy Banakh, Antonina Skadova, Mykhaylo Soltys.

1. Електрохімічно ініційована радикальна полімеризація вінілових мономерів

У 1961 році професором М. Цветковим було опубліковано результати досліджень полімеризації метилметакрилату під впливом катодного водню – піонерську у Радянському Союзі роботу, присвячену електрохімічній полімеризації [Цветков Н.С. *Высокомолекуляр. соед.* 1961. Т. 3, № 4. С. 549–554]. Було показано, що атомарний водень, який виділяється під час електролізу, ініціює полімеризацію вінілового мономера, яка триває навіть після припинення поляризації електрода. Саме ця робота багато в чому визначила напрями подальших наукових досліджень кафедри фізичної та колоїдної хімії загалом та Євгена Ковальчука зокрема. Розвинувши ідеї та підходи свого вчителя – професора Миколи Цветкова, професором Є. Ковальчуком було вперше:



Рис. 2. Колектив кафедри фізичної та колоїдної хімії (2004–2005 рр.).

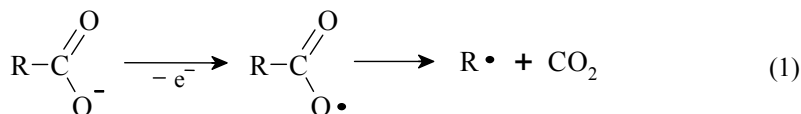
Зліва направо: перший ряд – Зоряна Турик, Ірина Гринчишин, Євген Ковальчук, Лідія Беднарська (Бойчишин), Оксана Герцик; другий ряд – Віра Гаврилів, Анатолій Українець, Віктор Закордонський, Ярослав Ковалишин, Мирослава Ковбуз; третій ряд – Михайло Солтис, Андрій Сітар, Олег Бурка, Василь Сметанецький, Лариса Стеценко; четвертий ряд – Богдан Остапович, Олена Аксіментьєва, Любов Федущинська, Михайло Яцишин.

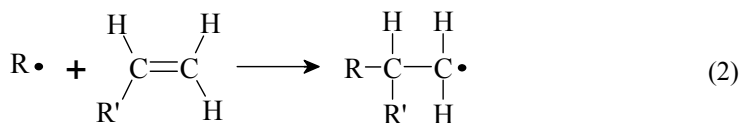
Fig. 2. The staff of the Department of Physical and Colloid Chemistry (2004–2005).

From left to right: front row – Zoryana Turyk, Iryna Grynchyshyn, Eugen Koval'chuk, Lidiya Bednarskay (Boichyshyn), Oksana Hertsyk; second row – Vira Gavryliv, Anatoliy Ukrainets, Viktor Zakordonskyj, Yaroslav Kovalyshyn, Myroslava Kovbuz; third row – Mykhaylo Soltys, Andriy Sitar, Oleg Burka, Vasyl Smetanetskyj, Larysa Stetsenko; fourth row – Bohdan Ostapovych, Olena Aksimentyeva, Lyubov Fedushyns'ka, Mykhaylo Yatsyshyn.

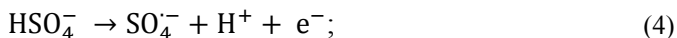
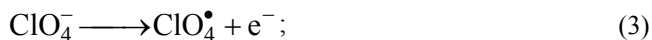
1) запропоновано нові методи ініціювання, досліджено закономірності та визначено кінетичні характеристики радикальної полімеризації вінілових мономерів в умовах анодної поляризації електродів, а саме:

- інтермедіатами електроокиснення карбокси-анонів (електросинтезу Кольбе) у водно-етиленгліколевому середовищі [1–6]





- проміжними частинками окиснення аніонів мінеральних кисневмісних кислот, а саме перхлоратної та сульфатної [7–9]



- електрохімічним окисненням катіонів змінного ступеня окиснення на інертному аноді [10, 11];
- у присутності редокс-системи $\text{Me}^{n+} - \text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ (де Me^{n+} – іони металів змінного ступеня окиснення, а саме Fe, Ni, Co, V, In, Cu, Cr, Mn та Ce, які генеруються анодним розчиненням відповідного металу; $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ – пероксосулука, зокрема іони $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) [12–15].

2) запропоновано методи отримання метал-наповнених полімерних композитів з рівномірним розподілом частинок наповнювача по всьому об'єму полімерної матриці та запропоновано механізм ініціювання радикальної полімеризації іонами пероксодисульфату в присутності частинок металу [16–22].

3) досліджено кінетичні особливості катодної полімеризації, ініційованої інтермедіатами відновлення солей арендіазонію [23–26]:



4) досліджено особливості відкладення полімерної фази у вигляді плівки на струмопровідних поверхнях (електродах) за електрохімічного ініціювання полімеризації як в розчині, так і в емульсії чи дисперсії мономерів і полімерів. Запропоновано механізм полімеризаційного нанесення, який об'єднує стадії утворення макроланцюгів та їх відкладення на поверхні. Було показано, що плівкоутворення, залежно від фазового стану мономер-полімерної суміші, може протікати за адсорбційно-моношаровим, адсорбційно-рівноважним та коагуляційно-дестабілізаційним механізмами [27, 28].

Результати роботи у даному напрямі були узагальнені Євгеном Ковальчуком у докторській дисертаційній роботі «Електрохімічна полімеризація вінілових мономерів» (1985), основні положення якої знайшли своє відображення також у двох монографіях [29, 30]. Щодо практичної значимості результату, то їх основна цінність полягає у створенні нових методів ініціювання радикальної полімеризації, які забезпечували високу швидкість конверсії вихідних мономерів (1–12 %/хв), а також реалізації методу полімеризаційного нанесення рівномірного полімерного/композитного шару з захисними, декоративними та спеціальними властивостями на поверхню струмопровідних поверхонь.

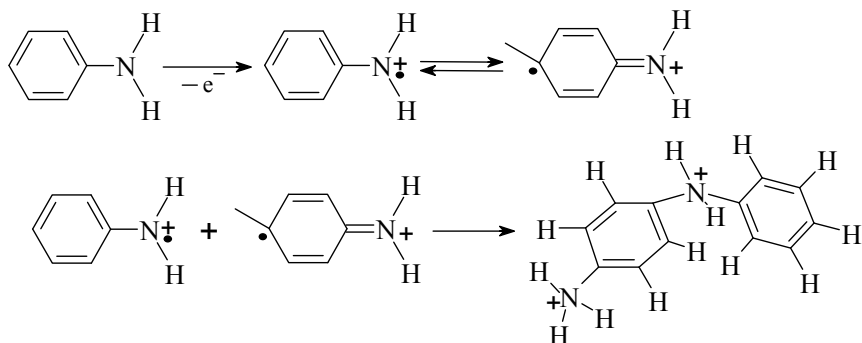
2. Електропровідні полімери

Особливістю характеру професора Є. Ковальчука було бажання завжди йти в ногу з часом, перебувати на вістрі найсучасніших і найперспективніших наукових

пошуків. Тож відкриття 1977 року нового класу високомолекулярних сполук, а саме електропровідних полімерів (ЕПП) з системою спряжених π -зв'язків, не могло залишити його байдужим. Роботи у цій царині почалися з досліджень поліацетилену [31–33], результатом чого стало авторське свідоцтво на спосіб синтезу цього полімеру [34]. Проте надалі увага науковця переключилася на більш «вдячні» та перспективніші об'єкти, а саме поліанілін (ПАН) [35, 36] та його похідні, дослідження яких на кафедрі фізичної та колоїдної хімії продовжується протягом двох останніх десятиліть.

Серед найважливіших досягнень професора Є. Ковальчука в галузі ЕПП можна виділити:

1) Запропонований ним механізм окиснювальної поліконденсації аніліну та його похідних на початкових стадіях процесу. На основі квантово-хімічних розрахунків показано, що як хімічний, так і електрохімічний синтез полімеру є сукупністю процесів перенесення електрона з утворенням первинних частинок у дублетному стані, з їх наступною ізомеризацією, депротонуванням та рекомбінацією [37, 38]:



Аналіз рекомбінації первинних частинок радикальної природи засвідчив, що найімовірнішим є утворення димерів типу “голова до хвоста”, що можливо внаслідок ізомеризації первинних вільних чи катіон-радикалів у частинки хіноїдного типу. Подальше зростання ланцюга до полімерних розмірів є наслідком аналогічної взаємодії по типу “голова до хвоста” між димерними частинками та первинними радикальними частинками (або подібними до них продуктами окиснення димерів).

2) Детально проаналізовано ефекти природи та положення замісника у ароматичному кільці аніліну на протікання окиснювальної поліконденсації відповідного мономеру та структуру одержуваних продуктів [39]. Показано, що наявність сильного електрон-акцепторна, зокрема нітро-групи, унеможливує отримання полімерних продуктів як під час хімічного, так і електрохімічного синтезу незалежно від її положення у ароматичному ядрі [40]. Водночас реакційна здатність похідних аніліну з електрондонорними замісниками визначається не лише перерозподілом електронної густини у молекулі, але й орієнтацією молекул в адсорбційному шарі під час електрохімічної поліконденсації [41].

3) На прикладі люмінолу [42, 43] показано, що шляхом підбору природи і складу водно-органічного розчинника, а також окиснювача, можна здійснити хімічну окиснювальну конденсацію практично будь-яких похідних аніліну. При цьому заміна окиснювача може впливати не лише на вихід, але й структуру поліконден-

сату. Зокрема за використання KIO_3 окиснення люмінолу відбувається по гідразинній групі, тоді як окиснювальний потенціал $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ достатній для окиснення аміно-групи люмінолу, результатом чого є формування полімеру.

4) Показано, що електроди, модифіковані тонкими плівками ПАН чи його похідних, є перспективними платформами при створенні хемо- та біосенсорів [44–56] для визначення різноманітних неорганічних та органічних аналітів.

Проте поданими вище результатами наукові дослідження професора Ковальчука Є.П. в галузі електропровідних полімерів далеко не вичерпуються. Під його керівництвом проводилися дослідження електрохімічного синтезу нових ЕПП на основі карбазолів, піролу та тіофенів, властивостей полімер-мінеральних композитів, хімічних джерел струму (головно літєвих та магнієвих) на основі електропровідних полімерів [57–61] тощо. Зокрема останні роботи професора Є. Ковальчука [62, 63], які започаткували ще один напрям досліджень наукової школи «Фізико-хімія полімерів», були присвячені дослідженню електрокаталітичних властивостей нанокompозитів на основі ЕПП та наночастинок благородних металів.

3. Електрохемілюмінесценція

Аналізуючи науковий доробок професора Є.Ковальчука неможливо пройти повз ще один «екзотичний» напрям його наукових досліджень. Йдеться про вивчення електрохемілюмінесценції (ЕХЛ), яка, здавалося б, немає жодного відношення до фізико-хімії полімерів. Проте саме професором Є. Ковальчуком з співробітниками було зафіксовано генерування світлового випромінювання під час електрохімічного синтезу поліаніліну за високих значень потенціалу робочого електрода (понад +1,6 В) [64]. Було з'ясовано, що її джерелом є вторинні перетворення окисненої форми поліаніліну (перніграніліну), а саме деструкція та зшивання полімерних ланцюгів унаслідок їх взаємодії з високореакційноздатними радикальними інтермедіатами окиснення води або фонового електроліту.

Більше того, було встановлено, що ЕХЛ простежиться під час електрохімічного ініціювання полімеризації, зокрема під час відновлення аніонів пероксодисульфату у водних розчинах [65, 66] чи катіонів арендіазонію у апротонному середовищі [67, 68], а також окиснення перхлорат-аніонів [69]. Дослідження механізмів цього явища [70–72] показали, що його джерелом є, головню, рекомбінація частинок дублетної природи з утворенням продуктів у збудженому електронному стані. Водночас ті ж високореакційноздатні частинки є ініціаторами полімеризації, а значить при введенні мономерів у систему реакція (1) конкуруватиме з реакцією рекомбінації радикалів з утворенням емітера випромінювання, тобто інтенсивність ЕХЛ зменшуватимуться. У результаті, було запропоновано використати залежність інтенсивності ЕХЛ від концентрації мономеру для дослідження кінетики полімеризації, а саме для контролю за процесом зародження полімерних ланцюгів [67, 73, 74].

Було встановлено, що загальним для ЕХЛ як пероксодисульфатів [67], так і солей арендіазонію [73] є експоненціальний вигляд зміни максимальної інтенсивності свічення ($I_{\text{ЕХЛ, max}}$) від концентрації акцептора – мономерів вінілового ряду. Тож аналітичну залежність зміни інтенсивності максимального свічення від концентрації акцептуючих додатків можна записати у вигляді

$$-\frac{dI_{\text{EXЛ, max}}}{dC} = k_{ac} I_{\text{EXЛ, max}} \quad (6)$$

Інтегрування цього рівняння в межах $I_{\text{EXЛ, max}}^{\circ}$ до $I_{\text{EXЛ, max}}$ та від $C=0$ до C приводить до інтегрального рівняння, що нагадує рівняння Ламберта–Бера, але відноситься до випромінювання світла:

$$\ln \frac{I_{\text{EXЛ, max}}^{\circ}}{I_{\text{EXЛ, max}}} = k_{ac} C \quad (7)$$

Тут $I_{\text{EXЛ, max}}^{\circ}$ та $I_{\text{EXЛ, max}}$ – максимальна інтенсивність свічення ($\text{імп} \cdot \text{с}^{-1}$) у відсутності та після додавання акцептора вільнорадикальних частинок, відповідно; C – концентрація акцептора, k_{ac} – константа акцептування ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$), що характеризує реакційну здатність радикалів у реакції з акцепторами (мономерами). Виходячи з рівняння (7), були визначені константи акцептування мономерами вінілового ряду фенільних радикалів та сульфат аніон-радикалів – інтермедіатів одноелектронного електрохімічного відновлення катіонів бензендіазонію (рівняння (5)) чи пероксодисульфат-аніонів



Було з'ясовано, що величина константи акцептування залежить не лише від значень густини струму поляризації та концентрації прекурсорів вільнорадикальних частинок, але й від природи електрода та акцептуючого додатка. При цьому виходи полімерів добре корелюють з величинами констант акцептування.

Дана стаття лише частково охоплює наукові уподобання та здобутки професора Євгена Ковальчука. Отримані ним результати присвячені іншим тематикам, як то квантово-хімічні розрахунки, дослідження нанорозмірних систем, електрохімія органічних сполук (насамперед солей арендіазонію, акридинів, пероксидних сполук), фізико-хімія композитних матеріалів, модифікація поверхні твердого тіла самоорганізованими шарами тощо заслуговують окремого розгляду. Євгена Прокоповича відзначала величезна працездатність, вміння бачити нове у здавалося б добре вивчених об'єктах та, головню, розвинута наукова інтуїція. Як наслідок, його науковий доробок і надалі залишається актуальним. Свідченням цього є дані наукометричної бази Scopus [75]. Починаючи з 1997 року, 46 його робіт, індексованих цією базою, цитувалися понад 300 разів. При цьому максимум цитувань припадає на 2017 рік – рік, коли професора Є. Ковальчука вже 5 років не було з нами (рис. 3).

Ідеї та підходи професора Є. Ковальчука продовжують успішно розвивати його учні. Вшануванням Євгена Ковальчука та визнанням його внеску у становлення наукової школи «Фізико-хімія полімерів» загалом та, зокрема, в розвиток наукового напрямку, пов'язаного з електропровідними полімерами, стала присвячена йому монографія «Розрахунковий та експериментальний аналіз функціональних матеріалів» [76], підготовлена та видана колективом кафедри фізичної та колоїдної хімії у 2017 р.

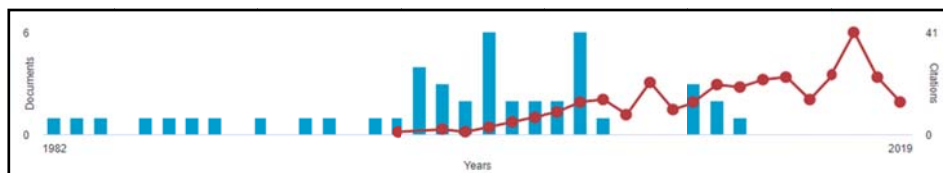


Рис. 3. Публікаційна активність та цитованість праць професора Є. Ковальчука протягом 1982–2019 років за даними наукометричної бази даних Scopus станом на жовтень 2019 року.

Fig. 3. Publication activity and citation of the works of Professor E. Koval'chuk during 1982–2019 as of October 2019 according to the Scopus scientometric database.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Tsvetkov M.S., Koval'chuk E.P.* Electrochemical initiation of the polymerization of methyl methacrylate in the water-glycol medium // *Visnyk Lviv Univ. Ser. khim.* – 1965. – Vol. 8. – P. 24–27 (in Ukrainian).
2. *Koval'chuk E.P., Tsvetkov M.S.* Anodic polymerization of methyl methacrylate in ethylene glycol solution // *Visnyk Lviv Univ. Ser. khim.* – 1967. – Vol. 9. – P. 72–75 (in Ukrainian).
3. *Tsvetkov N.S., Koval'chuk E.P.* Electrochemical initiation of the polymerization reaction of the amides of acrylic and methacrylic acids // *Ukr. khim. zhurnal.* – 1969. – Vol. 35, Is. 11. – P. 1207–1208 (in Russian).
4. *Tsvetkov N.S., Koval'chuk E.P., Gnutenko V.A.* Anodic polymerization of acrylamide // *Visnyk Lviv Univ. Ser. khim.* – 1969. – Vol. 11. – P. 64–66 (in Ukrainian).
5. *Tsvetkov N.S., Gnutenko V.A., Koval'chuk E.P.* Effect of electrolysis conditions on the kinetics of the anodic polymerization of the amide of acrylic acid // *Synthesis and physico-chemistry of polymers. Is. 2.* – Kiev: Naukova dumka, 1973. – P. 16–20 (in Russian).
6. *Fioshin M.Ya., Koval'chuk E.P., Tsvetkov N.S.* Kinetics of the anodic polymerization of acrylamide // *Elektrokhimia.* – 1969. – Vol. 5, Is. 10. – P. 1188–1191 (in Russian).
7. *Tsvetkov N.S., Koval'chuk E.P.* Anodic polymerization of acrylonitrile in a solution of sulfuric acid // *Elektrokhimia.* – 1969. – Vol. 5, Is. 8. – P. 909–911 (in Russian).
8. *Koval'chuk E.P., Tsvetkov N.S.* Electrolysis of perchloric acid solutions in the presence of acrylonitrile // *Elektrokhimia.* – 1969. – Vol. 5, Is. 7. – P. 848–850 (in Russian).
9. *Tsvetkov N.S., Gnutenko V.A., Koval'chuk E.P.* Electrolysis of ammonium perchlorate solutions in the presence of the methyl ester of acrylic acid // *Ukr. khim. zhurnal.* – 1975. – Vol. 41, Is. 4. – P. 349–353 (in Russian).
10. *Tsvetkov N.S., Koval'chuk E.P.* Electrochemical initiation of polymerization reaction on the anode // *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Ser. B.* – 1969. – Vol. 11, Is. 1. – P. 42–44 (in Russian).
11. *Koval'chuk E.P., Tsvetkov N.S., Prisyazhnyj V.M.* Polymerization of acrylonitrile during the electrolysis of divalent manganese salts in the presence of oxalic acid // *Ukr. khim. zhurnal.* – 1979. – Vol. 45, Is. 6. – P. 543–546 (in Russian).
12. *Koval'chuk E.P., Fioshin M.Ya., Gnutenko V.A.* Polymerization of vinyl monomers using soluble anodes. Polymerization of acrylamide on anodes from metals of variable valence // *Elektrokhimia.* – 1977. – Vol. 13, Is. 1. – P. 139–141 (in Russian).

13. *Koval'chuk E.P., Tsvetkov N.S., Gnutenko V.A., Prykhods'kyj V.S.* Polymerization of vinyl monomers using soluble anodes // *Visnyk Lviv Univ. Ser. khim.* – 1974. – Vol. 15. – P. 80–84 (in Ukrainian).
14. *Koval'chuk E.P., Fioshin M.Ya., Tsvetkov N.S.* Polymerization of vinyl monomers using soluble anodes. II. Kinetic laws of the polymerization of acrylonitrile on a steel anode // *Elektrokhimiya.* – 1976. – Vol. 12, Is 10. – P. 1558–1561 (in Russian).
15. *Koval'chuk E.P., Fioshin M.Ya., Tsvetkov N.S., Polikha V.E.* Polymerization of vinyl monomers using soluble anodes. III. Polymerization of acrylonitrile on copper anode // *Elektrokhimiya.* Deposited in VINITI, No. 5393–76 (in Russian).
16. *Koval'chuk E.P., Prisyazhnyj V.M., Polikha V.E.* Features of production of metal-polymers in the process of cathodic metal deposition // *Vestnik Lvov Univ. Ser. Khim.* – 1978. – Vol. 20. – P. 26–30 (in Russian).
17. *Koval'chuk E.P., Tsvetkov N.S., Krupak I.N., Prisyazhnyj V.M.* The method of coatings production // USSR Copyright Certificate No. 882643. Publ. 23.11.1981. Bulletin No. 43/1981 (in Russian).
18. *Koval'chuk E.P., Izenitskiy M.F., Ganushchak N.I., Bilaya Ye.Ye.* The method of filled acrylic polymers production // USSR Copyright Certificate No. 1516483 A1. Publ. 23.10.1989. Bulletin No. № 39/1989 (in Russian).
19. *Koval'chuk E.P., Plyusnina T.A., Aksimentyeva E.I.* A method of conducting metal-filled (co)polymers production // USSR Copyright Certificate No. 1563210 A1. Publ. 08.01.1990 (in Russian).
20. *Aksimentyeva E.I., Koval'chuk E.P., Bodakovskaya Yu.V.* Composition for metal-polymer coating // USSR Copyright Certificate No. 1587894 A1. Publ. 22.04.1990 (in Russian).
21. *Koval'chuk E.P., Kucher R.V., Izenitskiy M.F.* Composition for production of filled polymer // USSR Copyright Certificate No. 1599357 A1. Publ. 15.10.1990. Bulletin No. № 38/1990 (in Russian).
22. *Plyusnina T.A., Koval'chuk E.P., Aksimentyeva E.I.* Electrochemical disintegration of indium anodes in the presence of unsaturated compounds // *Zhurnal obshchei khimii.* – 1992. – Vol. 62, Is. 12. – P. 2653–2655 (in Russian).
23. *Koval'chuk E.P., Ganushchak N.I., Kopylets V.I. et al.* Reduction of diazonium salts on a copper cathode in the presence of acrylamide // *Zhurnal obshchei khimii.* – 1982. – Vol. 52, Is. 11 – P. 2540–2543 (in Russian).
24. *Koval'chuk E.P., Ganushchak N.I., Obushak N.D., Trifonova G.V.* Electrochemical reduction of aryldiazonium chlorides in the presence of unsaturated compounds // *Zhurnal obshchei khimii.* – 1984. – Vol. 54, Is. 10. – P. 2334–2337 (in Russian).
25. *Ganushchak N.I., Obushak N.D., Koval'chuk E.P., Fedorov B.S.* Interaction of diaryliodonium salts with unsaturated compounds // *Ukr. khim. zhurnal.* – 1985. – Vol. 51, Is. 10. – P. 1081–1083 (in Russian).
26. *Koval'chuk E.P., Mirkind L.A., Aksimentyeva E.I. et al.* Features of the formation of polyacrylamide films on copper electrodes in the presence of diazocompounds // *Lakokrasochnie materialy i ikh primenenie.* – 1986. – Is. 2. – P. 33–35 (in Russian).
27. *Koval'chuk E.P., Fioshin M.Ya., Tsvetkov N.S., Gnutenko V.A.* Polymerization of vinyl monomers using soluble anodes. I. Polymerization of acrylonitrile on a steel anode // *Elektrokhimiya.* – 1972. – Vol. 10, Is. 7. – P. 1044–1050 (in Russian).
28. *Koval'chuk E.P., Fedonyuk I.K., Krupak I.N.* Regularities of the formation of polymeric coating during electrochemical initiation // *Vestnik Lvov Univ. Ser. khim.* – 1978. – Vol. 20. – P. 38–42 (in Russian).

29. *Aksimentyeva E.I., Koval'chuk E.P., Mirkind L.A.* Electrochemical polymerization on the surface of metals / Ways of acceleration of the scientific and technological progress in the paint and varnish industry. – Moscow: NIITEKhim, 1985. – P. 9–17 (in Russian).
30. *Koval'chuk E.P., Aksimentyeva E.I., Tomilov A.P.* Electrosynthesis of polymers on the metals surface. – Moscow: Khimia, 1991. – 224 p. (in Russian).
31. *Koval'chuk E.P., Aksimentyeva E.I., Plyushina T.A. et al.* Electrochemical properties of polyacetylene // News of the electrochemistry of organic compounds: XII All-Union Conference on Electrochemistry of Organic Compounds: Abstracts. Moscow-Karaganda, October 10–13, 1990. – Moscow, 1990. – P. 194–195 (in Russian).
32. *Koval'chuk E.P., Pankevich T.V., Krupak I.N. et al.* Electrosynthesis of polyacetylene on metallic surfaces // News of the electrochemistry of organic compounds: XII All-Union Conference on Electrochemistry of Organic Compounds: Abstracts. Moscow-Karaganda, October 10–13, 1990. – Moscow, 1990. – P. 195–196 (in Russian).
33. *Koval'chuk E.P., Kovalyshyn Ya., Klenina O. et al.* Electrochemical synthesis, doping and possibilities of application of polyacetylene // Polish J. Chem. – 2000. – Vol. 74. – P. 1299–1310.
34. *Koval'chuk E.P., Pazders'kyj Yu.A., Aksimentyeva E.I. et al.* The method of the electrochemical deposition of polyacetylene // USSR Copyright Certificate No. 1733437. Publ. 15.05.1992. Bulletin No. 18/1992 (in Russian).
35. *Aksimentyeva E.I., Zakordonskyj V.P., Koval'chuk E.P. et al.* Method of polyaniline production // USSR Copyright Certificate No. 1772110. Publ. 23.04.1993. Bulletin No. 15/1993 (in Russian).
36. *Aksimentyeva O.I., Koval'chuk E.P., Zakordonskyj V.P., Plusnina T.A.* Studies of electrochemical deposition and modification of polyaniline by cyclic voltammetry // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 1992. – Is. 32. – P. 49–54 (in Ukrainian).
37. *Koval'chuk E. P., Whittingham M. S., Skolozdra O. M. et al.* Copolymers of aniline and nitroanilines. Part I. Mechanism of aniline oxidation polycondensation // Mater. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 69, Nos. 1–3. – P. 154–162 ([https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00393-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00393-X)).
38. *Koval'chuk E., Golovats'ka N., Blażejowski J.* Analysis of the initial stage of aniline oxidative condensation // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2002. – Is. 41. – P. 228–233 (in Ukrainian).
39. *Koval'chuk E., Sribnyj V., Blażejowski J.* Reactivity of aromatic amines in oxidative condensation reactions // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2002. – Is. 42, Pt. 1. – P. 142–145 (in Ukrainian).
40. *Koval'chuk E. P., Whittingham M. S., Skolozdra O. M. et al.* Polyaniline and copolymer aniline and ortho-nitroaniline. Part II. Physicochemical properties // Mater. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 70, No. 1. – P. 38–48 ([https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00391-6](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00391-6)).
41. *Koval'chuk E. P., Stratan N. V., Reshetnyak O. V. et al.* Synthesis and properties of the poly-anisidines // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 142, Is. 4. – P. 217–224 ([https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00748-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00748-2)).
42. *Koval'chuk E., Grynychyshyn I.* Chemical oxidation of luminol by ammonium peroxodisulfate // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2004. – Vol. 44. – P. 202–208 (in Ukrainian).
43. *Koval'chuk E.P., Grynychyshyn I.V., Reshetnyak O.V., Blażejowski J.* Oxidative condensation and chemiluminescence of 5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione // Euro. Polym. J. – 2005. – Vol. 41, Is. 6. – P. 1315–1325 (<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.01.001>).
44. *Koval'chuk E.P., Grynychyshyn I.V., Maksymchuk V.S.* Amperometric glucose sensor on polyluminol platform // Ukr. khim. zhurnal. – 2005. – Vol. 71, Is. 7. – P. 46–50 (in Ukrainian).

45. Koval'chuk E.P., Ostapovych B.B., Turyk Z.L., Błażejowski J. Polymeric platforms for enzymatic electrodes // Visnyk Kharkiv Nat. Univ. – 2005. – No. 648, Khimia. – Is. 12 (35). – P. 68–71 (in Ukrainian).
46. Koval'chuk E.P., Ostapovych B.B., Turyk Z.L. et al. Synthesis and studies of electrically conductive polymer platforms for biosensors // Ukr. khim. zhurnal. – 2006. – Vol. 72, Is. 11. – P. 35–42 (in Ukrainian).
47. Koval'chuk E.P., Kovalyshyn Ya.S., Kekis I.V., Lagots'ka R.V. Amperometric ureasic biosensor // Ukr. khim. zhurnal. – 2008. – Vol. 72, Is. 6. – P. 103–106. (in Ukrainian)
48. Grynychyshyn I., Koval'chuk E., Maksymchuk V. Electrochemical urea biosensor // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2006. – Vol. 47. – P. 244–248 (in Ukrainian).
49. Turyk Z., Ostapovych B., Kovalyshyn Ya., Koval'chuk E. Enzymatic electrodes for the determination of aliphatic alcohols // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2006. – Vol. 47. – P. 279–284 (in Ukrainian).
50. Koval'chuk E., Pereviznyk O., Maksymchuk V., Makarovs'ka R. Electrochemical quartz microbalance ammonia sensor // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2006. – Vol. 47. – P. 290–294 (in Ukrainian).
51. Koval'chuk E.P., Volkov S.V. Electrochemical sensorics // Ukr. khim. zhurnal. – 2007. – Vol. 73, Is. 10. – P. 1–31 (in Russian).
52. Koval'chuk E., Błażejowski J. Chemosensorics // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2007. – Vol. 48, Pt. 2. – P. 56–80 (in Ukrainian).
53. Koval'chuk E., Pereviznyk O., Pidlypna N. Heterophasic synthesis and sensory properties of polyanilines // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2009. – Vol. 50. – P. 317–323 (in Ukrainian).
54. Stasyuk N., Smutok O., Gayda G. et al. A new bi-enzyme potentiometric sensor for arginine analysis based on recombinant human arginase I and commercial use // J. Mater. Sci. Eng. – 2011. – Vol. 1, Is. 6A. – P. 819–827.
55. Stasyuk N., Smutok O., Gayda G. et al. Bi-enzyme L-arginine-selective amperometric biosensor based on ammonium-sensing polyaniline-modified electrode // Biosens. Bioelectron. – 2012. – Vol. 37, No. 1. – P. 46–52 (<https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.04.031>).
56. Stasyuk N.Ye., Gayda G.Z., Gonchar M.V., Koval'chuk E.P. Amperometric chemosensors for the determination of ammonium ions // Visn. Kharkiv Nat. Univ. Ser. Khim. – 2012. – No. 1026. – Is. 21 (44). – P. 258–263 (in Ukrainian).
57. Koval'chuk E., Stratan N., Błażejowski J. Main aspects of electrochemical oxidation of the isomers of anisidine and its application in magnesium power sources // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2000. – Vol. 39. – P. 297–302 (in Ukrainian).
58. Skolozdra O., Koval'chuk E. Chemical power sources with polyaminophenol cathodes // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2000. – Vol. 39. – P. 336–341 (in Ukrainian).
59. Koval'chuk E.P., Skolozdra O., Reshetnyak O., Błażejowski J. Usage of polyanilines as cathode materials in magnesium power sources // Ukr. khim. zhurnal. – 2001. – Vol. 67, Iss. 3–4. – P. 99–103 (in Ukrainian).
60. Stratan N., Koval'chuk E., Kebas G. Electrochemical and chemical oxidation of congo red. The products of its oxidation as a cathode material for the lithium power sources // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2001. – Vol. 40. – P. 221–225 (in Ukrainian).
61. Koval'chuk E., Ostapovych B., Oseledets' M., Turyk Z.L. Chemical power sources with hybrid cathodes on the base of polyaniline and xerogel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ // Ukr. khim. zhurnal. – 2005. – Vol. 71, Is. 3. – P. 52–56 (in Ukrainian).
62. Koval'chuk E., Koren' Ya. Electrocatalytic activity of polyaniline-gold composite in glucose oxidation reaction // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2013. – Vol. 54, Pt. 2. – P. 290–295 (in Ukrainian).

63. Koval'chuk E., Semenyuk Yu., Pereviznyk O. et al. Catalytic activity of the of polyaniline – nanosized palladium particles composite in the methanol electrooxidation // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2013. – Vol. 54, Pt. 2. – P. 296–303 (in Ukrainian).
64. Skolozdra O., Reshetnyak O., Koval'chuk E. Oxidative destruction as a source of luminescence during electrochemical synthesis of polyaniline // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2002. – Vol. 41. – P. 249–255 (in Ukrainian).
65. Koval'chuk E.P., Luk'yanets V.M., Guzela M.P., Krupak I.N. Electrochemical generation of luminescence at a copper cathode // Vestnik Lvov Univ. Ser. Khim. – 1980. – Vol. 22.. – P. 41–44 (in Russian).
66. Koval'chuk E.P., Luk'yanets V.M., Ridosh M.S., Krupak I.N. Electrochemiluminescence during the electrolysis of aqueous solutions of persulfates // Zhurn. fiz. khimii. – 1982. – Vol. 54, Is. 4. – P. 955–958 (in Russian).
67. Koval'chuk E.P., Ganushchak N.I., Prisyazhnyj V.M., Obushak N.D. Electrochemiluminescence during the electrolysis of diazonium salts in the presence of free radical acceptors // Ukr. khim. zhurnal. – 1982. – Vol. 48, Is. 5. – P. 491–493 (in Russian).
68. Koval'chuk E.P., Ganushchak N.I., Obushak N.D., Krupak I.N. Electrochemiluminescence during the electrolysis of aromatic diazonium salts // Ukr. khim. zhurnal. – 1983. – Vol. 49, Is. 2 – P. 161–164 (in Russian).
69. Krupak I.N., Koval'chuk E.P., Pylypyuk T.V. Electrochemiluminescence of perchlorates during cathodic polarization of electrodes // Vestnik Lvov Univ. Ser. Khim. – 1985. – Vol. 26. – P. 31–35 (in Russian).
70. Reshetnyak O.V., Koval'chuk E.P. A possible scheme of electrochemiluminescence generation on platinum cathodes in aqueous solutions of peroxydisulfates // Electrochim. Acta. – 1998. – Vol. 43. – Iss. 5–6. – P. 465– 469 ([https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00138-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00138-2)).
71. Reshetnyak O.V., Koval'chuk E.P., Błażejowski J. Role of molecular oxygen and its active forms in generation of electrochemiluminescence // Russ. J. Electrochem. – 2011. – Vol. 47, No. 10. – P. 1111–1118 (<https://doi.org/10.1134/S10231935110017X>).
72. Reshetnyak O.V., Kozlovs'ka Z.E., Koval'chuk E. P. et al. Spectral features of electrochemiluminescence accompanying reduction of aryldiazonium salts on a copper cathode // Electrochem. Comm. – 2001. – Vol. 3. No. 1. – P. 1–5 ([https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(00\)00138-7](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00138-7)).
73. Koval'chuk E.P., Krupak I.N. Studies of the metal / electrolyte solution interface boundary by electrochemiluminescence method // Electrosynthesis. Electrode reactions involving organic compounds. – Moscow: Nauka, 1990. – P. 127–150 (in Russian).
74. Koval'chuk E.P., Reshetnyak O.V. Luminescence in materials science // Visnyk NTU “KhPI”. – 2010. – Thematic Issue “Chemistry, chemical technology and ecology ”, No. 47. – P. 108–114 (in Ukrainian).
75. <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55298184400>.
76. Reshetnyak O.V., Zaikov G.E. (Eds.) Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press, 2017. – 531 p. (<https://doi.org/10.1201/9781315366357>).

SUMMARY

*Oleksandr RESHETNYAK***PROFESSOR EUGEN KOVAL'CHUK AND SCIENTIFIC SCHOOL
"PHYSICO-CHEMISTRY OF POLYMERS":
2019 – THE YEAR OF TWO ANNIVERSARIES**

*Ivan Franko National University of L'viv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 L'viv, Ukraine
e-mail: oleksandr.reshetnyak@lnu.edu.ua*

The creative work and contribution of the professor Eugen Koval'chuk to the development of the Scientific School "Physico-Chemistry of Polymers" of the Department of Physical and Colloid Chemistry of Ivan Franko National University of L'viv has been analyzed. Results of the studies of electrochemical initiation of polymerization of vinyl monomers and synthesis of electric conductive polymers with a system of conjugated π -bonds have been reviewed in detail, namely: 1) methods of the initiation of polymerization by free radicals which generated during the electrochemical oxidation of carboxy-anions (Kolbe electrosynthesis), anions of perchlorate and sulfate acids, in the Me^{n+} $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ redox system (where the Me^{n+} are ions of the metals with variable oxidation degree, namely Fe, Ni, Co, V, In, Cu, Cr, Mn and Ce, which are generated by the anodic dissolution of metal; $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ – peroxycompounds, in particular $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ions), and also during electroreduction of arendiazonium salts; 2) the proposed models of polymerization deposition of polymers on the surface of electric conductive substrates; 3) methods of production of metal-filled polymeric compositions with equable distribution of particles in the polymeric matrix and proposed mechanism of the initiation of radical polymerization by peroxodisulfate-ions in the presence of metal particles; 4) the proposed mechanism of oxidative polycondensation of aniline and its derivatives at the initial stages of the process; 5) influence of the nature and position of substituant in the aromatic ring of aniline on the proceedings of oxidative polycondensation of monomer and structure of produced products etc. Particular attention has been given on the practical applications of electric conductive polymers in chemical power sources and sensorics, and also on the electrochemically generated luminescence (ECL). It particular, the generation of light radiation during electrochemical synthesis of polyaniline under high (more than +1.6 V) values of the potential of a working electrode and the proposed method of the initiation of polymer chains on the base of ECL intensity dependence on concentration of monomer (at the electrochemical initiation of polymerization) are considered.

Keywords: polymerization, vinyl monomers, conducting polymers, electrochemiluminescence.

Стаття надійшла 24.07.2019.
Після доопрацювання 21.08.2019.
Прийнята до друку 28.08.2019.