УДК 539.266+536.63

Е.А. Лисенков, Ю.П. Гомза, Ю.В. Яковлев, В.В. Клепко

ВПЛИВ ШАРУВАТИХ НАНОНАПОВНЮВАЧІВ НА ПЕРКОЛЯЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНГЛІКОЛЮ ТА КАРБОНАНОТРУБОК

By using impedance spectroscopy and optical microscopy methods the investigation of electrical properties of systems based on polypropylene glycol was conducted. It was shown that adding exfoliated layered fillers to the system shifts percolation threshold to low concentration of nanotubes. Analysis of critical indexes of conductivity for investigated systems has shown that such low values of t (1,19–1,43) mean that the formation of conductive network because of strong interaction between laponite and single nanotubes is not a statistic percolation process and distribution of filler particles is nonuniform. Thus, incorporation of third component leads to significant change of percolation properties of filled system, because of its strong interaction with conductive particles. Moreover, insertion of third component leads to significant enhancement of distribution of nanotubes in the bulk of polymer matrix and can improve a number of properties of system filled with nanosized particles polymers.

Keywords: polypropylene glycol, carbon nanotubes, laponite, percolation, scaling.

Вступ

Електропровідні полімерні композити викликають підвищену увагу науковців через різноманітність застосувань для виготовлення електростатичних матеріалів, фотоелектричних пристроїв та електропровідних покриттів [1]. Карбонанотрубки (КНТ) є найбільш перспективними наповнювачами для полімерних композитів завдяки своїм унікальним електричним [2], теплофізичним [3] і механічним властивостям [4]. Однак КНТ здатні до утворення агломератів завдяки дуже сильним Ван-дер-Ваальсівським силам притягання, що обмежує їх використання [5]. Для вирішення цієї проблеми поверхню КНТ хімічно модифікують для покращення диспергування у полімерній матриці, а також для зменшення сил притягання і запобігання агломерації [6]. Проте цей метод призводить до порушення ідеальності атомної структури нанотрубок, тому провідність КНТ значно знижується [7]. Одним з найперспективніших методів покращення властивостей систем, що містять КНТ, є введення до їх складу неорганічних нанонаповнювачів, таких як оксиди металів і шаруваті силікати (органоглини). Ці наповнювачі запобігають агломерації КНТ, що призводить до зниження порогу перколяції. При введенні таких нанонаповнювачів вдається покращити не тільки електричні, але й механічні властивості композитів [8].

Системи на основі полімерів та суміші шаруватих нанонаповнювачів і КНТ привертають значну увагу науковців [9–11]. Це новий клас матеріалів з покращеними електричними та механічними властивостями [12, 13], які знаходять різноманітні сфери застосування: сенсори та біосенсори, електромагнітні екрани, іонні акумулятори [14, 15]. Однак функціональність цих багатокомпонентних матеріалів залежить від сумісності нанорозмірних компонентів у полімерній матриці, здатності до підсилення або утворення провідної сітки та їх стабільність [16]. Присутність шаруватого нанонаповнювача значно збільшує ступінь дисперсності карбонанотрубок у різних середовищах [15, 17, 18]. Широко вивчалася існуюча синергетична поведінка пластинок органоглини та стержнів КНТ, які покращують механіку й електричні властивості полімерних композитів [8, 19, 20].

Постановка задачі

Переважна більшість праць, присвячених нанокомпозитним системам на основі полімерів, шаруватих силікатів і КНТ, направлена на отримання матеріалів з покращеними функціональними властивостями, і майже відсутні такі, що розкривають фундаментальні закономірності впливу наповнювачів на процеси перколяції. Вивчення цих закономірностей дасть можливість створювати нанокомпозитні системи з наперед заданими функціональними характеристиками. Тому метою роботи було дослідження впливу шаруватого нанонаповнювача на перколяційні властивості модельної системи на основі поліпропіленгліколю (ППГ) та КНТ.

Експериментальна частина

Для дослідження використовували модельні системи на основі поліпропіленгліколю та

карбонанотрубок, наповнених шаруватим силікатом.

Поліпропіленгліколь, $M_w = 400$ виробництва компанії Aldrich (США), було вибрано полімерною матрицею. Багатошарові КНТ виробництва ВАТ "Спецмаш" (Україна) виготовлені методом CVD при вмісті мінеральних домішок 0,1 %. Питома поверхня – 190 $м^2/г$, зовнішній діаметр 20 нм, довжина (5–10) мкм [21]. Питома провідність σ спресованих КНТ (при тиску 15 ТПа) вздовж осі стиснення становить 10 См/см.

Як шаруватий нанонаповнювач використовували штучно синтезований лапоніт (ЛП) (Laponite-RD) виробництва компанії Southern Clay Products (США). Органомодифікований лапоніт (ОЛП) отримували за такою методикою. Для полегшення переведення ЛП в органоформу його заздалегідь отримували у натрієвій формі через п'ятикратну обробку водної дисперсії мінералу (0,1 моль/л) розчином хлориду натрію. Потім мінерал відділяли від оброблювального розчину центрифугуванням з подальшим відмиванням від хлориду натрію до негативної реакції на хлор-іон з азотнокислим сріблом.

Для отримання ОЛП, одержаний таким чином натрієвий ЛП, обробляли стехіометричною кількістю органічної солі, зокрема, цетилтриметиламоній бромідом (CTAB) виробництва компанії Aldrich, при температурі 75 °С протягом 24 год. Рихлий осад гексадецилтриметиламонієвого лапоніту концентрували на центрифузі і піддавали сублімаційній сушці для збереження його високої дисперсності і здатності диспергуватись в органічних середовищах.

Перед використанням ППГ зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом двох–шести годин при 80–100 °С при залишковому тиску 300 Па. Зразки були виготовлені методом ультразвукового змішування при нормальних умовах за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Масовий вміст КНТ варіювали в межах (0,05–1,5) %, вміст шаруватого нанонаповнювача становив (0,1–1) %.

Для встановлення впливу наповнювача на структуру полімерної матриці в області малих (до 4 нм) просторових впорядкованостей застосовували метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРР). Використовували CuK_α-випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 0{,}154$ нм.

Дослідження електричних властивостей проводили, використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000 (Росія). Зразок розміщували між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну Z' та уявну Z'' частини імпедансу. Із залежностей комплексного імпедансу було визначено електропровідність при постійному струмі, $\sigma_{DC} = \dfrac{d}{SR_{DC}}$, де S – площа зразка; d – товщина зразка, використовуючи методику, описану в [22]. Вимірювання проводили при кімнатній температурі в частотному діапазоні 1 Гц–2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм.

Для отримання мікрознімків систем, що досліджувалися, використовували оптичний мікроскоп (Ningbo Sunny Instruments Co., Ltd, Китай), в окуляр якого вмонтовано цифровий апарат, з'єднаний з комп'ютером. Досліджувані зразки поміщали у скляну комірку, товщиною 100 мкм.

Результати та їх обговорення

Залежно від методу приготування при додаванні до шаруватих силікатів різноманітних модифікаторів їх міжплощинна відстань може змінюватися. У таких системах відстань між шарами залишається постійною по всьому об'єму, що дає змогу її визначити, наприклад, за допомогою ширококутового рентгенівського розсіювання. Так, міжплощинну відстань можна розрахувати, використовуючи рівняння Брегга:

$$\lambda = 2d\sin\theta, \qquad (1)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання ($\lambda = 1{,}5405$ Å), яке використовувалось в дослідженні; d – відстань між площинами дифракційної ґратки; θ – половина дифракційного кута.

На рис. 1 наведено дані ШКРР для лапоніту до і після модифікації. Результати рентгенографії свідчать, що вихідний ЛП у Na^+-формі характеризується значенням міжшарової відстані (d) рівними 1,3 нм (крива *1*). Після заміни катіонів Na^+ на модифікатор (CTAB), міжплощинна відстань ЛП збільшилась до 1,6 нм (крива *2*).

Подальшим етапом дослідження було вивчення впливу шаруватих нанонаповнювачів на

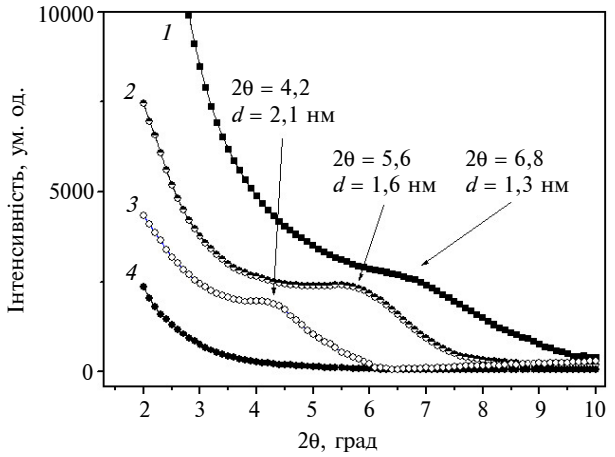

Рис. 1. Рококутові дифрактограми для шаруватих наповнювачів: *1* – ЛП; *2* – ОЛП, – та нанонаповнених систем: *3* – ППГ + 5 % ЛП; *4* – ППГ + 5 % ОЛП

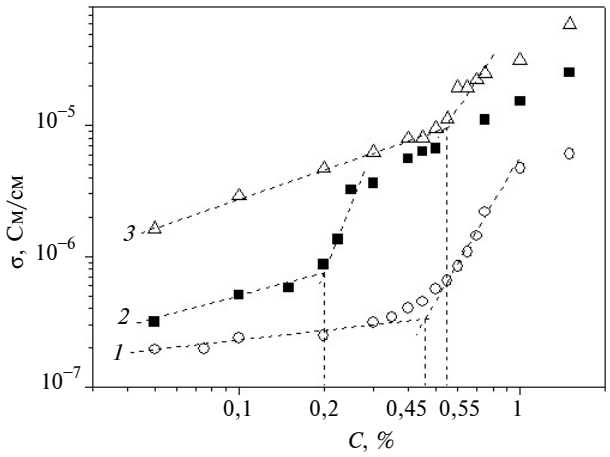

Рис. 2. Перколяційні криві систем на основі ППГ і КНТ: *1* – ППГ–КНТ; *2* – ППГ–КНТ + 0,1 % ОЛП; *3* – ППГ–КНТ + 0,1 % ЛП

процеси структуроутворення у системах на основі ППГ. На рис. 1 наведено рококутові дифрактограми для систем ППГ + лапоніт. З рис. 1 (крива *3*) видно, що крива системи ППГ + 5 % ЛП характеризується наявністю дифракційного рефлексу в області малих кутів, який відповідає за міжшарову відстань у ЛП. Аналізуючи його положення, можна зробити висновок про збільшення міжплощинної відстані ЛП після введення у полімерну матрицю з 1,3 до 2,1 нм, що є наслідком інтеркаляції ланцюгів ППГ [23]. Збільшення міжплощинної відстані на 0,8 нм можна пояснити інтеркаляцією двох моношарів молекул ППГ у конформації плоского зигзага або одного моношару молекул ППГ у спіралеподібній конформації [24, 25]. На дифрактограмах ППГ + 5 % ОЛП (крива *4*) дифракційний максимум, що відповідає міжплощинній відстані ОЛП, не спостерігається, що є свідченням повної ексфоліації ОЛП. Аналогічні процеси ексфоліації ОЛП було отримано авторами праці [23] для систем ПЕГ-1000 + ОЛП.

На рис. 2 (крива *1*) наведено залежність провідності від вмісту наповнювача для досліджуваних систем ППГ–КНТ [26]. Стрибкоподібна зміна провідності, пов'язана з явищем перколяції, спостерігається в концентраційному діапазоні 0,4–0,6 %. При вмісті 0,8 % КНТ провідність системи майже на два порядки вища за провідність до перколяції. При визначенні порогу перколяції за його значення брали ту концентрацію КНТ, після якої спостерігається різке зростання провідності. Для систем, які характеризуються наднизьким порогом перколяції (C^c), поведінку провідності вище за C^c можна описати, використовуючи рівняння Арчі [27, 28]:

$$\sigma \propto C^t, \qquad (2)$$

де t – критичний індекс провідності, який характеризує структурну організацію нанонаповнювача в композиті та структуру кластерів. Значення критичного індексу t визначали із нахилу прямолінійної ділянки залежності $\sigma(C)$, яка починається після порогу перколяції.

Значення порогу перколяції (C^c) для системи ППГ–КНТ становить 0,45 %, а $t = 1{,}43 \pm 0{,}07$, що свідчить про утворення тривимірної просторової перколяційної сітки з кластерів нанотрубок [5, 27]. Низьке значення порогу перколяції для цієї системи пояснюється великою анізометрією форми КНТ (відношення довжина/діаметр (аспектне відношення) становить приблизно 100–200).

Значення критичного індексу t значно нижче за теоретичне значення $t \approx 2$. Згідно з [27] значення $t \approx 2$ передбачає статистичний розподіл провідних частинок у діелектричному середовищі. У нашому випадку низьке значення критичного індексу t не вказує на зменшення розмірності системи, а, очевидно, пояснюється процесами агрегації КНТ після приготування цих систем.

При введенні шаруватих нанонаповнювачів перколяційні властивості системи ППГ–КНТ значно змінюються. З рис. 2 (крива *3*) видно, що після введення ЛП загальна провідність системи зростає порівняно з ненаповне-

ною системою ППГ–КНТ. Таке зростання провідності у всьому концентраційному діапазоні КНТ пов'язане зі збільшенням кількості носіїв заряду за рахунок катіонів Na^+, які перебувають на поверхні пластинок ЛП. Стрибкоподібна зміна провідності, яка спостерігається у концентраційному діапазоні 0,4–0,7 %, пояснюється процесом перколяції. Поріг перколяції для системи ППГ–КНТ–ЛП становить C^c = = 0,55 %. Отже, із введенням до складу системи ППГ–КНТ лапоніту значення C^c зміщується в область вищих концентрацій. Цей факт пояснюється тим, що ЛП у полімерній матриці перебуває у формі тактоїдів (пачок з пластинок), тому поверхня взаємодії шаруватого наповнювача та КНТ є незначною. Це веде до того, що ЛП не руйнує агломерати з КНТ, а, навпаки, сприяє їх утворенню. Завдяки сильній взаємодії між ЛП і КНТ, тактоїди виступають у ролі центрів утворення агломератів, аналогічно до центрів кристалізації при фазовому переході.

Використовуючи апроксимацію експериментальних даних рівнянням (2) для системи ППГ–КНТ–ЛП (рис. 2, крива *3*) визначили критичний індекс $t = 1{,}35 \pm 0{,}07$. Такі низькі значення t дуже близькі до значень, отриманих для систем полівініловий спирт–КНТ ($t = 1{,}36$) [29], і є меншим за значення t, отримане для системи ППГ–КНТ.

Відомо, що ексфолійований шаруватий силікатний нанонаповнювач має набагато більшу питому поверхню, ніж той, що перебуває у формі тактоїдів. Тому подальшим етапом дослідження було встановлення особливостей впливу органомодифікованого ЛП на перколяційну поведінку системи ППГ–КНТ.

Для досліджень впливу ОЛП на процеси агломерації нанотрубок було вибрано модельну систему ППГ + 0,2 % КНТ. Залежність провідності від вмісту нанонаповнювача наведено на рис. 3. З рис. 3 видно, що залежність провідності від концентрації органоглини має екстремальний характер. Вона спочатку зростає, досягаючи максимуму при 0,2 % вмісту ОЛП, а потім спадає.

Зростання провідності пов'язане з руйнуванням агломератів нанотрубок і "розпушуванням" кластерів. Цей ефект підтверджується мікроскопічними дослідженнями (рис. 4). Однак з рис. 4 видно, що "розпушування" кластерів відбувається уже при вмісті 0,1 % ОЛП. При

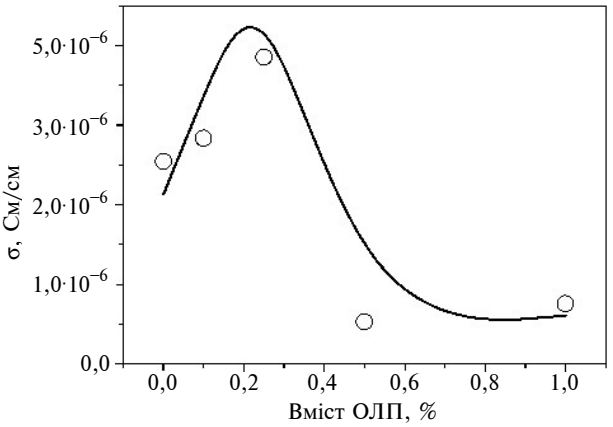

Рис. 3. Залежність провідності при постійному струмі від вмісту ОЛП для системи ППГ + 0,2 % КНТ

подальшому наповненні системи ППГ–КНТ провідність знижується, що пов'язано з блокуванням провідних каналів між кластерами КНТ. Пластинки ОЛП виступають як стеричні перешкоди для руху електронів у місцях контактів нанотрубок між собою. Отже, із введенням невеликої кількості органоглини відбуваються значні зміни в структурі та властивостях нановмісних систем на основі ППГ.

На рис. 2 (крива *2*) подано залежність провідності від вмісту КНТ для систем ППГ–КНТ + 0,1 % ОЛП. З рис. 2. видно, що загальний рівень провідності для цієї системи є нижчим за рівень провідності для системи ППГ–КНТ + 0,1 % ЛП. Цей ефект пояснюється зниженням кількості носіїв заряду, так як при модифікації ЛП більша частина катіонів Na^+ була замінена на молекули СТАВ, які не беруть участі у переносі зарядів.

Для системи ППГ–КНТ–ОЛП значення порогу перколяції становить C^c = 0,2 %. Значення порогу перколяції підтверджується і мікроскопічними даними (рис. 5). З. рис. 5 видно, що уже при вмісті 0,3 % утворюється перколяційний кластер з КНТ. Це значення нижче за C^c для систем, які не містять шаруватого наповнювача. Це зниження порогу перколяції пояснюється тим, що ексфолійовані пластинки ОЛП, взаємодіючи з КНТ, перешкоджають утворенню їх агломератів. Отже, із введенням до складу системи ППГ–КНТ нанонаповнювача з великою питомою поверхнею можна досягнути перколяції при значно меншому вмісті нанотрубок.

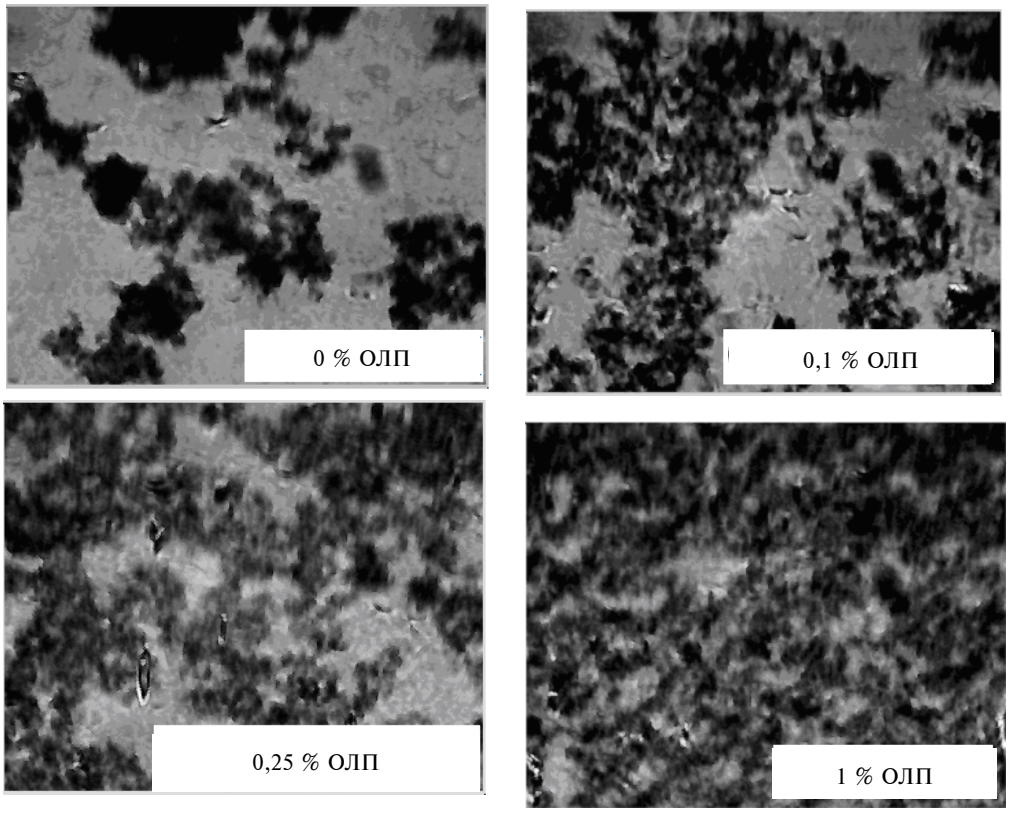

Рис. 4. Мікрознімки системи ППГ + 0,2 % КНТ з різним вмістом органоглини; ×100 мкм

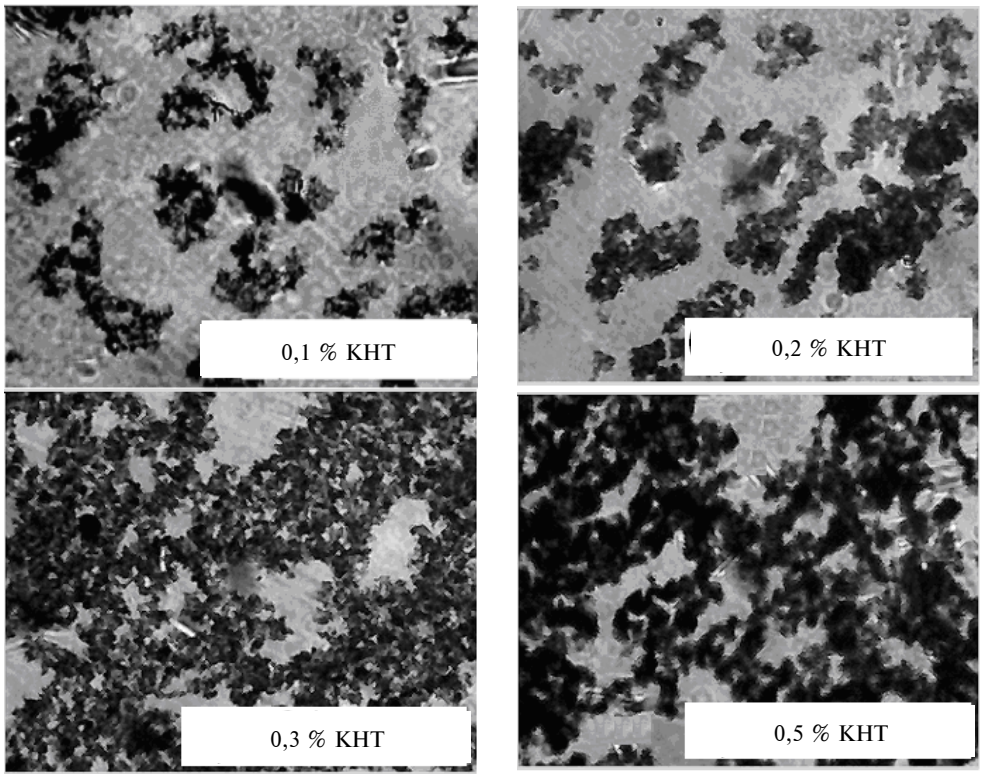

Рис. 5. Мікрознімки систем ППГ–КНТ з 0,1 % вмістом ОЛП; ×100 мкм

Використовуючи рівняння (2), для системи ППГ–КНТ–ОЛП було отримано значення $t = 1{,}19 \pm 0{,}03$. Значення t дуже близьке до значення, отриманого для систем поліепоксид–КНТ ($t = 1{,}2$) [30], і є нижчим за значення t для систем ППГ–КНТ та ППГ–КНТ–ЛП. Таке низьке значення t, на нашу думку, свідчить про те, що формування провідної сітки завдяки сильному притяганню між індивідуальними КНТ не є статистичним перколяційним процесом, який передбачає рівномірне розподілення частинок нанонаповнювача.

Висновки

У результаті проведених досліджень було встановлено, що введенням шаруватих нанонаповнювачів у систему ППГ–КНТ можна істотно впливати на її перколяційні властивості. Встановлено, що із введенням до складу системи ППГ–КНТ лапоніту значення порогу перколяції зміщується в область вищих концентрацій. Цей факт пояснюється тим, що тактоїди ЛП не руйнують агломерати з КНТ, а, навпаки, сприяють їх утворенню. Завдяки сильній взаємодії між ЛП та КНТ тактоїди виступають у ролі центрів утворення агломератів, аналогічно до центрів кристалізації при фазовому переході. Показано, що при введенні в систему шаруватого наповнювача, який ексфоліює, відбувається "розпушування" кластерів. Це призводить до зміщення порогу перколяції в область нижчих концентрацій КНТ. Аналіз критичних індексів провідності для досліджуваних систем показав, що такі низькі t (1,19–1,43) свідчать про те, що формування провідної сітки, завдяки сильному притяганню між індивідуальними КНТ та лапонітом, не є статистичним перколяційним процесом, який передбачає рівномірне розподілення частинок нанонаповнювача. Введення до складу нанонаповненої системи ексфолійованого шаруватого силікату значно знижує поріг перколяції і приводить до значного економічного ефекту.

Результати досліджень можуть бути використані при створенні електропровідних нанокомпозитів для різноманітних сенсорів і полімерних покриттів.

У подальшому планується дослідження впливу різних факторів (тиску, температури, зовнішнього електричного поля) на перколяційну поведінку нанонаповнених полімерних систем на основі модельних поліетерів.

Список літератури

1. *A.P. Yu et al., ,* "Incorporation of highly dispersed single-walled carbon nanotubes in a polyimide matrix", Compos. Sci. Technol., vol. 66, pp. 1190–1197, 2006.
2. *H.W.C. Postma et al.,* "Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature", Science, vol. 293, pp. 76–79, 2001.
3. *E. Pop et al.,* "Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature", Nano Lett., vol. 6, pp. 96–100, 2006.
4. *J.N. Coleman et al.,* "Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes", Adv. Mater., vol. 18, pp. 689–706, 2006.
5. *J. Zhang et al.,* "Electrical and dielectric behaviors and their origins in the three-dimensional polyvinyl alcohol/ MWCNT composites with low percolation threshold", Carbon., pp. 1311–1320, 2009.
6. *J.L. Bahr and J.M. Tour*, "Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes", J. Mater. Chem., vol. 12, pp. 1952–1958, 2002.
7. *H. Park et al.,* "Effects of sidewall functionalization on conducting properties of single wall carbon nanotubes", Nano Lett., vol. 6, pp. 916–919, 2006.
8. *L. Liu and J.C. Grunlan*, "Clay assisted dispersion of carbon nanotubes in conductive epoxy nanocomposites", Adv. Funct. Mater., vol. 17, pp. 2343–2348, 2007.
9. *A. Bakandritsos et al.,* "Iron Changes in Natural and Fe(III) Loaded Montmorillonite during Carbon Nanotube Growth", Chem. Mater., vol. 17, pp. 3468–3474, 2005.
10. *W.D. Zhang et al.,* "Growth of carbon nanotubes on clay: unique nanostructured filler for high-performance polymer nanocomposites", Adv. Mater., vol. 18, pp. 73–77, 2006.
11. *J. Feng and Q. Wang,* "Fabrication of nanocomposite powders of carbon nanotubes and montmorillonite", J. Amer. Ceramic Soc., vol. 91, no. 3, pp. 975–978, 2008.
12. *Q.-L. Mei et al., "*Rheology and curing characteristics of MWCNTs-OMMT epoxy composites", Polym. Mater. Sci. and Eng., vol. 25, no. 6, pp. 49–52, 2009.
13. *Y.-Q. Zhao et al.,* "Fabrication and properties of clay-supported carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) nanocomposites", Polym. Compos., vol. 30, no. 6, pp. 702–707, 2009.
14. *M.D. Gawryla et al.,* "PH tailoring electrical and mechanical behavior of polymer-clay-nanotube aerogels", Macromol. Rapid Commun., vol. 30, no. 19, pp. 1669–1673, 2009.

15. *M.O. Lisunova et al.,* "The influence of organophilic clay on field electron emission uniformity and lifetime of screen printed carbon nanotube film", Thin Solid Films, vol. 518, no. 1, pp. 279–283, 2009.
16. *S. Pack et al.,* "Segregation of carbon nanotubes/organoclays ren-dering polymer blends self-extinguishing", Macromol., vol. 42, no. 17, pp. 6698–6709, 2009.
17. *Z. Han et al.,* "Clay minerals affect the stability of surfactant-facilitated carbon nanotube suspensions", Environ. Sci. and Tech., vol. 42, no. 18, pp. 6869–6875, 2008.
18. *Y.-F. Lan and J.-J. Lin,* "Observation of carbon nanotube and clay micellelike microstructures with dual dispersion property", J. Phys. Chem. A., vol. 113, no. 30, pp. 8654–8659, 2009.
19. *Z. Wang et al.,* "A simplemethod for preparing carbon nanotubes/clay hybrids in water", J. Phys. Chem. C., vol. 113, no. 19, pp. 8058–8064, 2009.
20. *Q. Mei et al.,* "Synergistic effect of multi-wall carbon nanotube and organophilic montmorillonite on toughening epoxy resin", Acta Mater. Compos. Sinica., vol. 25, no. 6, pp. 146–151, 2008.
21. *Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В. та ін.* Структура багатошарових карбонанотрубок та нанокомпозитів на їх основі // Фіз. і хімія тверд. тіла. – 2010. – **11**, № 2. – С. 361–366.
22. *A. Kyritsis et al.,* "Dielectric Relaxation Spectroscopy in Poly(hydroxyethyl Acrylates) / Water Hydrogels", J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics., vol. 33, pp. 1737–1750, 1995.
23. *Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В. та ін.* Вплив природи мінеральних наповнювачів на структуру та властивості нанокомпозитів на основі поліетиленгліколю // Наносис., наноматер., нанотехнол. – 2010. – **8**, № 3. – С. 687–692.
24. *K.E. Strawhecker and E. Manias,* "Crystallization behavior of poly(ethylene oxide) in the presence of Na^+ montmorillonite fillers", Chem. Mater., vol. 15, pp. 844–849, 2003.
25. *M.Y. Hikosaka et al.,* "Montmorillonite (MMT) effect on the structure of poly(oxyethylene) (PEO)-MMT nanocomposites and silica-PEO-MMT hybrid materials", J. Non-Crystal. Sol., vol. 352, pp. 3705–3710, 2006.
26. *E.A. Lysenkov et al.,* "Percolative properties of systems based on polypropylene glycol and carbon nanotubes", Ukr. Phys. J., vol. 58, no. 4, pp. 378–384, 2013.
27. *D. Stauffer, A. Aharony,* Introduction to percolation theory. London: Taylor and Francis, 1994, 318 p.
28. *G.E. Archie,* "The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics", Petrol. Trans. AIME, vol. 146, pp. 54–56, 1942.
29. *B.E. Kilbride et al.,* "Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films", J. Appl. Phys., vol. 92, no. 7, pp. 4024–4030, 2002.
30. *J.K.W. Sandler et al.,* "Ultra-low electrical percolation threshold in carbon nanotube – epoxy composites", Polymer, vol. 44, pp. 5893–5899, 2003.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
23 січня 2014 року