

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Збірник тез
XIII Міжнародної науково-практичної
WEB-конференції

26–29 квітня 2024 р.



Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2024

**СКЛАД РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ XIII МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО-ПРАКТИЧНОЇ
WEB-КОНФЕРЕНЦІЇ «КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ»**

1. **Свідерський В.А.** голова редакційної колегії
д.т.н., проф., науковий керівник кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
2. Silvere Barrat професор, голова дослідницької групи «Функціональні тонкі плівки для енергетичних використань», університет Лотарингії, Франція м. Нансі.
3. Aleksej M. Rodin PhD, завідувач лабораторії твердотільних лазерів в Центрі фізичних наук та технологій у Вільнюсі, Литва.
4. Roman Milotskiy PhD, Асоційований Професор Національного Університету Канадзави, Японія, м. Канадзава
5. Wei Wang PhD, Асоційований Професор Океанічного університету Китаю, КНР, м. Циндао
6. Миронюк О.В. к.т.н., доц., в.о. завідувача кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
7. Тобілко В.Ю. к.т.н., доц., в.о. завідувача кафедри хімічної технології кераміки та скла
8. Черняк Л.П. д.т.н., проф., професор кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
9. Пашенко Є.О. д.т.н., с.н.с., зав. відділу, Інституту надтвердих матеріалів НАНУ ім. В.Н. Бакуля
10. Мельник Л.І. к.т.н., доц., доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
11. Токарчук В.В. к.т.н., доц., доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
12. Бондарева А.І. PhD, асистент кафедри хімічної технології кераміки та скла
13. Коваленко Ю.О. PhD, асистент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
14. **Баклан Д.В.** **технічний секретар, Секція 1**
PhD, асистент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
15. **Дорогань Н.О.** **технічний секретар, Секція 2**
к.т.н., ст. викладач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
16. **Пилипенко І.В.** **технічний секретар, Секція 3**
к.х.н., ст. викладач кафедри хімічної технології кераміки та скла

Матеріали подаються в авторській редакції

Укладачі: Коваленко Ю.О., Миронюк О.В., Мельник Л.І.

К63 **Композиційні матеріали:** збірник тез XIII Міжнар. наук.-практ. WEB-конф. (26–29 квіт. 2024 р.) / уклад.: Ю.О. Коваленко, О.В. Миронюк, Л.І. Мельник. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2024. – 248 с.
ISBN 978-966-990-128-6

Збірник містить матеріали доповідей, у яких висвітлюються сучасні проблеми в технології композиційних матеріалів, розглядаються методи, розробки, обладнання та впровадження нових технологічних рішень, фундаментальні проблеми створення нових композицій на основі неорганічних та полімерних матеріалів.

УДК 546, 666, 677

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF UKRAINE
“IGOR SIKORSKY KYIV POLYTECHNIC INSTITUTE”
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

COMPOSITE MATERIALS

Collection of abstracts of
**XIII International Scientific-Practical
WEB-conference**

26–29 April 2024



Kyiv
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
2024

**EDITORIAL BOARD OF XIII INTERNATIONAL SCIENTIFIC-PRACTICAL
WEB-CONFERENCE “COMPOSITE MATERIALS”**

1. **V. Svidersky** **Head of editorial board**
Doctor of Technical Sciences, Prof., scientific director of the Department of Chemical Technology of Composite Materials
2. Silvere Barrat Prof., head of the research group “Functional thin films for energy applications”, University of Lorraine, Nancy, France.
3. Aleksej M. Rodin Ph.D., Head of the Solid State Lasers Laboratory at the Center for Physical Sciences and Technologies in Vilnius, Lithuania.
4. Roman Milotskiy Ph.D., Associate Professor of National University Corporation Kanazawa, Kanazawa, Japan
5. Wei Wang Ph.D., Associate Professor of the Ocean University of China, China, Qingdao
6. O. Myronyuk Candidate of Technical Sciences (Ph.D.), Associate professor, acting Head of the Department of Chemical Technology of Composite Materials
7. V. Tobilko. Candidate of Technical Sciences (Ph.D.), Associate professor, acting Head of the Department of Chemical Technology of Ceramics and Glass
8. L. Chernyak Doctor of Technical Sciences, Prof., professor of the Department of Chemical Technology of Composite Materials
9. Ye. Paschenko Doctor of Technical Sciences, SRO, chief of Department, V. Bakul Institute for Superhard Materials, NASU
10. L. Melnyk Candidate of Technical Sciences (Ph.D.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Composite Materials
11. V. Tokarchuk Candidate of Technical Sciences (Ph.D.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Composite Materials
12. A. Bondareva Ph.D., Teaching assistant of the department of chemical technology of ceramics and glass
13. Yu. Kovalenko Ph.D., Teaching assistant of the department of chemical technology of composite materials
14. **D. Baklan** **Section 1 technical secretary**
Ph.D., Teaching assistant of the department of chemical technology of composite materials
15. **N. Dorogan** **Section 2 technical secretary**
Candidate of Technical Sciences (Ph.D.), Senior Lecturer of the department of chemical technology of composite materials
16. **I. Pylypenko** **Section 3 technical secretary**
Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Senior Lecturer of Chemical Technology of Ceramics and Glass

The materials are presented in the author's edition

Compilers: Yu. Kovalenko, O. Myronyuk, L. Melnyk.

K63 **Composite materials:** a monograph based on the materials of the 13th International Scientific and Practical WEB Conference (April 26–29, 2024) / compilers : Yu.O. Kovalenko, O.V. Myronyuk, L.I. Melnyk. – Kyiv : Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Publ. house “Polytechnica”, 2024. – 248 p.
ISBN 978-966-990-128-6

The collection contains the materials of reports that highlight modern problems in the technology of composite materials, consider methods, development, equipment and implementation of new technological solutions, fundamental problems of creating new compositions based on inorganic and polymer materials.

UDC 546, 666, 677

ПОДЯКА СПОНСОРАМ

Особлива подяка наступним компаніям, котрі зробили вагомий внесок для успіху конференції за їхню фінансову підтримку та прихильність:



www.alpha-plast.com.ua

alpha-plast.uaprom.net/ua

Адреса: вул. Донця 17, Київ, Україна

ТОВ «Альфа-Пласт» спеціалізується на інженерних рішеннях, оптимізації виробничого процесу, підбору, впровадженні та постачанні інженерних, високотемпературних, антифрикційних та негорючих полімерів для різних галузей промисловості. У асортименті компанії представлено широкий спектр продукції полімерного виробництва: інженерні пластмаси, компаунди і матеріали, включаючи поліамід, полікарбонат, полібутилентерефталат, АБС-пластик, поліацеталь, поліфеніленсульфід, метілметакрилат, стирол-акрилонітрил, фенольні смоли та епоксидні смоли. В додаток до цього в асортименті є термопластичні еластомери, термопластичні поліуретани та термопластичні поліефірні еластомери. Також є прес-матеріали як ДСВ, ВМС/SMC, РМС (феноласти формувальні), епоксидні смоли, фенольні смоли та компоненти для створення композиційних матеріалів (вуглецеві тканини та волокно, склотканини).

ТОВ "Альфа-Пласт" має багаторічний досвід співробітництва з кафедрою хімічної технології композиційних матеріалів (Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського») зокрема, у аналізі складів композиційних матеріалів на основі полімерів та налагодженні пілотних ліній виробництва. ТОВ "Альфа-Пласт" була залучена до роботи над освітньо-професійною програмою другого (магістерського) рівня вищої освіти «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів», а деякі випускники кафедри є співробітниками компанії.

Контакти

Відділ продажів та технічних консультацій

Пойда Олексій

(050) 358-95-07

alex@alpha-plast.com.ua

Шелест Юрій

(050) 462-50-53

shelest@alpha-plast.com.ua

ПЕРЕДМОВА

ДО 200-ї РІЧНИЦІ ВІД РЕЄСТРАЦІЇ ПАТЕНТУ «УДОСКОНАЛЕННЯ СПОСОБІВ ВИРОБНИЦТВА ШТУЧНОГО КАМЕНЮ»

Присвячуючи науково-практичну конференцію двохсотій річниці реєстрації патенту Джозефа Аспдіна «Удосконалення способів виробництва штучного каменю», ми згадуємо довгий та надзвичайно цікавий шлях яким на протязі майже п'яти тисячоліть йшов розвиток нашої галузі.

Ми не можемо зараз назвати імена тих фахівців-практиків, які створювали більш ніж дві тисячі років тому водостійкі в'язучі системи, споруди з яких експлуатуються до нині. Нам не відомі імена будівельників які запровадили у практику будівництва найбільш поширений сьогодні композиційний матеріал – бетон. До тепер не зберіглися імена будівельників які зводили у 1037 році у Києві Софійський собор та Золоті ворота і у 1073–1078 роках Успенський собор Києво-Печерської лаври при будівництві яких було використано водостійке в'язуче – гідралічне вапно. Але ми чітко уявляємо собі шлях послідовного розвитку системи безперервно зростаючих та поповнюваних знань у галузі в'язучих та композиційних матеріалів на їх основі.

Прискорений розвиток промисловості у часи першої промислової революції створив умови для швидкого розвитку будівельної галузі і, зокрема, для створення нових в'язучих та розвитку виробничої бази.

Джон Смітон (1724–1792) став не тільки першим дослідником встановившим значення глинистих домішок у вапняку для отримання гідралічного в'язучого, але і довів достовірність результатів своїх досліджень під час будівництва Еддістонського маяка у Плімуті. Ця споруда, збудована з використання гідралічного вапна, експлуатувалася на протязі 120 років.

До технології отримання гідралічного в'язучого шляхом випалу природної сировини відноситься патент Джеймса Паркера (1796 рік). У брошурі про свій цемент він вперше називає його римським, до цього його називали цементом Паркера, та говорить, що цей цемент використовується для

спорудження шлюзів, акведуків, мостів и т. п., тобто для споруд які мають справу з водою. Цей цемент продовжували виробляти до середини XIX сторіччя та припинили виробництво у зв'язку із розповсюдженням на ринку портландцементу за патентом Дж. Аспдіна. Аналогічні цементи (романцемент) розроблялися у Франції (Лесаж, 1796 р.) та Німеччині (І.Н. Фукс, 1829 р.).

Починаючи з 1810-1812 років виникли та послідовно розвивалися два основні напрями вирішення задачі отримання гідравлічного в'язучого.

Перший напрям (Німеччина та Франція) – використання сировини у природному стані та розширення можливостей використання місцевих сировинних ресурсів шляхом створення гідравлічних в'язучих – замінників природного романцементу, що обумовлювало залежність виробництва від складу природної сировини, яка використовується.

Другий напрям (Англія) – це створення виробництва гідравлічного цементу з використанням штучних сумішей вапняку та глини у більш менш визначеному співвідношенні.

Саме таку технологію було запропоновано у патенті муляра з міста Лідс Дж. Аспдіна (1779–1855), що, у теперішній час, є одним з основних технологічних складових сучасного виробництва портландцементу (Патент №5022 від 15 грудня 1824 року згідно заявки від 21 жовтня 1824 року).

Вже у 1825 році Дж. Аспдін створив промислове виробництво «портландцементу» за своїм патентом, яке існувало під назвою «Джозеф Аспдін и Компанія, цементні заводчики, Уейкфілд». Поява на ринку нового продукту дозволило фахівцям достатньо швидко оцінити технічні властивості нового в'язучого, яке починаючи з 1828 року використовувалося при будівництві тунелю під Темзою (строки будівництва 1825–1843). Тобто, будівельні властивості та наявність промислового виробництва створили умови з якими цей продукт став основним для крупних будівельників того часу, а його виробництво отримало умови для швидкого розвитку.

У той же час працювали відомі вчені, дослідники та практики у галузі хімії в'язучих речовин. Вагомий внесок у теорію та практику виробництва

гідравлічних в'язучих було здійснено Л. Ж. Віка (1786–1861), І. Ф. Іона (1782–1847), І. Н. Фукс (1774-1856), Ч. У. Песлі (1780–1861), І. Ч. Джонсон (1811–1911) та багатьма іншими виробничниками та дослідниками.

Безумовно, не існує ні однієї людини яка б зареєструвала у якості винаходу в'язуче, яке у теперішній час ми визначаємо як портландцемент. Але використовуючи у своєму патенті термін «портланд-цемент» Дж. Аспдін позначив цим іменем новий продукт, над розробкою якого він працював з 1811 року, який відрізняється як від цементів, що використовувалися до нього, так і від сучасного портландцементу.

Головний добуток Дж. Аспдіна полягає у тому, що запропонувавши нову назву своєму продукту та новий спосіб підготовки сировини, він заснував промислове виробництво нового штучного гідравлічного цементу та на протязі 28 років очолював його. Крім того, подальший розвиток виробництва цього цементу на інших підприємствах, удосконалення технології та впровадження цементу у практику тодішнього будівництва у значній мірі здійснювалося при житті автора та при його участі. Цей розвиток галузі, спочатку у Англії, а потім і в інших країнах здійснювався за участі багатьох виробничників, вчених та підприємців, у тому числі і за участі молодшого сина У. Аспдіна (1815–1864), який у 1843 році, за згодою з батьком та на основі його патенту, створює виробництво цементу у Лондоні, а в подальшому відіграв значну роль у розвитку цементної промисловості у Німеччині.

Відзначаючи сто років винаходу Дж. Аспдіна, у залі ратуші м. Лідса була встановлена меморіальна дошка наступним текстом: «Пам'яті Джозефа Аспдіна з Лідса, чий винахід портландцементу з подальшими на протязі сторіччя удосконаленнями у його виробництві та використанні зробив весь світ його боржником». Американська портландцементна асоціація, 1925 р».

Ця висока оцінка внеску Дж. Аспдіна у розвиток нашої цивілізації сто років тому може бути доповнена тими величезними об'ємами світового виробництва портландцементу у наші дні, а саме у дні коли ми відмічаємо двісті років реєстрації патенту. Загальний обсяг виробництва цементу в усьому світі у 2023 році оцінюється у 4,1 мільярда тон, чавуну – 1,28 мільярда тон,

сталі – 1,850 мільярда тон. Більшим об'ємом залучення до світового промислового виробництва характеризується лише кам'яне вугілля, 8,917 мільярда тон, яке на відміну від усіх вище наведених продуктів не виробляється а добувається.

За даними Глобальної Асоціації Цементу та Бетону (Global Cement and Concrete Association) загальна вартість світового ринку цементу та бетонних виробів у 2020 році складала 440 мільярдів доларів при загальному обсягу виробництва бетону у світі у 2020 році 14,0 мільярдів м³, а портландцементу – 4,0 мільярда тон.

По суті, стрімкий розвиток виробництва портландцементу, обумовив можливість створення багатотоннажної та надзвичайно різноманітної галузі виробництва найбільш поширеного композиційного матеріалу на основі портландцементу – бетону.

Та ж Глобальна Асоціація Цементу та Бетону (Global Cement and Concrete Association) так характеризує роль бетону у сучасному індустріальному суспільстві: «За останні 100 років бетон зробив революцію у глобальному штучному середовищі. У всьому світі бетонні конструкції відіграють ключову роль у забезпеченні житлом постійно зростаюче населення, забезпеченні транспорту на суші, на морі та в повітрі, підтримці виробництва енергії, а також промисловості та забезпеченні захисту. Бетон є не тільки найбільш використовуваним будівельним матеріалом у світі, але й матеріалом у світі після води, що використовується найчастіше, і на це є причина. Його є достатньо, він доступний за ціною, доступний на місцевому рівні і може використовуватися незліченними способами».

У цьому присвяченні ми надзвичайно коротко висвітлили лише один з епізодів у тисячорічній історії розвитку галузі в'язучих матеріалів та композитів на їх основі. Матеріальні джерела (будівлі та споруди різних часів), письмові джерела (літописи та хроніки, документальні тексти та спеціальні праці) зберігають історичну та технічну інформацію про поступовий, а у деяких випадках прискорений, рух наших попередників у напрямку створення

рукотворного міцного та довговічного кам'яного матеріалу потрібної нам форми.

Дуже складно коротко розповісти що було зроблено фахівцями нашої галузі у попередні періоди, ще складніше спрогнозувати ті задачі, які стоять перед нами у майбутньому. Ми спробуємо коротко окреслити основні напрями, які на нашу думку, будуть вирішуватися у близькому майбутньому і над вирішенням яких вже працюють фахівці кафедри.

Однією з найбільш важливих задач, над вирішенням якої вже працюють наковці галузі є зменшення викидів вуглекислого газу при випалі портландцементного клінкеру.

Найбільш прості рішення, які вже зараз використовуються, полягають у зменшенні клінкерної складової шляхом введення до складу цементу гідравлічних та активних мінеральних добавок.

Більш витратні технології зменшення викидів вуглекислого газу пов'язані з розробкою та впровадженням новітніх технологій уловлювання CO₂ (Carbon Capture Use and Storage).

Одним, можливим, шляхом вирішення цієї проблеми є використання у виробництві бетонних виробів лужно-активованих матеріалів (Alkali-activated materials), що, у теперішній час, є глобальною технологією, що інтенсивно розвивається та передбачає хімічну взаємодію між твердими речовинами, що містять алюмосилікати, та лужними активаторами (лужні цементи та геополімери). Реалізація цієї технології спрощується завдяки тому, що Україна має повний набір нормативних та технічних документів, які придатні для організації такого виробництва.

Ще одним, можливим, шляхом вирішення цієї проблеми є заміна кальційвміщуючого компоненту сировинної суміші, компонентом, який при розкладі з утворенням вапна не виділяв би вуглекислий газ. По суті такий сировинний компонент існує і, не тільки у природному середовищі у вигляді багатотоннажних покладів, а і як багатотоннажний відхід виробництва фосфорної кислоти. Гіпсовий камінь може стати кальційвміщуючим

компонентом сировинної суміші для випалу клінкеру, але при цьому нам прийдеться вирішувати питання утилізації сірчаного ангідриду.

Другою, цікавою та незвичайною задачею є створення в'язучих та композитів на їх основі для їх використання на інших планетах. Навіть при короткостроковому перебуванні на поверхні найближчих планет або на поверхні нашого супутника – Луни, створення посадкового майданчика, приміщень для перебування персоналу та зберігання запасів та обладнання буде потребувати достатньої кількості конструкційних елементів завезення яких з нашої планети зараз здається неможливим, а в майбутньому недоцільним.

Вже зараз існують наукові праці у яких розглядається можливість отримання в'язучих та композицій на їх основі з використанням «місцевої» сировини. У якості одного з таких сировинних компонентів пропонується використовувати природню сірку, сірчаний цемент, створюючи на його основі розчини та бетони, які зараз використовуються на нашій планеті.

Другим можливим напрямом вирішення проблеми є використання в'язучих контактено-конденсаційного тверднення принцип дії яких базується на ефекті упорядкування структури силікатних речовин у відповідності з яким силікатні дисперсні системи, переведені в нестабільний або метастабільний стан, здатні утворювати каменеподібні та водостійкі тіла при механічному зближенні їх частинок.

Мінералогічний аналіз марсіанського реголіту підтвердив висновок про початкову вулканічну природу основної частини складових реголіт мінералів, серед яких превалюють плагіоклаз ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{CaA}_{12}\text{Si}_2\text{O}_8$), піроксен ($(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$) та олівін ($(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$) з домішками аморфних фаз, тобто це силікатні з'єднання, які можуть бути переведені у нестабільний або метастабільний стан шляхом механічної або термічної обробки з наступним формуванням виробів необхідної форми пресуванням.

Вирішення такої задачі спрощується, оскільки на поверхні нашої планети існують аналогічні мінеральні утворення, які вже зараз використовуються нашими фахівцями для моделювання технологічних процесів створення на їх основі в'язучих контактено-конденсаційного тверднення.

Безумовно, саме зараз ми вважаємо перелічені задачі найважливішими, але наше життя настільки непередбачуване, що можливо вже завтра перед фахівцями галузі постануть ще складніші та ще цікавіші завдання, вирішення яких поповнить дуже цікаву та непередбачувану історію створення та розвитку в'язучих речовин.

Владислав ГЛУХОВСЬКИЙ,

К.т.н., доцент кафедри ХТКМ

КПШ ім. Ігоря Сікорського

Ігор ГЛУХОВСЬКИЙ

К.т.н., доцент кафедри ХТКМ

КПШ ім. Ігоря Сікорського

ЗМІСТ

ЗМІСТ

СЕКЦІЯ 1

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ

Samchenko K., Honcharuk O., Samchenko K., Poltoratska T., Vorotytskyi P. HYDROGEL NANOCOMPOSITES BASED ON CALCIUM ALGINATE AND CLAY MINERALS.....	19
Mlynchenko Yu., Myronyuk O. LASER PROCESSING OF COMPOSITES BASED ON CARBON FIBER.....	29
Wang W., Yanchuk Y., Cao L. MULTIFUNCTIONAL NANOFIBER NETWORKS FOR MARINE SELF- HEALING PROTECTIVE COATING.....	36
Максимчук В. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НАНОЦЕЛЮЛОЗНОЇ ОБРОБКИ НА ГІДРОФОБІЗОВАНІ БІОПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ.....	40
Лебеденко А., Миронюк О. ЗМОЧУВАННЯ ТЕКСТУРОВАНИХ ПОВЕРХОНЬ З ПОЛІДИМЕТИЛСИЛОКСАНУ.....	44
Пустовіт А., Миронюк О. ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ДИСПЕРСІЇ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАКОФАРБОВИХ ПОКРИТТІВ.....	49
Бакумович О. ГІДРОФОБІЗАЦІЯ ЦЕЛЮЛОЗИ.....	52
Bilousova A., Li Che. STUDY OF THE INFLUENCE OF NANOPARTICLES ON THE HYDROPHOBIC PROPERTIES OF COATINGS.....	57
Мельник Л., Свідерський В., Лесик Я. ВИКОРИСТАННЯ ВТОРИННОГО ПОЛІСТИРОЛУ ЯК МАТРИЦІ ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ.....	64
Баклан Д., Білоусова А. ОДНОЕТАПНЕ ОТРИМАННЯ БІОРОЗКЛАДНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ПОЛІЛАКТИДУ.....	70
Гуменна М., Ткаченко І., Стрюцький О., Самойленко Т., Шевченко В. РЕАКЦІЙНОЗДАТНІ ПРОТОННІ ІОННІ РІДИНИ НА ОСНОВІ СУМІШІ ОЛІГОМЕРНИХ СІЛСЕСКВІОКСАНІВ, ЩО МІСТИТЬ В ОРГАНІЧНОМУ ОБРАМЛЕННІ ТРЕТИННІ АМІНОГРУПИ І ГІДРОКСИЛЬНІ ГРУПИ.....	75
Лазаренко В. ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ РОЗЧИННОСТІ ХАНСЕНА ДЛЯ ПОЛІЛАКТИДУ.....	81
Мельник Л., Євпак В. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПЛАСТИФІКАТОРА НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАРБ.....	87
Ulianenko A. THE ROLE OF POLYMER BINDERS IN THE MANUFACTURE OF PYROTCHNIC COMPOSITIONS.....	93
Наумчик А., Миронюк О. ВОДОВІДШТОВХУВАННЯ ТЕМПЛАТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНУ ВИСОКОГО ТИСКУ.....	98

Мельник Л., Свідерський В., Береговий Т. ВИКОРИСТАННЯ ПЕРЛІТУ ТА ЦЕОЛІТУ ЯК НАПОВНЮВАЧІВ АКРИЛОВИХ КОМПОЗИТІВ.....	103
Мельник Л., Щастна І. КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНУ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА БІОМЕДИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	108
Фирса С., Мельник Л. ВИГОТОВЛЕННЯ КОМПОЗИТНИХ ПЛАСТИН НА ОСНОВІ ВУГЛЕТКАНИНИ ТА СКЛОМАТА.....	114
Yong Z., Vaklan D., Myronyuk D. CORROSIONRESISTANCEOFBIFRACTIONALTEXTURECOATINGS.....	119
Страшенко В., Миронюк О. ОДЕРЖАННЯ ТЕКСТУРОВАНИХ ПОВЕРХОНЬ ГУМИ НА ОСНОВІ ЕПДМ КАУЧУКІВ З ВИКОРИСТАННЯ МЕТАЛЕВИХ ШАБЛОНІВ.....	123
Миронюк О., Солдатенков В. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РОЗМІРУ ЧАСТИНОК, ПОКАЗНИКА ЗАЛОМЛЕННЯ, ОБ'ЄМНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПІГМЕНТУ ТА НАПОВНЮВАЧА НА ПОКРИВНІСТЬ ВОДОДИСПЕРСНИХ ФАРБ.....	130

СЕКЦІЯ 2

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ, НЕМЕТАЛЕВИХ І СИЛКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Зюзь Д., Монжеран Д., Сікорський О. КАРБОНІЗАЦІЯ БЕТОНУ: ПРИЧИНИ, НАСЛІДКИ, ДІАГНОСТИКА.....	139
Токарчук В., Коваленко Ю. ГІДРОФОБІЗУЮЧА ДОБАВКА НА ОСНОВІ ЖИРОВМІСНИХ ВІДХОДІВ.....	145
Глуховський В., Глуховський І. ДИСПЕРСНО-АРМОВАНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ НЕОРГАНІЧНИХ В'ЯЖУЧИХ З ВИСОКОЮ УДАРНОЮ МІЦНІСТЮ.....	150
Шнирук О., Білоусов О., Черняк Л., Пахомова В. КЕРАМІЧНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ РІЗНОВИДІВ ШАМОТУ.....	161
Клименко А., Коваленко С., Коваленко Ю. ЗАЛІЗОБЕТОННІ КОНСТРУКЦІЇ: ДОПОМІЖНІ ЦЕМЕНТУЮЧІ МАТЕРІАЛИ. ОГЛЯД.....	171
Дорогань Н., Черняк Л., Свідерський В. КОМП'ЮТЕРНІ РОЗРАХУНКИ СИРОВИННИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ.....	184

СЕКЦІЯ 3

КЕРАМІЧНІ ТА СКЛОПОДІБНІ МАТЕРІАЛИ

Бондарева А., Тобілко В., Шейко Д. ВИКОРИСТАННЯ ВІДПРАЦЬОВАНОГО СОРБЕНТУ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА КЕРАМЗИТОВОГО ГРАВІЮ.....	197
Богаткова О., Зотько М. ІННОВАЦІЙНІ МЕТОДИ ВИПАЛУ КЛІНКЕРНОЇ ЦЕГЛИ.....	202

Zhdanyuk N., Plemyanikov M., Kusa N. HYDROTHERMAL METHOD OF MAKING GLASS MIXTURE USING HIGH-SILICA RAW MATERIALS.....	206
Карпюк К., Яценко А. ЕМІСІЙНІ ВЛАСИВОСТІ СКЛА З ТВЕРДИМ ПІРОЛІТИЧНИМ ПОКРИТТЯМ ПРИ ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	209
Фоменко О., Бондарева А., Тобілко В. ТЕРМОЗАХИСНІ КЕРАМІЧНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ.....	216
Жданюк Н., Племянніков М., Соломченко В. ЯВИЩЕ МАГНЕТИЗМУ У ЗАЛІЗОВМІСНИХ СТЕКЛАХ.....	221
Chubar N., Szlachta N., Gerda V. THE CERAMIC-LIKE SYNTHETIC COMPOSITE BASED ON FE/MN OXIDES AND MNCO ₃ AS ADSORBENT FOR THE REMOVAL OF TOXIC ANIONS, SUCH AS ARSENITE AND SELENITE.....	231
Спасьонова Л., Суббота І., Шумейко О. ЛЕГКОПЛАВКІ ПОЛИВИ НА ОСНОВІ МІСЦЕВИХ СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ВТОРИННИХ РЕСУРСІВ.....	238
Пилипенко І. ОГЛЯД ОСТАННІХ ДОСЯГНЕНЬ В ОБЛАСТІ ІОНООБМІННОГО ЗМІЦНЕННЯ СКЛА.....	242

СЕКЦІЯ 1

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ

UDC: 677.1/.2

DOI: 10.20535/iwccmm2024302417

HYDROGEL NANOCOMPOSITES BASED ON CALCIUM ALGINATE AND CLAY MINERALS

Kateryna SAMCHENKO,

Student

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,

samchenko.kateryna@lil.kpi.ua

Olena GONCHARUK,

Dr.Sci., senior researcher

Institute of Biocolloidal Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv,

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, Lublin,

iscgoncharuk@ukr.net

Yuriy SAMCHENKO,

Dr.Sci., senior researcher

Institute of Biocolloidal Chemistry of NAS of Ukraine,

yu1sam@yahoo.com

Tetiana POLTORATSKA,

Researcher

Institute of Biocolloidal Chemistry of NAS of Ukraine,

lpoltoratskaya@ukr.net

Pavlo VOROTYTSKYI,

PhD student

Institute of Biocolloidal Chemistry of NAS of Ukraine,

slavyaninpv@gmail.com

Abstract. Methods for the synthesis of calcium alginate gels (in the form of beads and fibers) and hydrogel composites based on alginates and clay minerals (Laponite and Montmorillonite) have been developed. The structure of the synthesized gels and composites was characterized using FT-IR spectroscopy. Their kinetics of swelling in water, saline, and phosphate buffer was studied and inherent to them Fick type of diffusion was determined using the Peppas-Ritter equation.

The complex of sorption and diffusion properties inherent to the synthesized hydrogel composites determines their high potential as soil conditioners for agrotechnological purposes, providing remediation of soils contaminated with toxic substances and pathogenic microorganisms, increased water retention and aeration, as well as prolonged release of plant protection products.

Key words. Hydrogels, calcium alginate, ionotropic cross-linking, laponite, clay minerals, soil conditioners, montmorillonite, swelling, diffusion.

Анотація. Розроблено методи синтезу гелів альгінату кальцію (у вигляді кульок і волокон) та гідрогелевих композитів на основі альгінатів і глинистих мінералів (лапоніту та монтморилоніту). Структуру синтезованих гелів та композитів охарактеризовано за допомогою ІЧ-спектроскопії. Вивчено кінетику їх набухання у воді, фізіологічному розчині та фосфатному буфері і визначено притаманний їм тип дифузії за Фіком з використанням рівняння Пеппаса-Ріттера.

Сукупність сорбційних і дифузійних властивостей, притаманних синтезованим гідрогелевим композитам, обумовлює їх високий потенціал як ґрунтових кондиціонерів агротехнологічного призначення, що забезпечує ремедіацію ґрунтів, забруднених токсичними речовинами і патогенними мікроорганізмами, підвищену водоутримання та аерацію, а також пролонговане вивільнення засобів захисту рослин.

Ключові слова. Гідрогелі, альгінат кальцію, іонотропне зшивання, лапоніт, глинисті мінерали, кондиціонери ґрунту, монтморилоніт, набухання, дифузія.

Alginates are natural polysaccharides, polyanionic polymers derived from brown marine algae, and some bacteria (e.g. *Pseudomonas* and *Azotobacter*) [1]. The polymer chains of alginates consist of β -D-mannuronic acid (M-blocks) and α -L-guluronic acid (G-blocks) connected by (1 \rightarrow 4) glycosidic bonds [2]. The interaction of alginates with multivalent cations, primarily calcium cations, leads to the formation of biodegradable gels. Polymerization is based on crosslinking of copolymers through ionic bonds between Ca^{2+} cations and alginate anions. Each Na^+ cation ionically binds to only one carboxyl group of the alginate chain, while the Ca^{2+} cation interacts with two carboxyl groups located in different polymer chains [3]. The exchange of Na^+ ions in sodium alginate for Ca^{2+} ions occurs when an aqueous solution of sodium alginate mixes with a solution containing calcium ions. It should be emphasized that only G-blocks are involved in the crosslinking process. To increase the sorption capacity of calcium-alginate gels, clay minerals, such as natural montmorillonite and synthetic laponite, were incorporated into their structure. Let us analyze their properties.

Laponite is disks with a diameter of about 25-30 nm and a thickness of about 1 nm [4] with a structure similar to that of natural hectorite and empirical composition $\text{Na}_{0.7}(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. MMT is a natural clay mineral belonging to the smectite group. It is a dioctahedral 2:1 phyllosilicate constituted by two tetrahedral sheets and one octahedral sheet (T:O:T). Chemically, the MMT consist of isomorphic

substitutions in the tetrahedral sheet of Si^{4+} by Al^{3+} and Al^{3+} by Mg^{2+} in the octahedral ones [5].

Materials

Alginic acid sodium salt (SA, viscosity 450-550 cP (1 % in H_2O), Glentham Life Science, №1), LAPONITE®RD (Lap, Rockwood Additives Ltd., Widnes, U.K.), Montmorillonite K 10 (MMT, Bulk density 300 - 370 kg/m^3 , Sigma-Aldrich), Calcium chloride (CaCl_2 , 97 %, Sigma-Aldrich), were used as received without further purification. Distilled water was used as a solvent in all experiments.

Synthesys

Calcium-alginate gels, particularly those filled by nanoclays, have been synthesized by two different methods. The first one involves extrusion of sodium alginate by continuous flow into solution of crosslinking agent - calcium chloride. The gel formed in the form of fibers is then subjected to repeated mechanical grinding and sieving to form a powder with a particle size of about 1 mm. An alternative method involves extruding sodium alginate into the crosslinking agent solution in a dropwise manner, using a pipette, syringe or peristaltic pump. The size of the resulting beads can be controlled by varying the diameter of the nozzle.

Swelling degree, Q, (g/g) of hydrogels were studied in distilled water, saline and phosphate buffer using the gravimetric method and calculated according to the following formula:

$$Q = \frac{m(t) - m_d}{m_d} \quad (1)$$

where $m(t)$ is the mass of swollen sample at the time (t); m_d is the mass of the gel after drying. All swelling measurements were performed in triplicate.

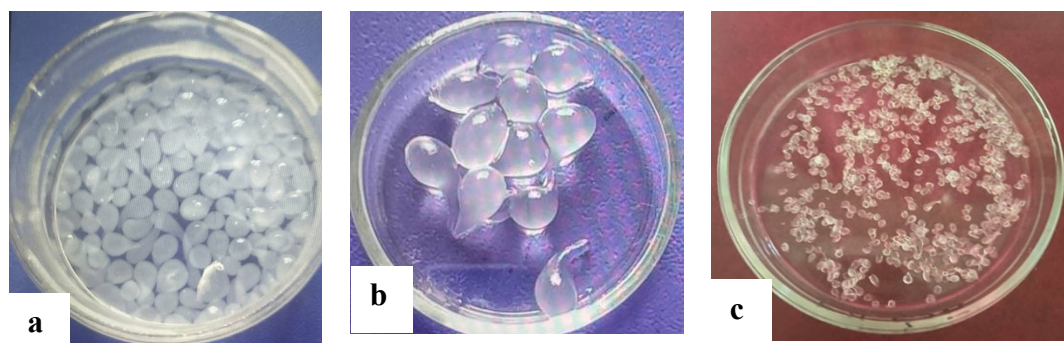


Fig. 1. Changes in the size of hydrogel beads based on calcium-alginate and laponite ($C_{alg}=2\%$, $C_{lap}=0.5\%$, $C_{CaCl_2}=0.5\%$) during processing (a-after synthesis; b-after swelling; c-after drying)

The FTIR spectra were recorded in the range of $400-4000\text{ cm}^{-1}$ (internal reflection spectroscopy, with resolution of 4 cm^{-1} and accumulations of 40 scans) using a Shimadzu IRAffinity-1S spectrometer equipped with GS10800-X QuestsR ATR Diamond accessory, while Micrographs of alginate gels were obtained using a Kerui 1600X Zoom USB microscope (China).

Fig. 2. shows the FTIR spectra of Lap, SA, calcium Alginate, and hybrid gels based on calcium Alginate with incorporated Lap and MMT. For the pristine Lap, the broadband $950-1010\text{ cm}^{-1}$ with a maximum at $\approx 970\text{ cm}^{-1}$ corresponds to the asymmetric stretch vibrations of Si-OH bond in different environments in layered silicates [6]. The absorption bands around 470 cm^{-1} are caused by skeletal and outskelatal vibrations of the -Si-O-Si-, -Si-O- bonds of the crystal lattice of the mineral nanodisks, and the peak at 650 cm^{-1} corresponds to the vibrational oscillations of the -Si-O-Me- bonds [7].

MMT is characterized by signals in the range from 3600 to 4000 cm^{-1} with a low-intensity peak at 3624 cm^{-1} caused by valence vibrations of the O-H in the silanol group, and the peak at 911 cm^{-1} is the result of strain vibrations of the O-H group. The valence asymmetric and symmetric vibrations of Si-O-Si cause bands with peaks at 1028 cm^{-1} and 800 cm^{-1} , and the strain vibrations of the same bonds absorb at 420 cm^{-1} . The absorption peak at 520 cm^{-1} is caused by -Si-O-Al- group [8].

Spectra of SA and ionically cross-linked calcium alginate are characterized by symmetrical valence vibrations of -C-O- bonds in the rings of guluronic and mannuronic acids, which are overlapped with valence vibrations of (1→4) glycosidic

bonds with the formation of a broad band with a peak at $1005\text{--}1025\text{ cm}^{-1}$. The band at 1590 cm^{-1} corresponds to the carboxyl group of carboxylic acid salts, deformation scissor vibrations of the C-H bonds of the carbon skeleton of alginate cause absorption at 1410 cm^{-1} , and deformational skeletal vibrations of these bonds shows up at 1294 cm^{-1} . Hydroxyl group signals of sodium alginate appear at 3246 cm^{-1} and 810 cm^{-1} , which corresponds to the valence and strain vibrations of O-H bonds. Ionic crosslinking of sodium alginate enhances the intensity of the vibrations of its functional groups, probably due to an increase in the dipole moment of the hydrogel macromolecule.

The FTIR spectrum of the nanocomposites based on calcium-alginate gel and clays shows a combination of absorption bands characteristic for these individual components. At the same time, the intensity of vibrations of the corresponding functional groups of both components increases notably, indicating a synergistic interaction between them.

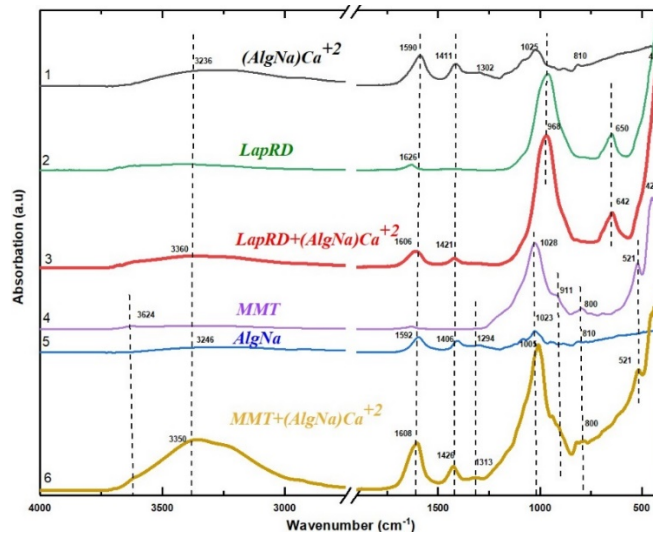


Fig. 2. FTIR spectra of calcium-alginate gel, Lap, composite based on Ca-alginate gel and Lap, MMT, SA, and composite based on Ca-alginate gel and MMT

The swelling of Ca-alginate and Lap - based nanocomposites is described by standard saturation curves, with the reaching of the equilibrium swelling degree in about 24 hours. Visualization of dry alginate-laponite bead swelling during the first three hours is demonstrated on the Fig. 3. At SA concentrations less than 0.5%, even

if a gel is formed, it is very heterogeneous and with poor mechanical properties, which is probably due to the insufficient content of G-blocks. For the same reason, swelling degree of the corresponding nanocomposites rise with increasing of SA (Fig. 4). Effect of Lap content on the swelling of nanocomposites is not so unambiguous and needs further investigation.

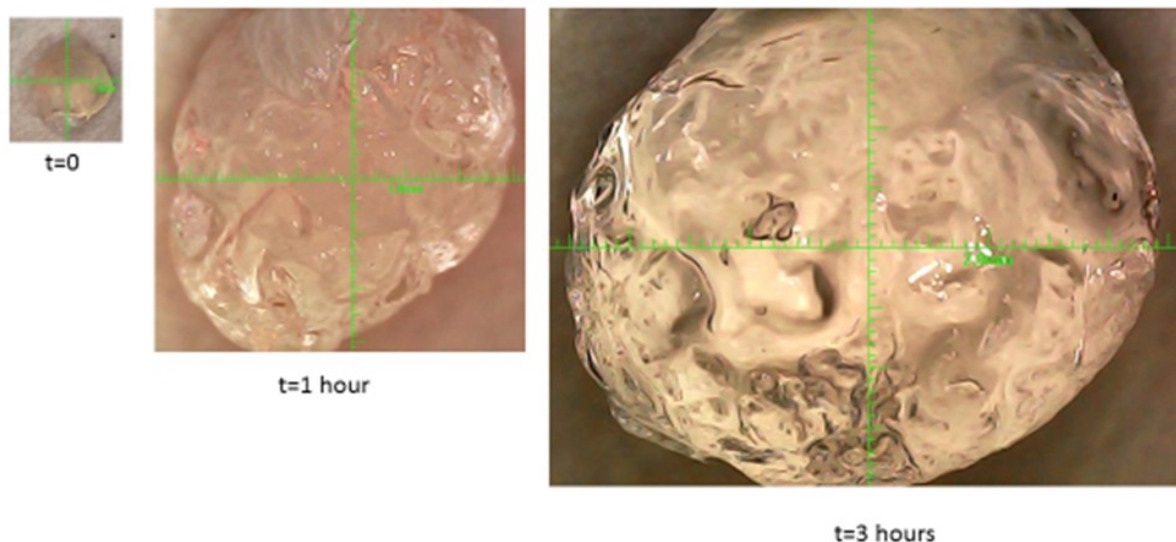


Fig. 3. Visualization of dry alginate-laponite ($C_{lap}=1\%$ wt.; $C_{Alg}=2\%$ wt.; $C_{CaCl_2}=0.25\%$ wt.) bead swelling during the first three hours

Swelling degree of nanocomposites based on alginate gels and clays nanoparticles strongly depends on the crosslinking density of gel networks determined by the concentration of $CaCl_2$, and growth of the crosslinking agent concentration led to the predictable transition of the hydrogel to a denser conformation, with the most significant decrease in swelling observed in the range of $CaCl_2$ concentrations of 0.25–0.5 % wt. (Fig. 5). It is worth noting that at higher concentrations of the cross-linking agent, the degree of swelling of calcium alginate gels with incorporated laponite nanoparticles is an order of magnitude less (Fig. 5b).

Clay nanocomposites based on alginate and MMT exhibit similar behavior when swelling in water - swelling degree decreases with the increase of $CaCl_2$ concentration and rise with growth of MMT content.

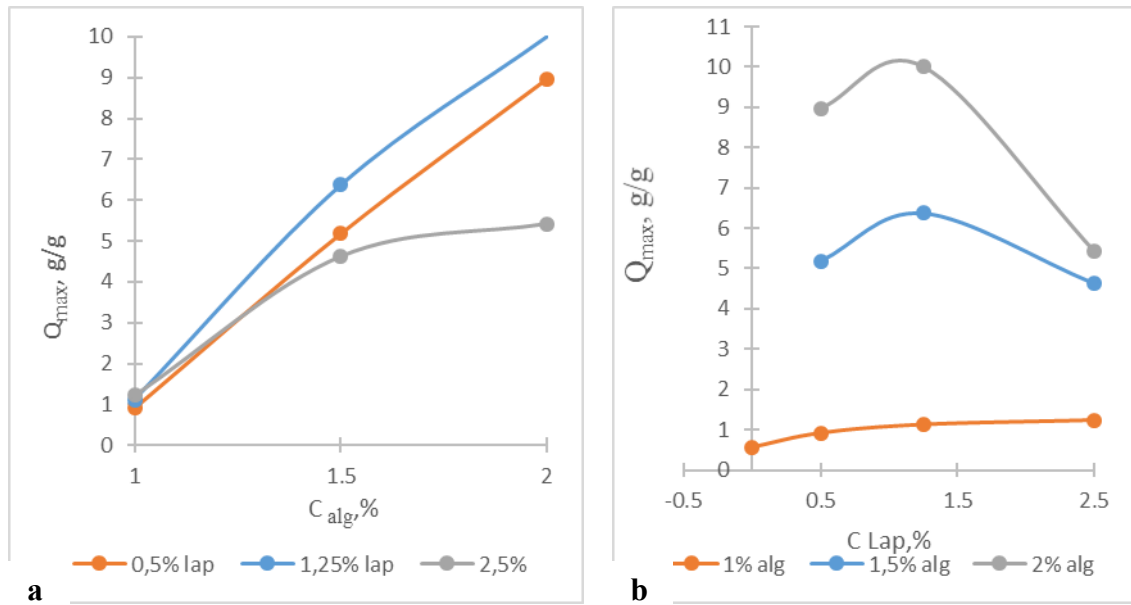


Fig. 4. Effect of Alginate (a) and Laponite (b) content on the swelling of nanocomposites based on them ($C_{CaCl_2}=0,5\%$ wt.)

Swelling kinetics

When a glassy hydrogel is exposed to contact with water, it diffuses into the hydrogel and the hydrogel expands. Diffusion involves the migration of water into pre-existing or dynamically formed spaces between the hydrogel chains. Swelling of the hydrogel involves more extensive segmental movements, which ultimately leads to an increase in the distance between the hydrogel chains [9].

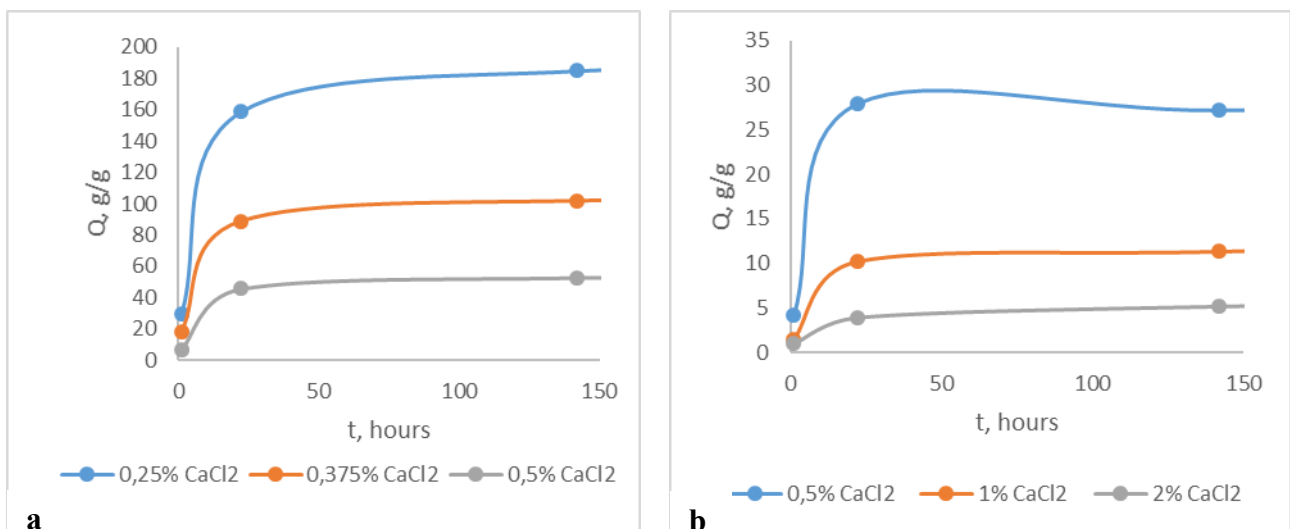


Fig. 5. Swelling kinetics of nanocomposites based on calcium alginate and Lap at low (a) and high (b) $CaCl_2$ concentrations ($C_{Alg}=2\%$ wt.; $C_{Lap}=1\%$ wt.)

To describe this process in 1987 Peppas and Ritger introduced a simple exponential equation (2):

$$M_t / M_\infty = kt^n \quad (2)$$

that describes the diffusion mechanism of a polymeric system [10]. In these equation M_t and M_∞ denote the amount of solvent diffused into the gel at time t and infinity (at equilibrium) respectively, k is a constant related to the structure of the network, and the exponent n is a number to determine the type of diffusion [11]. Diffusion exponential of n can be estimated from the slope of a line obtained from $\ln F$ - $\ln t$ graph data of the region where the swelling has not reach the equilibrium, but only 60 % of the water mass enters in the structure of gels. Coefficient k can be calculated from the intercepts of the plots of $\ln F$ vs $\ln t$. For cylindrical shapes, $n = 0.45-0.50$ and corresponds to Fickian diffusion, whereas $0,50 < n < 1,0$ indicates that diffusion is non-Fickian (DNF) [12]. DNF, also called anomalous, arises from the simultaneous and comparable contribution of the diffusion phenomenon of the bioactive agent molecules and the relaxation of the polymer chains. The diffusional exponent obtained when the system presents zero order diffusion (or Case II diffusion) is 1 [10]. Values of n greater than 1 reflects the so-called Super Case II transport [13], whereas the case with n in the range from 0 to 0.45 corresponds to the so-called Hindered Fickian diffusion [14]. Some of the kinetic curves of swelling of the synthesized nanocomposites after logarithmization are shown in Fig. 6.

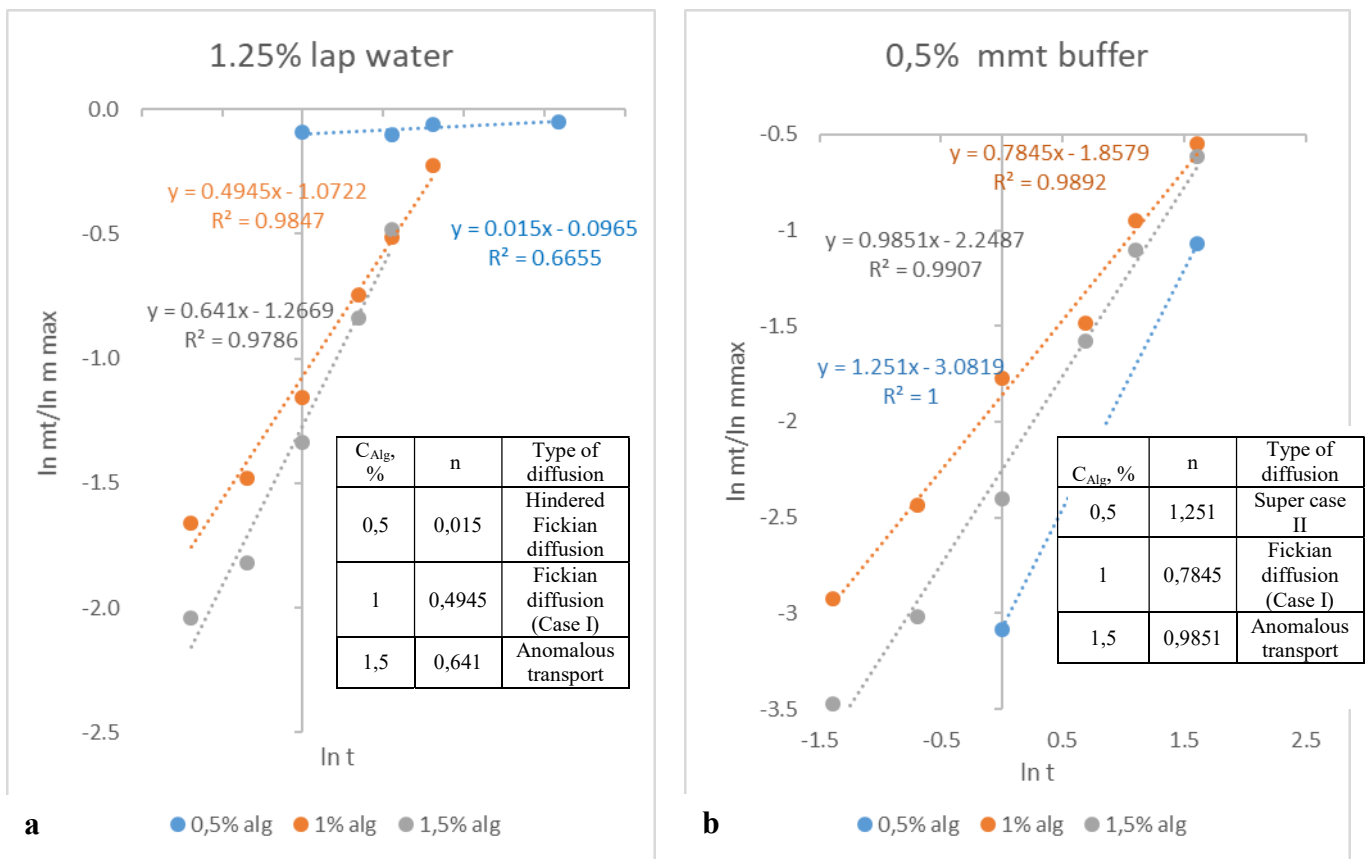


Fig. 6. Plots for the evaluation of the diffusion exponent n on the base of swelling kinetic curves; a - $C_{Lap}=1.25$ %, in water; b - $C_{Lap}=0.5$ %, in phosphate buffer

CONCLUSIONS

Thus, the research on the swelling of nanocomposites in solutions of various nature allowed us to establish some kinetic regularities of this process and determine the type of Fick diffusion inherent to them.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors O.Goncharuk and Y.Samchenko are grateful for the financial support from Polish Academy of Sciences, and the National Academy of Sciences of the USA within a Long-term program for Ukrainian scientists (project “Biocompatible hybrid hydrogels with functional inorganic fillers for strengthening plant vegetation”).

References:

1. Gomathi, T., Susi, S., Abirami, D., & Sudha, P.N. (2017). Size Optimization And Thermal Studies On Calcium Alginate Nanoparticles

2. Cardoso S. M., Coimbra M. A., Lopes da Silva J. A. (2003). Calcium-mediated gelation of an olive pomace pectic extract. *Carbohydrate Polymers*, 52(2), 125–133. [https://doi.org/10.1016/s0144-8617\(02\)00299-0](https://doi.org/10.1016/s0144-8617(02)00299-0)
3. Łętocha A., Miastkowska M., Sikora E. (2022). Preparation and Characteristics of Alginate Microparticles for Food, Pharmaceutical and Cosmetic Applications. *Polymers*, 14(18), 3834. <https://doi.org/10.3390/polym14183834>
4. Samoylenko O., Korotych O., Manilo M., Samchenko Y., Shlyakhovenko V., Lebovka N. (2022). Biomedical Applications of Laponite-Based Nanomaterials and Formulations. *Springer Proceedings in Physics*, 266. https://doi.org/10.1007/978-3-030-80924-9_15
5. Massaro M., Cavallaro G., Lazzara G., Riela S. (2020). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816783-0.00013-X>
6. Lebovka, N., Goncharuk, O., Klepko, V., Mykhailyk, V., Samchenko, Y., Kernosenko, L., Pasmurtseva, N., Poltoratska, T., Siryk, O., Solovieva, O., Tatochenko, M. (2022). *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 38(18), 5708–5716. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00310>
7. Mayo, D.W. (1963). *Infrared absorption spectroscopy*. Tokyo Kyoiku University
8. Nakamoto K., (1986). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley and Sons
9. Karadağ, E. (2002). Swelling of Superabsorbent Acrylamide/Sodium Acrylate Hydrogels Prepared Using Multifunctional Crosslinkers. *Turkish Journal of Chemistry*, 26, 863-876
10. Ritger P. L., Peppas N. A. (1987). A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs. *Journal of Controlled Release*, 5(1), 23–36. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(87\)90034-4](https://doi.org/10.1016/0168-3659(87)90034-4)
11. Karadağ, E., Saraydın, D., Çaldıran, Y., Güven, O. (2000). Swelling Studies of Copolymeric Acrylamide/Crotonic Acid Hydrogels as Carriers for Agricultural Uses. *Polymers for Advanced Technologies*, 11, 59-68
12. Franson, N.M., Peppas, N.A. (1983). Influence of copolymer composition on non-fickian water transport through glassy copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 28, 1299-1310
13. Korsmeyer, R.W., Gurny, R., Doelker, E., Buri, P., Peppas, N.A. (1983). Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. *International Journal of Pharmaceutics*, 15, 25-35
14. Fosca, M., Rau, J. V., Uskoković, V. (2022). Factors influencing the drug release from calcium phosphate cements. *Bioactive Materials*, 7, 341–363. doi:10.1016/j.bioactmat

УДК: 629.793

DOI: 10.20535/iwccmm2024302779

LASER PROCESSING OF COMPOSITES BASED ON CARBON FIBER

Yurii MLYNCHENKO,

Student,

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,

mlinchenko.yurii@iik.kpi.ua

Oleksiy MYRONYUK,

PhD, As. Prof.,

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,

o.myronyuk@kpi.ua

Abstract. The paper describes the use of laser cutting of carbon fiber reinforced composites in various industries. Among the traditional methods of processing, laser cutting has many advantages. Being non-contact, it is wear-free, more controllable, environmentally friendly and has the ability to change machining parameters, which significantly reduces the impact on materials. The variation of lasers types with different impulses: nanosecond, picosecond and femtosecond lasers with pulse durations of 10^{-9} , 10^{-12} and 10^{-15} seconds also significantly reduces the negative impact on the material. Energy of 1 μJ can remove only the outer layer of epoxy resin without damaging the fiber. A pulse energy of 3–4 μJ ensures the elimination of multi-layer fibers, at 5 μJ the material is cut through. IR lasers, with less than 15% absorption by the polymer matrix, heat carbon fibers efficiently, while UV lasers are absorbed predominantly by the resin matrix, offering better cutting potential. Increasing power and speed concurrently enhances efficiency by 25%. Additives like carbon and optically transparent substances such as Fabulase 361 improve laser absorption. Carbon nanotubes integration enhances cutting quality, narrower cuts and reduced heat affected zones compared to non-aligned samples.

Key words: CFRP, femtosecond laser, heat affected zone, laser beam energy absorbers, laser processing, laser pulse energy.

Анотація. У статті описано використання лазерної різки композитів, армованих вуглецевим волокном у різних галузях промисловості. Серед традиційних методів обробки лазерна різка має масу переваг. Будучи безконтактною, вона не зношується, більш керована, екологічно чиста та має можливість змінювати параметри обробки, що значно зменшує вплив на матеріали. Варіація типів лазерів з різними імпульсами: наносекундні, пікосекундні та фемтосекундні лазери з тривалістю імпульсу 10^{-9} , 10^{-12} і 10^{-15} секунд також істотно знижують негативний вплив на матеріал. Енергія 1 мкДж може видалити лише зовнішній шар епоксидної смоли без пошкодження волокна. Енергія імпульсу 3–4 мкДж забезпечує елімінацію багатошарових волокон, при 5 мкДж матеріал прорізається. ІЧ-лазери з менш ніж 15% поглинанням полімерною матрицею ефективно нагрівають вуглецеві волокна, тоді як УФ-лазери поглинаються переважно смоляною матрицею, пропонуючи кращу ріжучу здатність. Одночасне збільшення потужності та швидкості підвищує ефективність на 25%. Такі добавки, як вуглець, і оптично прозорі речовини, такі як Fabulase 361, покращують поглинання лазера. Інтеграція вуглецевих нанотрубок покращує якість різання, звужує розрізи та зменшує зони впливу тепла порівняно з невірівняними зразками.

Ключові слова: CFRP, фемтосекундний лазер, зона теплового впливу, поглиначі енергії лазерного променя, лазерна обробка, енергія лазерного імпульсу.

Carbon fiber-reinforced composites are popular in various industries. Composites based on fiber as a reinforcement have high strength, high hardness and lightness, and low thermal expansion. By varying the matrix, unique properties such as corrosion resistance and anti-aging properties can be achieved. That's why these composites are used in the automotive, construction, marine, aviation, aerospace, and electrical industries. Fibers may be either short or continuous.

Continuous fibers provides a better load-bearing capacity, due to the distribution of the load they transmit and retain inside the fibers. The matrix in continuous-fiber composites can also stabilize the composite by distributing the shear forces from fiber to fiber, exhibiting higher strength than short fibers. Short-fiber composites are prone to pull-out by the drawbar, which in turn leads to fracture. There are two critical factors that determine the fiber reinforcement effectiveness: fiber module and fiber length. The higher the module, the more efficient is fiber, therefore high modulus materials such as glass, basalt, aramid and carbon are used for maximum effect. The length of the fiber in discrete fiber composites has to be higher than critical to withstand the pullout. Also, the surface area increases together with a length, which improves the adhesive properties between the components of the composite. Therefore, long fibers are the most effective in improvement of the mechanical properties [1-2].

With the growing demand for such composites in automotive, aerospace and other industries, the need for the quality of their processing grows as well. Nowadays that the vast majority of methods are still traditional, such as conventional turning, high-speed milling, waterjet-controlled laser cutting, electric cutting and ultrasonic vibration cutting. Traditional machining methods are prone to the problems of fiber pull-out, material delamination, resin shedding, low productivity and tool wear. Waterjet cutting has a number of advantages, such as increased cutting speed, reduced thermal stress, but the load and jet dust can lead to moisture accumulation on the surface or cause delamination, and these methods do not allow cutting precise complex shapes. Electrical discharge machining and wire electrical discharge machining are capable of cutting small and complex shapes with precise dimensions,

but the high current density can cause the polymer to melt on the cutting surface. Laser cutting in this regard gives better results. Being non-contact, it is wear-free, more controllable, environmentally friendly, and has the ability to change processing parameters such as laser wavelength, pulse duration, laser power, laser energy density, repetition rate, scan rate to significantly reduce or eliminate heat affection zones (HAZ) in the material [3-6].

The early version of the laser was the CO₂ laser. However, when it interacts with materials, there is a bulky zone of thermal influence. Therefore, a significant contribution was the study of the influence of nano, pico, femtosecond lasers on the pre-treatment of CFRP. There are nanosecond, picosecond, and femtosecond lasers with the respective pulse durations 10^{-9} , 10^{-12} and 10^{-15} seconds respectively. When using a picosecond laser, the heat input is significantly less, and accordingly, this making it possible to reduce the thermal-oxidative degradation of the matrix [4].

The technique of surface microphotographs analysis makes it possible to consider in detail the changes in the structure of the surface depending on the energy of the laser pulse. The main structural change is ablation. That occurs near the fibers or on the upper layer of the composite, depending on the energy of the pulse, and at the contact surface with the matrix, the effect of ablation is more significant. An energy of 1 μJ can remove only the outer layer of epoxy, without damaging the fibers. A pulse energy of 3-4 μJ causes the elimination of multilayer fibers, at 5 μJ it already occurs. An increase in pulse energy leads to heterogeneity of the cut area morphological structure. The fibers begin to protrude from the surface as the ablation of the epoxy polymer matrix is greater than the fiber. The distribution of destruction rate between the fiber and the matrix can be controlled by carefully tuning the pulse energy and scan rate [5]. But despite the numerous advantages, there are also disadvantages. The main problem with cutting is thermal damage and HAZ, charring, epoxy matrix destruction and delamination, which can lead to material quality degradation. The laser beam directed at the material also leads to heating of the local surface, which causes the formation of different phases of the material and the formation of a recrystallized layer. In addition, when the beam collides with the

beam, a large part of this absorbed energy is transformed into locally distributed thermal energy, which heats the material under the beam to very high temperatures, forming a cut to a certain depth in the form of a cone (taper) [6].

The absorption rate of the IR laser by the polymer matrix is less than 15%. 85% of the energy passes through the polymer matrix and heats the carbon fibers [10]. The energy of the UV laser is almost completely absorbed by the resin matrix. To this end, the UV laser has better cutting potential and the HAZ is larger for the IR laser than for the UV laser.

It is also possible to reduce the harmful effects by means of scanning mode. By increasing power due to high power and fast material removal, a 25% increase in efficiency can be obtained, but processing speeds must also be increased to inhibit thermal effects. The short-pulse laser had the smallest HAZ, while the efficiency was 25% higher.

Freitag [11] optimized the pulse energy and repetition rate of the pulsed laser to reduce the HAZ width and found that high cutting quality could be obtained at high pulse energy and high repetition rate for the same average laser power. Leone [12] found that better cut quality was obtained with multi-channel technology at higher scan speeds, and the HAZ width could be significantly reduced. A continuous laser is effectively used, which provides low accuracy but high efficiency [7].

One of the limiting factors of the development trend of laser use is the low absorption capacity of the polymer matrix, which leads to thermal destruction and delamination. To improve it, introducing additives that will serve as an adsorbent of the energy of laser radiation may be considered. Carbon particles were found to significantly reduce defects due to increase of absorption in the matrix material. Optical transparent pigments, such as Fabulase 361 additive also may be used [8].

But the introduction of carbon nanotubes is of greater interest. In [9] the process of introducing multiwall carbon nanotubes to polystyrene matrix is described. The composite was prepared using the extrusion and a ready masterbatch. The results of the introduction of nanotubes for the quality of laser cutting are positive. The nanotubes alignment is also considered as a factor affecting the cutting quality.

Oriented carbon nanotubes provide better conditions for cutting results, except for the taper formation, which is less favorable compared to multiwall nanotubes. From the factors of the width of the cut, the influence of the thermal zones, the taper angle, it can be concluded that the general alignment is better for laser cutting than samples without special nanotubes alignment.

CONCLUSIONS

In this review the use of carbon fiber reinforced composites in various industries is considered. Fiber reinforced carbon composites are characterized by high strength, hardness and low specific weight, as well as low thermal expansion. By changing the matrix, unique properties such as resistance to corrosion and aging can be achieved. However, to ensure the optimal level of processing quality of these composites, it is important to choose appropriate processing methods.

Traditional machining methods have their limitations and prone to problems such as fiber shedding, material separation, resin flaking, poor productivity and tool wear. Laser cutting, on the other hand, is a more attractive method because it is non-contact, has less tool consumption, is more controlled, and allows changing processing parameters with a significant reduction or elimination of thermal effects on the material. However, thermal damage of the matrix can affect the quality of the cut. The use of laser cutting usually helps to reduce thermal effects, but processing parameters such as scan speed, laser power, pulse characteristics and wavelength must be carefully selected. Additionally, the introduction of additives, such as carbon particles or carbon nanotubes, can help improve processing quality by absorbing laser energy and reducing the thermal impact on the material.

References:

1. Bello, S. A. (2020). Carbon-Fiber Composites: Development, Structure, Properties, and Applications. Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications, 1–22. doi:10.1007/978-3-030-11155-7_86-1

2. Karimi, A., Rahmatabadi, D., & Baghani, M. (2024). Various FDM Mechanisms used in the fabrication of Continuous-Fiber reinforced Composites: a review. *Polymers*, *16*(6), 831. <https://doi.org/10.3390/polym16060831>
3. Chen, M., Guo, B., Jiang, L., Liu, Z., & Qian, Q. (2023). Analysis and optimization of the heat affected zone of CFRP by femtosecond laser processing. *Optics & Laser Technology/Optics and Laser Technology*, *167*, 109756. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109756>
4. Chen, J., Li, Y., Huang, M., & Dong, L. (2023). Comparison of the effects of femtosecond and nanosecond laser tailoring on the bonding performance of the heterojunction between PEEK/CFRP and Al–Li alloy. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, *126*, 103483. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2023.103483>
5. Sharma, S., & Vilar, R. (2022). Femtosecond laser micromachining of carbon fiber-reinforced epoxy matrix composites. *Journal of Manufacturing Processes*, *84*, 1568–1579. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.10.009>
6. Arshed, F., Ahmad, A. O., Xirouchakis, P., & Metsios, I. (2022). Laser cutting of carbon fiber reinforced plastic components for remanufacturing. *Journal of Remanufacturing*, *12*(3), 411–433. <https://doi.org/10.1007/s13243-022-00117-6>
7. Jiao, J., Cheng, X., Wang, J., Sheng, L., Zhang, Y., Xu, J., Jing, C., Sun, S., Xia, H., & Ru, H. (2022). A Review of Research Progress on Machining Carbon Fiber-Reinforced Composites with Lasers. *Micromachines*, *14*(1), 24. <https://doi.org/10.3390/mi14010024>
8. Canisius, M., Herzog, D., Schmidt-Lehr, M., Oberlander, M., Direnga, J., & Emmelmann, C. (2015). Laser cutting of carbon fiber-reinforced plastic with an absorber transparent for visible spectrum. *Journal of Laser Applications*, *27*(3). <https://doi.org/10.2351/1.4916532>
9. Influence of alignment and dispersion pattern of carbon nanotubes in the polycarbonate and polystyrene matrixes on laser cutting workability. (2016). *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, *11*(2), 266–275. <https://doi.org/10.2961/jlmn.2016.02.0020>
10. Takahashi, K., Tsukamoto, M., Masuno, S., & Sato, Y. (2016). Heat conduction analysis of laser CFRP processing with IR and UV laser light. *Composites. Part a, Applied Science and Manufacturing*, *84*, 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.12.009>
11. Freitag, C., Onuseit, V., Weber, R., & Graf, T. (2012). High-speed observation of the heat flow in CFRP during laser processing. *Physics Procedia*, *39*, 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.10.027>
12. Li, X., Hou, W., Han, B., Xu, L., Li, Z., Nan, P., & Ni, X. (2020). Investigation on the Continuous Wave Mode and the ms Pulse Mode Fiber Laser Drilling Mechanisms of the

Carbon Fiber Reinforced Composite. *Polymers*, 12(3), 706.
<https://doi.org/10.3390/polym12030706>

УДК: 621.762

DOI: 10.20535/iwccmm2024302277

MULTIFUNCTIONAL NANOFIBER NETWORKS FOR MARINE SELF-HEALING PROTECTIVE COATING

Wei WANG,

PhD, Prof.

Ocean University of China, School of Materials Science and Engineering,

wangwei8038@ouc.edu.cn**Yuliia YANCHUK,**

Student

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,

yanchuk.yulia@iikpi.ua**Lin CAO,**

PhD

Ocean University of China, School of Materials Science and Engineering,

Abstract. Intelligent self-healing coatings are at the forefront of corrosion protection research for marine engineering globally. We present innovative approaches using functional nanofibers to create advanced self-healing coatings. One strategy employs photothermal and corrosion self-healing based on multifunctional fibers. Electrospun fibers act as templates where photothermal agents and tannic acid, a corrosion healer, form a core-shell structure. These fibers, embedded in a thermoplastic resin, yield a responsive self-healing coating. When damaged, the fibers release healing agents that react with metal ions, filling cracks. Sunlight triggers photothermal agents, healing damage within 100 seconds. Another approach combines nanofibers with corrosion indicators for visible damage detection. These fibers, integrated into an epoxy resin, release indicators upon cracking, signaling corrosion and enabling timely repairs in marine environments.

Keywords: nanofibers; corrosion; self-healing; coating.

Анотація. Інтелектуальні самовідновлювальні покриття займають перше місце в дослідженнях захисту від корозії для морської техніки в усьому світі. Ми представляємо інноваційні підходи до використання функціональних нановолокон для створення вдосконалених самовідновлювальних покриттів. Одна стратегія використовує фототермічне та корозійне самовідновлення на основі багатофункціональних волокон. Електропрядене волокно діє як матриця, де фототермічні агенти та дубильна кислота, загоювач корозії, утворюють структуру ядро-оболонка. Ці волокна, вбудовані в термопластичну смолу, утворюють чутливе покриття, що самовідновлюється. При пошкодженні волокна виділяють лікувальні речовини, які реагують з іонами металу, заповнюючи тріщини. Сонячне світло запускає фототермічні агенти, які загоюють пошкодження протягом 100 секунд. Інший підхід поєднує нановолокна з індикаторами корозії для видимого виявлення пошкоджень. Ці волокна, інтегровані в епоксидну смолу, вивільняють індикатори при розтріскуваннях,

сигналізуючи про корозію та забезпечуючи своєчасний ремонт у морському середовищі.

Ключові слова: нановолокна; корозія; самовідновлення; покриття.

Intelligent self-healing coatings are a focal point in corrosion protection research for marine engineering, gaining traction both nationally and globally. We delve into two innovative strategies employing functional nanofibers to create these advanced coatings [1].

The first strategy focuses on a self-healing coating that combines photothermal therapy and corrosion healing [2]. Here, electrospun fibers serve as templates for integrating photothermal agents and tannic acid, a corrosion healer, resulting in a core-shell structured functional fiber (Fig. 1). These fibers are incorporated as fillers into a thermoplastic resin, producing a responsive self-healing coating upon curing [3]. When this coating sustains damage, the healing agent within the fibers is released, reacting with ferrous ions from metal corrosion to fill the cracks. Concurrently, exposing the damaged area to simulated sunlight activates the photothermal agents in the fibers, converting light to heat and facilitating rapid healing within a mere 100 seconds.

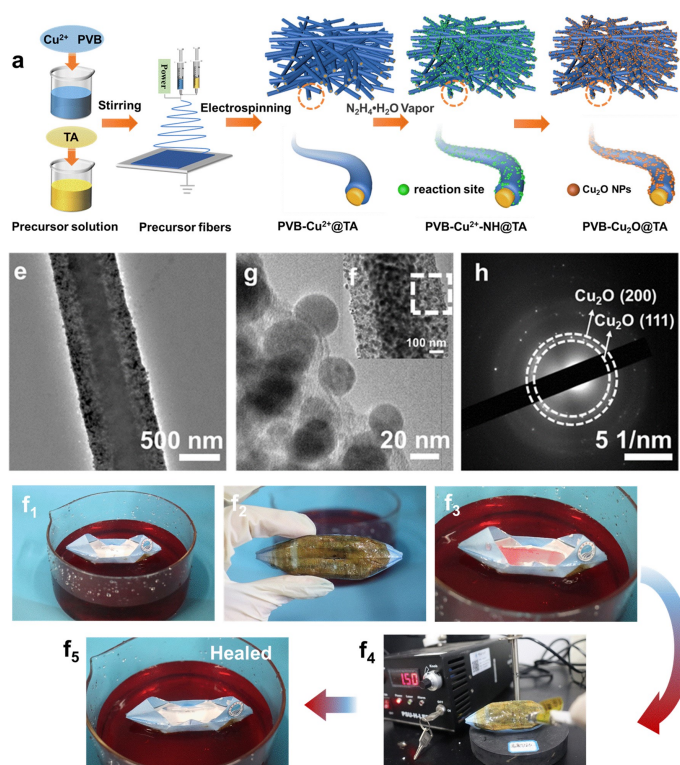


Fig. 1. First strategy for the formation of a functional fiber with a core-shell structure

The second strategy introduces a composite coating with nanofibers that offer dual functionalities: visible indication and damage healing. In this approach, corrosion indicators are encapsulated within electrospun fibers, which are then blended with an epoxy resin as fillers [4]. When the coating experiences cracks, these encapsulated indicators are released, interacting with ferrous ions to form a red complex (Fig. 2). This complex serves as an early warning signal, indicating corrosion onset and signaling the need for repairs. Moreover, the use of chitosan as a shell material enhances the slow release of phenylenediamine, further bolstering the coating's healing capabilities.

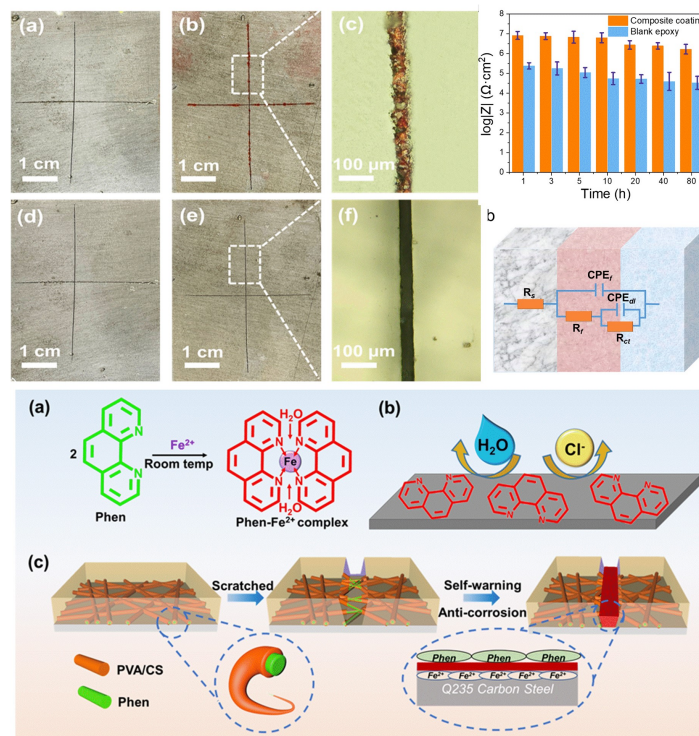


Fig. 2. Second strategy - formation of a red complex, which indicates corrosion

Applying this composite coating to carbon steel surfaces enables timely and precise detection of damage in marine environments during real-world production processes. The integration of corrosion indicators not only facilitates early damage detection but also ensures that repairs can be initiated promptly, minimizing potential risks and extending the lifespan of marine equipment.

Generally, these strategies showcase the potential of functional nanofibers in revolutionizing corrosion protection for marine engineering. By leveraging the

unique properties of these nanofibers, we can develop coatings that not only heal themselves but also provide early warnings of damage, offering a proactive approach to maintaining and preserving marine equipment.

CONCLUSION

There are two main strategies of self-healing coatings action considered. Advanced self-healing coatings use electrospun fibers to integrate photothermal agents and tannic acid for corrosion healing, forming a core-shell structure. These fibers, embedded in thermoplastic resin, create a responsive coating. Upon cracking, healing agents react with metal ions, filling cracks, and sunlight triggers rapid healing within 100 seconds. Another coating incorporates corrosion indicators in electrospun fibers within epoxy resin, releasing indicators upon cracking. This provides early detection of corrosion in marine environments, aiding timely repairs.

References:

1. Cao, L., Wang, W., Li, Q., Feng, C., Wang, T., Qin, X., Piao, J., & Chen, S. (2022). Three-dimensional nanofibers network multifunctional material for photothermal self-healing protective coating. *Chemical Engineering Journal*, 440, 134943.
2. Lin Cao, Qi Wang, Wei Wang, Qiyuan Li, Shougang Chen. Synthesis of Smart Nanofiber Coatings with Autonomous Self-Warning and Self-Healing Functions. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2022, 14 (23) , 27168-27176.
3. Dong F, Yang X, Guo L, Wang Y, Shaghaleh H, Huang Z, Xu X, Wang S, Liu H (2022). Self-healing polyurethane with high strength and toughness based on a dynamic chemical strategy. *J Mater Chem A* 10:10139-10149.
4. Zhang B, Fan H, Xu W, Duan J (2022). Thermally triggered self-healing epoxy coating towards sustained anti-corrosion. *J Mater Res Technol* 17:2684-2689.

УДК: 661.728.7

DOI: 10.20535/iwccmm2024303370

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НАНОЦЕЛЮЛОЗНОЇ ОБРОБКИ НА ГІДРОФОБІЗОВАНІ БІОПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ

Вероніка МАКСИМЧУК,

Студентка,

КПІ ім. Ігоря Сікорського

maksymchuk.veronika@iit.kpi.ua

Анотація. Дослідження зосереджене на процесі гідрофобізації біоматеріалів, зокрема целюлозних зразків. Аналізується вплив різних гідрофобізаторів на целюлозні зразки, оброблені наноцелюлозою. Результати показують, що ефективність гідрофобізаторів залежить від типу матеріалу: АМЕО продемонстрував нижчу ефективність на зразках бавовни порівняно з гідрофобізатором 1107. Дослідження з'ясовує потенційні обмеження ефективності обробки наноцелюлозою, включаючи невід'ємні характеристики структури наноцелюлози та потенційне утворення агломератів, які підвищують гідрофільні властивості зразків. Підкреслюється важливість адаптації стратегій гідрофобізації на основі конкретних складів матеріалів для оптимізації продуктивності. Майбутні дослідження планують заглибитися у з'ясування механізмів, що лежать в основі різної ефективності гідрофобізаторів на різних целюлозних субстратах, що сприятиме більш точному контролю над гідрофобізацією для покращення властивостей матеріалів та їхнього застосування.

Ключові слова : гідрофобність, целлюлоза, наноцеллюлоза, бавовна, кут змочування.

Abstract. The study focuses on the process of hydrophobization of biomaterials, in particular cellulose samples. The effect of various hydrophobic agents on cellulose samples treated with nanocellulose is analyzed. The results show that the effectiveness of water repellents depends on the type of material: AMEO demonstrated lower efficiency on cotton samples compared to water repellent 1107. The study clarifies potential limitations to the effectiveness of nanocellulose treatment, including the inherent characteristics of the nanocellulose structure and the potential formation of agglomerates that increase the hydrophilic properties of the sample. The importance of adapting hydrophobization strategies based on specific material compositions to optimize performance is emphasized. Future research is planned to delve deeper into the mechanisms underlying the different efficiencies of hydrophobic agents on different cellulosic substrates, which will facilitate more precise control of hydrophobization to improve material properties and applications.

Key words: hydrophobicity, cellulose, nanocellulose, fibre, contact angle.

Сучасний світ відзначається постійним зростанням проблеми забруднення навколишнього середовища, викликаній застосуванням полімерних матеріалів у різних галузях. Використання біорозкладних аналогів є одним із потенційних шляхів вирішення цієї проблеми [1]. Природні біополімери набули значної уваги завдяки легкій доступності, низькій вартості,

біосумісності, унікальним фізико-хімічним властивостям та широкому спектру застосування [2].

Целюлоза - один з найпоширеніших природних біополімерів в різноманітних сферах індустрії. Її використовують в текстильній промисловості, біомедицині та фармацевтиці, а також для виготовлення біорозкладаючих плівок та упаковок. Крім того, целюлоза використовується у харчовій промисловості та в якості як наповнювача у композитних матеріалах. Основний недолік целюлози – висока гідрофільність, яка обумовлена її хімічним складом та структурою. Ця особливість призводить до того, що целюлоза легко вбирає вологу, що ускладнює її застосування в ряді галузей. Для подолання цього обмеження використовується процес гідрофобізації, який полягає у зменшенні поверхневої енергії матеріалів [3].

Одним з додаткових методів швидкої, стабільної та екологічно прийнятної зміни властивостей целюлози є модифікація текстури поверхні шляхом збільшення шорсткості, що сприяє збільшенню контактної площі між матеріалом та рідиною [4]. Завдяки своїй структурі, наноцелюлоза здатна забезпечити цей ефект, що робить її важливим компонентом для різноманітних застосувань в промисловості та науці [5].

В рамках даного дослідження використовувалися наступні матеріали: наноцелюлоза, гідрофобізатори марок Амео і 1107, ксилол, а також целюлоза у вигляді бавовни (зразок А) та фільтрувального паперу: зразок Б з розміром пор 2–3 мкм та зразок В з розміром пор 5–8 мкм.

Зразки було оброблено розчином наноцелюлози з використанням аерографа та після цього просушено в сушильній шафі при температурі 100 °С протягом однієї години з метою фіксації частинок наноцелюлози на поверхні матеріалу. Далі зразки піддавалися витримці в розчині гідрофобізаторів протягом доби, після чого вони знову годину просушувалися в сушильній шафі. Вплив гідрофобних властивостей оцінювався шляхом вимірювання кута змочування.

Гідрофобізатори виявили різний вплив на зразки (табл. 1). Зокрема, гідрофобізатор АМЕО продемонстрував найменший ефект у випадку бавовняного зразка, що проявилось у куті змочування 0° . У випадку застосування гідрофобізатора 1107, кут змочування становив 116° . Також порівнюючи різні гідрофобізатори, було виявлено, що гідрофобізатор 1107 найефективніше вплинув на зразки типу Б, тоді як гідрофобізатор АМЕО показав кращий результат на зразках типу А.

Таблиця 1 – Кути змочування зразків

Гідрофобізатори	1107			АМЕО		
Тип зразків	А	Б	В	А	Б	В
	123±3	100 ±3	118±3	0	105±3	91±3
	123±3	110±3	128±3	0	111±3	104±3
	100±3	112±3	118±3	0	119±3	124±3
	117±3	104±3	111±3	0	121±3	106±3
Середнє значення	116±3	106,5±3	119±3	0	114±3	106±3

Внаслідок проведеного експерименту виявлено, що обробка наноцелюлозою не призводить до значного підвищення гідрофобних характеристик матеріалу. Це можна пояснити тим, що структура наноцелюлози не є достатньою ефективною для формування необхідної текстури на поверхні матеріалу. Також можливим є утворення агломератів під час процесу обробки, що призводить до збільшення гідрофільних властивостей зразка.

ВИСНОВКИ

Здійснено аналіз впливу різних гідрофобізаторів на матеріали різного типу. Показано, що гідрофобізатор АМЕО виявився менш ефективним для бавовняних зразків, тоді як гідрофобізатор 1107 демонстрував кращі результати з кутом змочування 116° . Наявність залежності між типом матеріалу та ефективністю гідрофобізаторів також підтверджена, де гідрофобізатор 1107 був найбільш ефективним для зразків типу Б, а гідрофобізатор АМЕО – для зразків типу А.

Були виявлені деякі обставини, що обмежують ефективність обробки наноцелюлозою. Зокрема, вказано на недостатню ефективність структури наноцелюлози для створення необхідної текстури на поверхні матеріалу. Крім того, можливе утворення агломератів під час процесу обробки, що призводить до збільшення гідрофільних властивостей зразка. З метою детального визначення негативних аспектів та можливостей їх уникнення, передбачається проведення подальших досліджень.

Список літератури:

1. Kanwal, A., Zhang, M., Sharaf, F., & Li, C. (2022b). Polymer pollution and its solutions with special emphasis on Poly (butylene adipate terephthalate (PBAT)). *Polymer Bulletin*, 79(11), 9303–9330. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-04065-2>
2. Aher, P. D., Patil, Y. D., Waysal, S. M., & Bhoi, A. M. (2023). Critical review on biopolymer composites used in concrete. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.212>
3. Primc, G., Vesel, A., Zaplotnik, R., Gorjanc, M., Gselman, P., Lehocký, M., & Mozetič, M. (2024). Recent progress in cellulose hydrophobization by gaseous plasma treatments. *Polymers*, 16(6), 789. <https://doi.org/10.3390/polym16060789>
4. Koch, K., Bhushan, B., & Barthlott, W. (2008b). Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces. *Soft Matter*, 4(10), 1943. <https://doi.org/10.1039/b804854a>
5. Gupta, P. K., Raghunath, S. S., Prasanna, D. V., Venkat, P., Shree, V., Chithananthan, C., Choudhary, S., Surender, K., & Geetha, K. (2019). An update on overview of cellulose, its structure and applications. In *IntechOpen eBooks*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84727>

УДК: 544.722.132

DOI: 10.20535/iwccmm2024303022

ЗМОЧУВАННЯ ТЕКСТУРОВАНИХ ПОВЕРХОНЬ З ПОЛІДИМЕТИЛСИЛОКСАНУ

Ангеліна ЛЕБЕДЕНКО,

Студент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

lebedenko.angelina@iit.kpi.ua

Олексій МИРОНЮК,

К.т.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

o.myronyuk@kpi.ua

Анотація. Зразки поверхонь полідиметилсилоксану платинового отвердження були синтезовані шляхом поліконденсації на алюмінієвому шаблоні, зберігаючи геометрію шаблону на поверхні полімеру з високою точністю, включаючи артефакти текстуровання, залишені фемтосекундним лазером. Змочуваність поверхні досліджували за допомогою рідин з низьким поверхневим натягом. Текстуровані поверхні демонстрували помітні відштовхуючі властивості вище 43 мН/м, що пов'язано з досягненням стану змочування за Кассі. Зі зменшенням поверхневого натягу стан Кассі переходить у стан Венцеля. Цей перехід підкреслює динамічну поведінку змочування текстурованих поверхонь, що має вирішальне значення для застосувань, які вимагають індивідуальних властивостей змочування. Реплікація особливостей поверхні з шаблону підкреслює точність методу синтезу, пропонуючи можливості для контрольованої інженерії поверхні в різних галузях, включаючи мікрофлюїдику, біомедичні пристрої та антиобростаючі покриття.

Ключові слова: змочування, водовідштовхування, текстура, мікроскопія:

Abstract. Platinum-cured polydimethylsiloxane samples were synthesized via polycondensation on an aluminum template, preserving the template's geometry on the polymer surface with high fidelity, including femtosecond laser-induced texturing artifacts. Surface wettability was investigated with low surface tension liquids. Textured surfaces exhibited notable repellent properties above 43 mN/m, attributed to achieving the Cassie wetting state. With decreasing surface tension, the Cassie state transitions to the Wenzel state. This transition highlights the dynamic wetting behavior of the textured surfaces, crucial for applications requiring tailored wetting properties. The replication of surface features from the template underscores the precision of the synthesis method, offering opportunities for controlled surface engineering in various fields, including microfluidics, biomedical devices, and anti-fouling coatings.

Key words: wetting, water repellency, texture, microscopy

Структурування поверхонь підвищує їх розвиненість, а отже і здатність до взаємодії з такими рідинами, які мають спорідненість до таких поверхонь. В

протилежному випадку спостерігається підвищене відштовхування таких рідин за рахунок виникнення аномалій змочування.

Існує цілий ряд методів формування текстур на поверхні матеріалів, основними з яких є хімічна та електрохімічна обробка (травлення), лазерна та плазмова абляція, нанесення покриттів з газової та рідкої фази, використання шаблонів для тиснення. Більшість із вказаних методів дозволяє одержувати лише стохастичні текстури, на відміну від періодичних текстур з високою відтворюваністю, які можуть формуватися методом лазерної абляції. На теперішній час метод у високій мірі розвинений для поверхонь різних металів, включаючи сталь, алюміній та інші [1]. Найбільш рівна і вільна від артефактів текстура утворюється при використанні короткоімпульсних лазерів - фемто- і пікосекундних [2]. Втім, лазерна абляція безпосередньо поверхонь полімерів використовується не так часто, оскільки не дозволяє досягти надвисокої продуктивності та зниженої собівартості текстурування. Більш придатним з практичної точки зору є використання оброблених лазерним текстуруванням шаблонів для формування відбитків текстур на поверхні широкого спектру полімерних матеріалів [3].

Зокрема в цій роботі розглядається процес формування відбитків текстури на поверхні кремнійорганічного полімеру при проведенні поліконденсації, а також їх здатність до відштовхування води внаслідок формування станів змочування Венцеля і Касі.

В якості шаблону було використано текстурований фемтосекундним лазером алюміній. Текстура, сформована на ньому мала період 60 мкм, висоту виступів – 25 мкм, профіль текстури – трапеція з нижньою основою 45 мкм, верхньою – 15 мкм. Відбиток було сформовано на поверхні полідиметилсилоксану платинового отвердження марки “SKA-035”. Для цього олігомер змішувався з каталізатором, наносився на поверхню алюмінієвого шаблону, вакуумувався і витримувався після зняття вакууму при кімнатній температурі протягом 3 діб, після чого видалявся з поверхні шаблону.

Для вимірювання кута змочування було використано оптичний мікроскоп ДИП-10 з кутовимірною приставкою, а для одержання фотографій поверхні відтиску - мікроскоп Konus Academy.

Одержана на поверхні зразка текстура є періодичною, однісно орієнтованою та добре відтвореною в межах геометрії зразка (Рис. 1). Субтекстура на поверхні западин (Рис. 1 *а*) та випуклостей (Рис. 1 *б*) відрізняється, оскільки остання сформована поверхнею шаблону, яка безпосередньо була піддана лазерній абляції і містить артефакти процесу у вигляді невеликих виступів розміром в кілька десятків мікрометрів. Саме нерівності вихідного шаблону є причиною виникнення нерегулярностей профілю поверхні (Рис. 1 *в*).

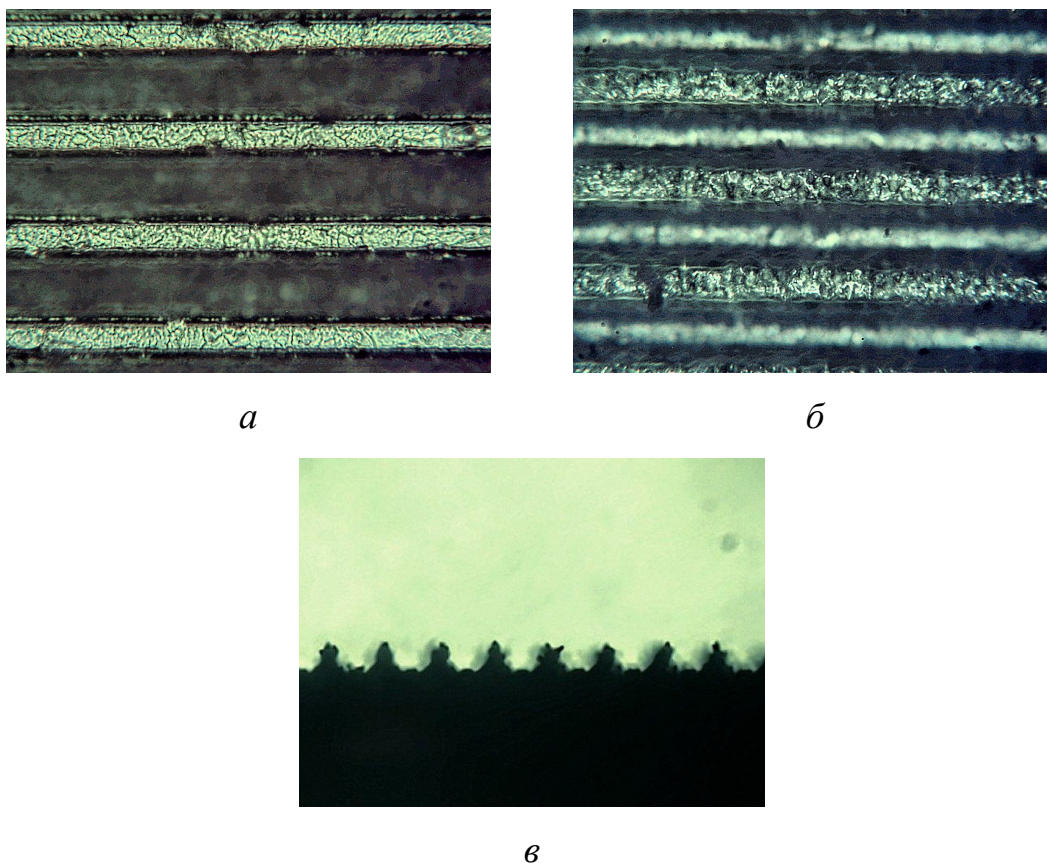


Рис. 1. Структура поверхні зразків.

***a* - нижній рівень текстури $\times 480$, *б* - верхній рівень текстури $\times 480$, *в*-профіль текстури $\times 120$**

Для визначення змочуваності одержаних поверхонь було використано набір водно-етанольних розчинів з різними значеннями поверхневого натягу. Метод сидячої краплі було реалізовано на поверхні текстурованого зразку та відповідного плаского зразку з того ж матеріалу (Табл. 1).

Таблиця 1-Змочуваність поверхонь

Поверхневий натяг розчину, Н/м	Кут змочування текстурованої поверхні, град.	Кут змочування пласкої поверхні, град.	Різниця кутів, град.
72,73	142	99	43
54,55	136	96	40
47,22	118	93	25
43,57	120	91	29
39,13	104	80	24

Кут змочування при зменшенні поверхневого натягу пробного розчину знижується як у випадку пласкої поверхні, так і у випадку текстурованої. Для останньої це зменшення є більш крутим, що видно з аналізу різниці кутів змочування, що пояснюється порушенням стану Касі і поступовим його переходом до стану змочування Вентцеля. Звертає на себе увагу що все ж таки поверхні полідиметилсилоксану зберігають свої відштовхувальні по відношенню до рідин властивості в діапазоні поверхневих натягів вище за 43 Н/м.

ВИСНОВКИ

Методом поліконденсації на попередньо підготовленому алюмінієвому шаблоні були отримані зразки полідиметилсилоксану платинового отвердження. Показано, що одержані на поверхні полімеру текстури в повторюють геометрію вихідного шаблону в режимі негативу з достатньо високою точністю, зокрема копіюються артефакти від текстурування в точках фокусування фемтосекундного лазера. Одержані поверхні досліджені з огляду

на змочуваність рядом рідин зі зниженим поверхневим натягом. Показано що в діапазоні вище 43 мН/м одержані текстури зберігають помітну здатність до відштовхування, зумовлену досягненням стану змочування Касі, який при зниженні поверхневого натягу перетворюється на стан Венцеля.

Список літератури:

1. Leggio, L., Di Maio, Y., Pascale-Hamri, A., Egaud, G., Reynaud, S., Sedao, X., & Mauclair, C. (2023). Ultrafast Laser Patterning of Metals Commonly Used in Medical Industry: Surface Roughness Control with Energy Gradient Pulse Sequences. *Micromachines*, 14(2), 251. <https://doi.org/10.3390/mi14020251>
2. Zinnecker, V., Stokes-Griffin, C., Madden, S., Rode, A., & Compston, P. (2019). Investigation of the effects of femtosecond laser metal surface texturing on bonding of PA 6 to steel. *Procedia Manufacturing*, 29, 313–320. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.143>
3. Siddiqui, A. R., Wen, L., Wang, F., Ou, J., & Amirfazli, A. (2021). One-step fabrication of transparent superhydrophobic surface. *Applied Surface Science*, 542, 148534. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148534>

УДК:667.6

DOI: 10.20535/iwccmm2024302982

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ДИСПЕРСІЇ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАКОФАРБОВИХ ПОКРИТТІВ

Анастасія ПУСТОВІТ

Студентка

КПІ ім. Ігоря Сікорського

pustovit.anastasiia@iit.kpi.ua**Олексій МИРОНЮК**

К.т.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

o.myronyuk@kpi.ua

Анотація: Дослідження присвячено вивченню впливу концентрації акрилової дисперсії (24%, 40%, 70%) на експлуатаційні характеристики полімерних покриттів для деревини. Властивості матеріалу були ретельно оцінені в різних концентраціях, щоб визначити оптимальне співвідношення, що сприяє досягненню найкращих результатів покриття. Експерименти були ретельно сплановані, щоб розпізнати нюанси впливу кожної концентрації на якість покриття та довготривалу довговічність. Багатство даних, отриманих в результаті цих досліджень, не тільки допоможе вдосконалити технології обробки деревини, але й підвищити загальні стандарти якості кінцевого продукту. Завдяки глибшому розумінню взаємозв'язку між рівнем концентрації та якістю покриття можна досягти прогресу в методології обробки деревини, що призведе до підвищення довговічності та естетичної привабливості дерев'яних виробів.

Ключові слова: дисперсія, акрилова полімерна дисперсія, лакофарбові покриття, деревозахист.

Abstract: Research delved into the effects of acrylic dispersion concentration (24%, 40%, 70%) on the operational attributes of polymer coatings for wood. Material properties were rigorously evaluated across varied concentrations to pinpoint the optimal ratio conducive to superior coating outcomes. The experiments were meticulously designed to discern the nuanced impact of each concentration on coating quality and long-term durability. The wealth of data amassed from these investigations will not only serve to refine wood processing technologies but also to elevate the overall quality standards of the final product. By gaining deeper insights into the interplay between concentration levels and coating performance, advancements in wood treatment methodologies can be achieved, leading to enhanced durability and aesthetic appeal of wood products.

Keywords: dispersion, acrylic polymer dispersion, paint coatings, wood protection.

Лакофарбові покриття по дереву – це спеціальні засоби, які застосовуються для захисту дерева від впливу навколишнього середовища, вологи, ультрафіолетового випромінювання тощо, а також виконують декоративні функції. Однією з важливих властивостей таких матеріалів є їх

адгезія до деревинного субстрату, який, як відомо, має капілярну природу. Це, в свою чергу, викликає періодичні зміни в об'ємі, зумовлені поглинанням або віддачою води з повітря у формі водяної пари [1].

Галузь сучасних лакофарбових матеріалів (ЛФМ) все частіше представлена матеріалами на основі водних дисперсії, які використовують в якості середовища воду замість органічних розчинників, що дозволяє досягнути суттєво зниженого вмісту летких органічних речовин в рецептурі та підвищити екологічність і безпечність у використанні матеріалу [2].

В залежності від призначення і типу, рецептури сучасних ЛФМ можуть містити значну кількість типів функціональних компонентів. Наприклад, полімерна дисперсія в лако-фарбових покриттях використовується для створення міцного зв'язку між частинками пігменту та наповнювача, формуючи захисно-декоративне покриття з високою адгезією до поверхні будівельного матеріалу. Якість плівкоутворювача безпосередньо впливає на технологічні та експлуатаційні характеристики, а також на тривалість служби лакофарбового покриття.

Акрилова дисперсія це система з дуже дрібними частинками з багатофазною морфологією та подвійною функціональністю вологої адгезії. Вона виробляється за допомогою технології реологічного контролю (RC), яка базується на використанні зменшених кількостей поверхнево-активних речовин [3].

В рамках експериментальної частини роботи проводили визначення експлуатаційних характеристик на стійкість до мокрого стирання, впливу УФ-світла. Для тестування використовували дисперсію торгівельної марки Acronal®.

Системи на основі дисперсії нанесено на пластикову ланету. Матеріал висихав протягом 28 днів на відкритому повітрі за нормальних умов. Після повного висихання, ланету помістили в абразиметр під маркою Elcometer 1720 Abrasion Tester. Для стирання використовували губки і спеціальний розчин. Вкінці вирахували втрату товщин (Δ мкм) сухої плівки.

ЛФМ нанесли на скло, помістили в камері на визначений час. 1 година під УФ-світлом дорівнює 3 місяці під прямим сонцем. Дослід тривав протягом 3 годин, в результаті це дорівнює 9 місяцям. Після закінчення випалу, за допомогою блискоміру Novo-gloss Trio виміряли ступінь блиску під кутом 85°. Дані вимірюються в одиницях блиску (GU).

Після проведення дослідження результати наведено на рис. 1 та 2 на яких вказано дані мокрого стирання та впливу УФ-світла на блиск відповідно.

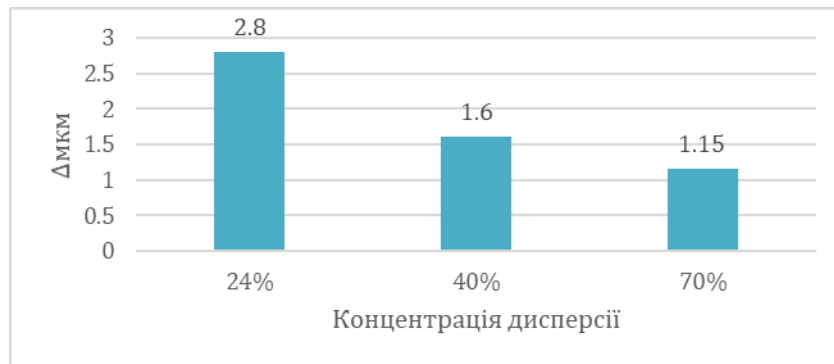


Рис. 1. Залежність втрати покриття від концентрації дисперсії

Як видно на графіку, втрата товщини $\Delta m_{\text{км}}$ зменшується з підвищенням концентрації дисперсії в лазурі. Це пов'язано з тим, що дисперсія утворила більш щільний захисний шар плівки на поверхні.



Рис. 2. Залежність зменшення блиску від концентрації при впливі УФ-світла

Згідно з рис. 2 покриття з найбільшим вмістом концентрації має найменшу втрату блиску при впливі прямих променів УФ-світла. При

концентрації у 70% втратилось лише 1,1 GU, в той час при концентрації дисперсії у 24% блиск зменшився на 2,3 GU.

ВИСНОВКИ

Було проаналізовано вплив різних концентрацій дисперсії в покриття для захисту деревини. Збільшення концентрації дисперсії призводить до покращення експлуатаційних характеристик. Готовий продукт з більшою концентрацією дисперсії має вищу стійкість до мокрого стирання, має кращий захист від впливу УФ-світла.

Список літератури:

1. Mader, A., Schirò, A., Brischetto, M., & Pizzo, B. (2011). Interactions and penetration of polymers and nanolatexes into wood: An overview. *Progress in Organic Coatings*, 71(2), 123–135. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.02.007>
2. De Meijer, M. (2001). Review on the durability of exterior wood coatings with reduced VOC-content. *Progress in Organic Coatings*, 43(4), 217–225. [https://doi.org/10.1016/s0300-9440\(01\)00170-9](https://doi.org/10.1016/s0300-9440(01)00170-9)
3. Che, W., Xiao, Z., Wang, Z., Nguyen, T. T., & Xie, Y. (2019). Enhanced Weathering Resistance of Radiata Pine Wood by Treatment with an Aqueous Styrene/Acrylic Acid Copolymer Dispersion. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 39(6), 421–435. <https://doi.org/10.1080/02773813.2019.1636824>

УДК: 674.8

DOI: 10.20535/iwccmm2024302575

ГІДРОФОБІЗАЦІЯ ЦЕЛЮЛОЗИ

Ольга БАКУМОВИЧ,

Студентка

КПІ ім. Ігоря Сікорського

bakumovich.olha@iit.kpi.ua

Анотація. Останнім часом біосировні матеріали набувають популярності в широкому діапазоні галузей. Одним з таких матеріалів є целюлоза, оскільки вона недорога та широко доступна, має високу механічну міцність, біологічно розкладається та є біосумісною. Робота присвячена дослідженню процесу гідрофобізації біоматеріалів на прикладі зразків целюлози. Предметом дослідження є процес гідрофобізації. Об'єктом дослідження є целюлоза. Метою дослідження було проведення гідрофобізації целюлози на прикладі 3-х зразків - бавовни та фільтрувального паперу двох видів, та проаналізувати вплив гідрофобізаторів марок АМЕО, 1175 і 1107 на целюлозні матеріали. Результати показали, що гідрофобізатор марки 1175 є найбільш оптимальним для застосування у виробництві гідрофобних целюлозних матеріалів. Зокрема, гідрофобізатор Амео продемонстрував задовільні результати на зразках бавовни, а гідрофобізатор 1107 виявився найменш ефективним.

Ключові слова: біосировні матеріали, целюлоза, кут змочування, гідрофобність, ксилол.

Abstract. Recently, bio-based materials have been gaining popularity in a wide range of industries. One of these materials is cellulose, as it is inexpensive and widely available, has high mechanical strength, is biodegradable and biocompatible. This work is devoted to the study of the process of hydrophobization of biomaterials using cellulose samples as an example. The subject of the study is the process of hydrophobization. The object of study is cellulose. The purpose of the study was to hydrophobize cellulose on the example of 3 samples - cotton and filter paper of two types, and to analyze the effect of hydrophobic agents AMEO, 1175 and 1107 on cellulosic materials. The results showed that water repellent agent 1175 is the most optimal for use in the production of hydrophobic cellulose materials. In particular, the Ameo water repellent showed satisfactory results on cotton samples, and the 1107 water repellent was the least effective.

Keywords: bio-based materials, cellulose, contact angle, hydrophobicity, xylene.

Біосировні матеріали набувають популярності в широкому діапазоні галузей. Одним із найкращих є целюлоза, оскільки вона недорога, широко доступна, має високу механічну міцність, біологічно розкладається та є біосумісною. Однак одним з недоліків целюлози є її гідрофобність, завдяки великій кількості гідроксильних груп у ланцюзі [1].

Одним з важливих способів регулювання властивостей целюлозних матеріалів є гідрофобізація. В таких процесах целюлозні матеріали піддаються

дії чистих реагентів (тобто в рідкому, плазмовому або пароподібному стані), або розчинів гідрофобних прекурсорів [2]. Така модифікація можлива за рахунок гідроксильних функціональних груп, наявних в целюлозі [3]. Гідрофобізована целюлоза може використовуватися у водонепроникних та паронепроникних матеріалів, у виробництві гідрофобних наповнювачів і армуючих речовин, сумісних з гідрофобними полімерами, а також в створенні покриттів, фарб, клеїв та інших матеріалів, стійких до вологи [4].

Для аналізу гідрофобності матеріалів використовується кут замочування, що є одним з ефективних методів вивчення взаємодії поверхні з трифазною системою (тверде тіло\рідина\повітря). Поверхня є гідрофобною, якщо кут змочування становить $> 90^\circ$, і гідрофільною, коли $< 90^\circ$ [5].

В даній роботі проводилося дослідження щодо впливу гідрофобізаторів на целюлозу. Використовувались такі марки: АМЕО, 1175, 1107. В якості зразків було обрано целюлозу двох типів: фільтрувальний папір з діаметром пор 2–3 мм (№ 1), 5–8 мм (№ 2) та натуральна бавовняна тканина (№ 3) (хімічний склад бавовни: целюлоза – 95 %, жирові та мінеральні домішки – 5 %) [6].

Попередньо підготовлені зразки розміром 1,5×1,5 см були оброблені протягом 15–20 хв 1%-ми розчинами гідрофобізаторів – 1175, 1107 та АМЕО. В якості розчинника виступав ксилол.

Після обробки зразки було витримано в сушильній шафі за температури 100°C протягом 1 години для видалення надлишків розчину та фіксації гідрофобних властивостей. Просушені зразки вивчали на предмет гідрофобних характеристик за допомогою крапельного тесту. Для цього на зразок наносили по 3 краплі дистильованої води ін'єкційним шприцом і за допомогою цифрової камери та програмного забезпечення вимірювали кут замочування.

Аналіз результатів експерименту свідчить про те, що гідрофобізатори 1175 та Амео виявили найвищу ефективність для бавовни (зразок № 3), досягши кутів змочування 123° та 126° відповідно. У свою чергу, для целюлози (зразки №1 та №2) найкращим виявився гідрофобізатор 1175, при

цьому кути змочування становили 108° та 107° відповідно. Гідрофобізатор 1107 проявив найнижчу ефективність для всіх досліджених зразків (табл. 1).

Таблиця 1 - Кути змочування матеріалів в залежності від марки гідрофобізатора

Гідрофобізатор	АМЕО	1175	1107
Зразок №1	94±3	108±3	76±3
Зразок №2	75±3	107±3	100±3
Зразок №3	126±3	124±3	107±3

ВИСНОВКИ

В рамках наукового дослідження було здійснено аналіз впливу гідрофобізаторів марок АМЕО, 1175 і 1107 на целюлозні матеріали, зокрема на зразки фільтрувального паперу та натуральної бавовни. За результатами експерименту встановлено, що гідрофобізатор марки 1175 проявив найвищу ефективність у досягненні гідрофобного ефекту для всіх досліджених зразків. Зокрема, гідрофобізатор АМЕО продемонстрував задовільні результати на зразках бавовни, тоді як гідрофобізатор 1107 виявився найменш ефективним. Таким чином, на основі отриманих даних, можна зробити висновок, що гідрофобізатор марки 1175 є найбільш оптимальним для застосування у виробництві гідрофобних целюлозних матеріалів. Плануються подальші експерименти з метою покращення ефективності та стійкості гідрофобного покриття.

Список літератури:

1. Oh, J. E., & Park, N. (2022). Hydrophilic, transparent, and stretchable film using unmodified cellulose fibers. *Materials Letters*, 309, 131385. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131385>.
2. Wulz, P., Waldner, C., Krainer, S., Kontturi, E., Hirn, U., & Spirk, S. (2021). Surface hydrophobization of pulp fibers in paper sheets via gas phase reactions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 180, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.049>.

3. Rodríguez-Fabià, S., Torstensen, J., Johansson, L., & Syverud, K. (2022). Hydrophobization of lignocellulosic materials part II: chemical modification. *Cellulose*, 29(17), 8957–8995. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04824-y>.
4. Ioelovich, M. (2021). Adjustment of hydrophobic properties of cellulose materials. *Polymers*, 13(8), 1241. <https://doi.org/10.3390/polym13081241>.
5. Hebbar, R. S., Isloor, A. M., & Ismail, A. F. (2017b). Contact angle measurements. In *Elsevier eBooks* (pp. 219–255). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63776-5.00012-7>.
6. Yu, C. (2015). Natural textile fibres. In *Elsevier eBooks* (pp. 29-56). <https://doi.org/10.1016/b978-1-84569-931-4.00002-7>.

УДК: 69:661

DOI: 10.20535/iwccmm2024303014

STUDY OF THE INFLUENCE OF NANOPARTICLES ON THE HYDROPHOBIC PROPERTIES OF COATINGS

Li CHE,

Postgraduate Student

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

liche1kpi@gmail.com**Anna BILOUSOVA,**

Postgraduate Student

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

a.bilousova@kpi.ua

Abstract. To create superhydrophobic surfaces, expensive fluorine or silane compounds are often used, and many methods require special equipment, harsh conditions and lengthy processes, making them difficult to apply on a large scale. This paper presents a one-step method for the synthesis of ZnO and ZnO-SiO₂ nanoparticles, which is environmentally friendly and safe, providing a practical approach to the large-scale production of superhydrophobic surfaces. The aim of the study was to analyse the effect of different contents of synthesised ZnO and ZnO-SiO₂ particles and TiO₂ and SiO₂ particles on the hydrophobic properties of the coatings. The study revealed that the coating with the addition of only ZnO particles shows a contact angle of only 74,8 °, which does not meet the hydrophobicity criterion. At the same time, the contact angle of the coatings with ZnO-SiO₂ nanoparticles reaches 152,5 °, which indicates that the coating is superhydrophobic.

Keywords: hydrophobic coatings, ZnO, composite materials, contact angle, superhydrophobicity

Анотація. Для створення супергідрофобних поверхонь часто використовують дорогі фторовмісні або силанові сполуки, а багато методів потребують спеціального обладнання, суворих умов і тривалих процесів, що ускладнює їх застосування на широкій основі. В статті представлено одностадійний метод синтезу наночастинок ZnO та ZnO-SiO₂, який є екологічно чистим і безпечним, забезпечуючи практичний підхід до широкомасштабного виробництва супергідрофобних поверхонь. Метою дослідження було проаналізувати вплив різного вмісту синтезованих частинок ZnO та ZnO-SiO₂ та частинок TiO₂, SiO₂ на гідрофобні властивості покриттів. Виявлено, що покриття з додаванням лише частинок ZnO демонструє кут змочування лише 74,8 °, що не відповідає критерію гідрофобності. Водночас, кут змочування в покриттів з наночастинками ZnO-SiO₂ досягає 152,5 °, що свідчить про супергідрофобність покриття.

Ключові слова: гідрофобні покриття, композиційні матеріали, ZnO, кут змочування, супергідрофобність

In contemporary urban settings, the phenomenon of dust aggregation on various surfaces, notably walls and glass structures, has emerged as a notable concern. Traditional approaches to mitigating this issue, such as manual cleaning, are plagued

by inefficiencies including elevated labor demands and associated costs. Consequently, there has been a surge of interest in the development of coatings endowed with self-cleaning capabilities, prompting extensive research endeavors.

German scientists Barthlott et al. [1] first utilized scanning electron microscopy in 1997 to study the superhydrophobic surface of lotus leaves. They proposed that the surface hydrophobicity is caused by a combination of rough microstructures formed by trichomes, epidermal folds, and waxy crystals of the epidermal wax. The rough/waxy surface of lotus leaves not only exhibits water-repellent properties but also shows low adhesion to particulate pollutants. Further research on the microstructure of lotus and rice leaf surfaces has suggested that micron/nanometer-scale composite structures are key to obtaining artificial superhydrophobic surfaces [2].

To comprehend the principles of superhydrophobic surfaces, one must first understand the concept of wetting. Wetting refers to the process of forming a new interface when a liquid contacting solid (or liquid) surface, which is ubiquitous in daily life, industry, agriculture, and other fields [3]. Surface wettability is one of the most important characteristics of solid surfaces. Since the introduction of Young's equation in 1805, research on wetting and wettability has continued for over two hundred years. Non-wetting surfaces (also known as superhydrophobic surfaces) have emerged as an important branch of wetting research, attracting significant interest from academia and industry.

The static contact angle θ is a criterion for judging the degree of surface wetting, with contact angles divided into four stages: $0^\circ < \theta < 10^\circ$ for superhydrophilicity, $10^\circ < \theta < 90^\circ$ for hydrophilicity, $90^\circ < \theta < 150^\circ$ for hydrophobicity, and $150^\circ < \theta < 180^\circ$ for superhydrophobicity. This experiment primarily explores the properties of materials within the range of hydrophobicity and superhydrophobicity.

The main filler studied in this article is ZnO. It is a type of direct bandgap wide-bandgap semiconductor material. With a bandgap of 3.37 eV and an exciton binding energy of 60 meV at room temperature, it becomes an excellent

optoelectronic material in the ultraviolet to visible region. However, the inherent hydrophilicity of ZnO significantly limits its applications in waterproofing, self-cleaning, and other aspects. Therefore, the preparation of superhydrophobic surfaces through surface modification of nano ZnO has become a hot topic in recent years.

Wu et al. [4] placed clean carrier substrates in a mixed solution of zinc nitrate, ammonium chloride, urea, and ammonia water, and grew columnar zinc oxide on the carrier substrate surface. The surface can achieve superhydrophobicity after modification with octanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid, and octadecanoic acid. However, the wetting mechanisms of carboxylic acids with different carbon chain lengths vary greatly. It was found that when the carbon chain length of the carboxylic acid is greater than 16, the superhydrophobic mechanism of its surface conforms to the Cassie model, while with a carboxylic acid length of 8–14, it tends toward the Wenzel model. This method can be applied to various substrates, such as silicon wafers, glass substrates, polymer surfaces, and even some irregular and curved surfaces. The advantage of superhydrophobic surfaces can find practical applications in aircraft, ships, and certain special decorations.

Chen et al. [5] prepared low-adhesion copper-based superhydrophobic CeO₂/ZnO nanotube arrays (NTAs) using a two-step chemical bath deposition method and improved them through modification with low surface energy silane. Initially, ZnO nanotube arrays were uniformly prepared on copper plates using chemical bath deposition, and then they were immersed in a solution of Ce(NO₃)₃ to obtain CeO₂/ZnO nanotube arrays. After (FAS) modification, this composite material exhibited excellent superhydrophobicity, with a high contact angle of 157,3 ° and low adhesion force of 14μN. This type of superhydrophobic nanocoating can be applied in catalysis, fuel cells, self-cleaning, and enhanced condensation heat transfer fields.

Experimental Section

Zinc oxide (ZnO) particles were synthesized using a streamlined one-step method. Initially, zinc nitrate (Zn(NO₃)₂) was dissolved in deionized water within a beaker. The solution was then subjected to magnetic stirring for 30 minutes, with the

gradual addition of a predetermined quantity of sodium citrate. Stirring continued for an additional 30 minutes until the sodium citrate was fully dissolved, resulting in the formation of solution A.

Subsequently, a specific mass of sodium hydroxide (NaOH) was weighed and completely dissolved in deionized water, forming solution B. Solution B was then slowly added dropwise to solution A while stirring continuously for 2 hours. Following the reaction, the beaker containing the mixture was placed in a thermostat set to 80 °C for 5 hours to facilitate aging.

The resulting suspension was subjected to centrifugation to collect a precipitate, which was subsequently washed three times with deionized water and absolute ethanol. The washed precipitate was then transferred to an oven set at 80 °C for 5 hours to ensure thorough drying. Finally, the dried particles were subjected to calcination in a muffle furnace at 500 °C for 2 hours. The resulting ZnO particles were obtained after grinding.

0,05 grams of polyvinylpyrrolidone (PVP) and 0,5 grams of zinc oxide (ZnO) were used to synthesise ZnO-SiO₂ particles. PVP and ZnO combined in 30 milliliters of isopropyl alcohol (IPA) and stirred for 30 minutes, denoted as solution A. In a separate vessel, 2,5 grams of tetraethyl orthosilicate (TEOS) were mixed with 20 milliliters of IPA, designated as solution B. Solution B was slowly introduced into solution A while simultaneously adding ammonia solution to maintain the pH within the range of 8,5-9,5. Stirring continued for 1 hour, followed by aging at 80 °C for 6 hours.

The resultant solid was separated via filtration, washed thrice with deionized water and IPA, and subsequently dried. Finally, the material underwent processing in a muffle furnace at 500 °C. Upon grinding the obtained product, composite particles of zinc oxide-silicon dioxide (ZnO-SiO₂) were obtained.

To prepare the coating, acrylic polymer and xylene were combined in a mass ratio of 1:5 and thoroughly mixed with stirring until complete dissolution occurred. Subsequently, specific mass ratios of silica dioxide (SiO₂), titanium dioxide (TiO₂), zinc oxide (ZnO), and zinc oxide-silica dioxide (ZnO-SiO₂) particles were added to

the solution and stirred. The mass ratios ranged as follows: SiO₂ wt % = 0-40 %, TiO₂ wt % = 20-95 %, ZnO wt % = 20-80 %, and ZnO-SiO₂ wt % = 20-80 %.

A glass slide measuring 2.5cm×1cm×0.02cm served as the substrate for coating. Once the paint mixture achieved homogeneity, it was evenly applied onto the surface of the glass slide and subsequently dried in an environment maintained at 55 °C for 10 minutes.

The sessile drop method was employed to determine the static water contact angle on the surfaces of the coated glass slides. Measurements were taken at 3 – 5 distinct locations on each slide, and the average angle was calculated to yield the final result.

Surface wetting performance analysis was conducted to investigate the influence of varying particle content ratios on the hydrophobic characteristics of coatings comprising zinc oxide (ZnO), titanium dioxide (TiO₂), silica dioxide (SiO₂), and zinc oxide-silica dioxide (ZnO-SiO₂) particles. These coatings were designed to create micro-rough structures and utilized acrylic polymer as a low-surface-energy material to achieve superhydrophobic properties. Following drying at 55 °C for 10 minutes, the coatings were subjected to contact angle testing.

Experimental data obtained from the four materials were plotted on a histogram. Analysis of the data, as depicted in Fig. 1, reveals a discernible trend in the contact angle between water droplets and the surface coating of glass. Initially, with changes in the mass ratio of the four materials, there is an observed increase followed by a subsequent decrease in the contact angle. The inherent hydrophobic angle of the acrylic polymer is noted to be 73,8 °. Upon amalgamation with the sample, the coating's hydrophobic performance improves due to heightened surface roughness. Furthermore, the inclusion of acrylic polymer contributes low surface energy constituents essential for constructing superhydrophobic coatings. However, when the mass ratio of the sample surpasses a certain threshold, the hydrophobic angle tends to decrease. This phenomenon arises from an excessive quantity of the sample, which exposes more hydroxyl groups on the coating surface, thereby augmenting its hydrophilicity.

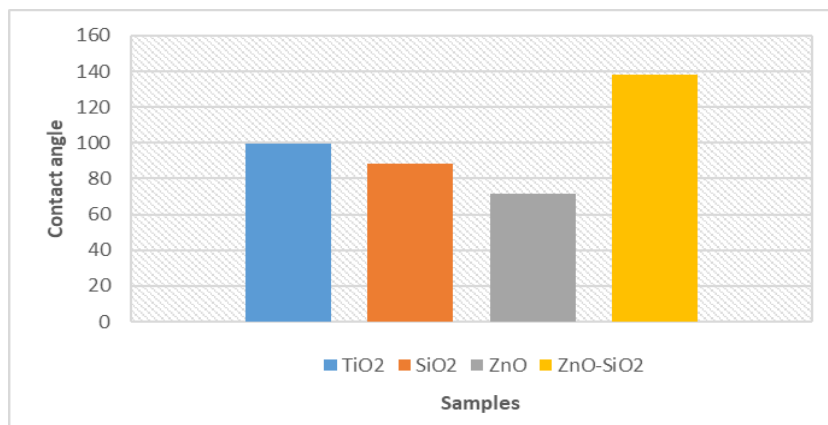


Fig. 1. Contact angles of different samples

Fig. 2 presents electron microscope images labeled as (a), (b), (c), (d), and (e), illustrating the maximum contact angles attained by coatings composed of acrylic polymer and those doped with TiO₂, SiO₂, ZnO, and ZnO-SiO₂ particles, respectively. The images distinctly indicate that the incorporation of the aforementioned samples notably enhances the hydrophobic performance of the coatings. Notably, when the mass ratios are TiO₂ – 80 %, SiO₂ – 30 %, ZnO – 60 %, and ZnO-SiO₂ – 60 %, the contact angle reaches its maximum value.

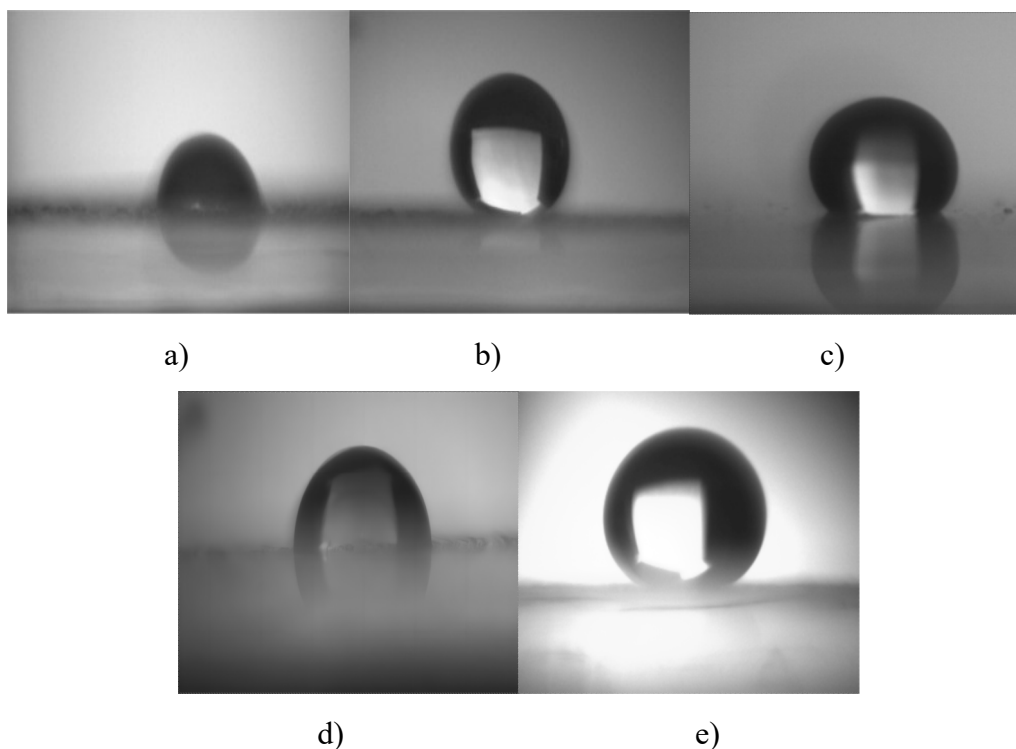


Fig. 2. Coating contact angle for different fillers: a) without acrylic polymer; b) TiO₂; c) SiO₂; d) ZnO e) ZnO-SiO₂

CONCLUSION

The study found that the addition of nanoparticles improves the hydrophobic properties of the coating by increasing the surface roughness. However, when a certain threshold value of the sample mass fraction is exceeded, the hydrophobic angle decreases. This phenomenon is due to the excess of the sample, which leads to the exposure of more hydroxyl groups on the surface of the coating, which in turn increases its hydrophilicity. It was also found that a hydrophobic coating containing only ZnO nanoparticles reaches a contact angle of $74,8^\circ$ without showing a significant improvement in hydrophobic performance. At the same time, the hydrophobic coatings obtained using ZnO-SiO₂ particles demonstrate a contact angle of $152,5^\circ$, which meets the criteria of superhydrophobicity.

References:

1. Barthlott, W., & Neinhuis, C. (1997). Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s004250050096>
2. Feng, L., Li, S., Li, Y., Li, H., Zhang, L., Zhai, J., Song, Y., Liu, B., Jiang, L., & Zhu, D. (2002). Super-Hydrophobic surfaces: from natural to artificial. *Advanced Materials*, 14(24), 1857–1860. <https://doi.org/10.1002/adma.200290020>
3. Su, B., Tian, Y., & Jiang, L. (2016). Bioinspired Interfaces with Superwettability: From Materials to Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 138(6), 1727–1748. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12728>
4. Wu, X., Luo, Z., & Wu, D. (2005). Fabrication of Superhydrophobic Surfaces from Microstructured ZnO-Based Surfaces via a Wet-Chemical Route. *Langmuir*, 21(7), 2665–2667. <https://doi.org/10.1021/la050275y>
5. Chen Y, Yang G, Jing Z. Synthesis and characterization of superhydrophobic CeO₂/ZnO nanotube arrays with low adhesive force[J]. *Materials Letters*, 2016, 176: 290-293. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.127>

УДК 691.175.746: 667.63

DOI: 10.20535/iwccmm2024302440

ВИКОРИСТАННЯ ВТОРИННОГО ПОЛІСТИРОЛУ ЯК МАТРИЦІ ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ

Любов МЕЛЬНИК,

К.т.н., доц.,

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

luba_xtkm@ukr.net**Валентин СВІДЕРСЬКИЙ,**

Д.т.н., проф.,

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

xtkm@ukr.net**Ярослав ЛЕСИК,**

Студент 1 курсу магістратури, ХТФ

КПІ ім. Ігоря Сікорського

lesik9827@gmail.com

Анотація. Щорічно у світі утворюється величезна кількість (понад 200 млн. тон) полімерних відходів, пов'язаних з виробництвом та використанням різноманітних полімерних виробів. Це створює гостру проблему їх утилізації. Одним з відходів, які утворюються у великій кількості, є полістирол. Використання вторинного полістиролу і зокрема його різновиду пінополістиролу (ППС) як матриці полімерних композиційних матеріалів є перспективним способом зменшення відходів ППС та створення нових продуктів з цінними властивостями. В статті наведено огляд можливих шляхів використання матеріалів з використанням вторинного ППС. Одним із напрямків використання є розробка біоматеріалів з лляного волокна (короткого), армованого відходами пінополістиролу. Переробка вторинного полістиролу та його різновидів є дозволяє вирішити проблему утилізації полімерних відходів та отримати якісні вироби на основі вторинної сировини. Завдяки цьому можна зменшити негативний вплив на навколишнє середовище та економити природні ресурси.

Ключові слова: полістирол, пінополістирол, вторинний, лакофарбові матеріали, переробка відходів.

Abstract. Every year, a huge amount (over 200 million tons) of polymer waste associated with the production and use of various polymer products is generated in the world. This creates an acute problem of their disposal. One of the wastes that are produced in large quantities is polystyrene. The use of secondary polystyrene and, in particular, its variant polystyrene foam (PPS) as a matrix of polymer composite materials is a promising way to reduce PPS waste and create new products with valuable properties. The article provides an overview of possible ways of using materials using secondary PPS. One of the areas of use is the development of biomaterials from flax fiber (short), reinforced with polystyrene foam waste. Processing of secondary polystyrene and its varieties allows solving the problem of utilization of polymer waste and obtaining high-quality products based on secondary raw materials. Thanks to this, you can reduce the negative impact on the environment and save natural resources.

Key words: polystyrene, expanded polystyrene, secondary, paints and varnishes, waste recycling.

Щорічно у світі утворюється величезна кількість (понад 200 млн. тон) полімерних відходів, пов'язаних з виробництвом та використанням різноманітних полімерних виробів. Це створює гостру проблему їх утилізації. Переробка полімерних відходів дає можливість вирішити дві важливі задачі:

1. Екологічна: зменшення кількості накопичених відходів, які спалюються на сміттєспалювальних заводах або захоронення на полігонах, що значно знижує викиди токсичних речовин в атмосферу.

2. Економічна: полімерні відходи є цінною сировиною для матеріального рециклінгу, тобто переробки з отриманням вихідних полімерів, наповнювачів, армуючих елементів, мономерів або інших хімічних сполук, придатних для подальшого використання. Переробка полімерних відходів дозволяє максимально витягти корисні сировинні компоненти.

Враховуючи це, актуальним є пошук шляхів перетворення полімерних відходів в сировину для виробництва композиційних матеріалів (КМ) та нових виробів на їх основі.

Одним з відходів, які утворюються у великій кількості, є полістирол. Серед промислових пластиків в Україні полістирол і його сополімери займають третє місце за обсягом виробництва. Відходи полістиролу накопичуються у вигляді промислових відходів полістиролу загального призначення, удароміцного полістиролу і його сополімерів та виробів, які вийшли з використання.

Пінополістирол (ППС) – це широко використовуваний полімерний матеріал, який часто використовується в упаковці, будівництві та інших галузях. Однак ППС також є одним з найбільш поширених видів пластикових відходів, що спричиняє значні екологічні проблеми.

Одним із способів вирішення проблеми відходів ППС є його повторне використання. Вторинний ППС (ВППС) може бути використаний як матриця

полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) для створення нових продуктів з цінними властивостями.

Використання ВППС в якості матриці ПКМ має ряд переваг:

- зменшення відходів: вторинне використання ППС зменшує кількість пластикових відходів, які потрапляють на звалища або спалюються;
- економічна вигода: ВППС часто дешевше, ніж інші матриці ПКМ, що робить його економічно вигідним вибором;
- покращення механічних властивостей: ВППС може покращити механічні властивості композитних матеріалів, такі як міцність, жорсткість і ударна стійкість;
- легкість: ВППС – це легкий матеріал, що робить його ідеальним для застосування, де важлива вага;
- теплоізоляція: ВППС має хороші теплоізоляційні властивості, що робить його цінним компонентом для будівельних матеріалів.

Існує багато наукових досліджень, які підтверджують потенціал використання ВППС як матриці ПКМ.

Так дослідження, проведене вченими з Університету Сан-Паулу, Бразилія, показало, що використання ВППС в бетоні може призвести до значного збільшення міцності на стиск і жорсткості, при цьому водопоглинання композиту знизилось [1].

Автори [2] проводили аналогічні дослідження та підтвердили результати колег, а також встановили, що тріщиностійкість зразків на основі бетону армованого ВППС збільшується. При цьому міцність на розтягнення бетону трохи знизилася. Отже ВППС може бути використаний як ефективна арматура для бетону, що призводить до покращення його механічних властивостей.

Дослідження, проведене вченими з Індійського технологічного інституту в Делі, Індія, показало, що використання ВППС в упаковці може призвести до значного зменшення маси та покращення теплоізоляційних властивостей [3].

Дослідження, проведене вченими з Університету Південної Каліфорнії, США, показало, що використання ВППС в автомобільних деталях може

призвести до значного зменшення маси та покращення шумо- і ударостійкості [4].

Добра розчинність полістиролу в звичайних розчинниках дозволяє використовувати його як сировину для лакофарбової промисловості.

Дослідження, проведене вченими з Університету Південної Каліфорнії, США, показало, що додавання нанотрубок з вуглецю до ВППС призвело до значного збільшення міцності на розтягнення та жорсткості. [5].

Дослідження, проведене вченими з Індійського технологічного інституту в Делі, Індія, показало, що додавання оксиду алюмінію до ВППС призвело до значного покращення вогнестійкості [6].

Дослідження, проведене вченими з Університету Сан-Паулу, Бразилія, показало, що додавання целюлозного волокна до ВППС призвело до значного покращення екологічності та механічних властивостей [7].

Українські дослідники теж проводили експерименти по можливості використання ВППС у складі лакофарбових матеріалів. Так [8] в роботі були розроблені рецептури лакових та емалевих композицій, вивчені фізико-механічні властивості покриттів на основі даних композицій. Показано, що розроблені композиції мають високі фізико-механічні показники. Одержані лакові композиції можна використовувати в меблевої промисловості для лакування виробів з деревини. Пігментовані композиції можна використовувати для фарбування внутрішніх стін, а також використовувати ці емалі як фасадні для заміни дорогим емалям на основі перхлорвінілових та акрилових плівкоутворювачів. Використання відходів полістиролу для виготовлення лаків та емалей є одним з важливих шляхів економії сировини і матеріалів в лакофарбовій промисловості.

Також розробкою полістирольних емалей довгий час займається Відкрите акціонерне товариство «Концерн Стирол». Ним запатентовано низку полістирольних фарб для захисту металевих, бетонних та дерев'яних поверхонь від корозії.

Автори [9] ще більш заглибились в екологічну проблему і запропонували розробку біоматеріалів з лляного волокна (короткого), армованого відходами пінополістиролу. Вони встановили, що межа міцності на розрив, модуль розтягування, ударна в'язкість і міцність на вигин зросли при наповненні 30 мас.% волокон. Подальше наповнення призводить до зниження показників. Водопоглинання при збільшенні вмісту наповнювача зростало через гідрофільні властивості наповнювача.

ВИСНОВКИ

Переробка вторинного полістиролу та його різновидів (зокрема, ВППС) в ЛФМ та використання його як матриці ПКМ є перспективним напрямком, який дозволяє вирішити проблему утилізації полімерних відходів та отримати якісні вироби на основі вторинної сировини. Завдяки цьому можна зменшити негативний вплив на навколишнє середовище та економити природні ресурси.

Список літератури:

1. Silva, F. P., et al. (2013). Use of recycled polystyrene as aggregate in concrete. *Journal of Materials Science*, 48(17), 6004-6012.
2. Cordeiro, G. C., et al. (2017). Behavior of concrete reinforced with recycled polystyrene. *Journal of Cleaner Production*, 142, 1406-1413. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.120>.
3. Sharma, S., et al. (2017). Utilization of recycled polystyrene for packaging applications: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 125, 301-312.
4. Li, Y., et al. (2016). Recycled polystyrene for automotive applications: A review. *Materials Science and Engineering: A*, 649, 25-43. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.033>.
5. Lee, S. M., et al. (2020). Effect of carbon nanotube modification on the mechanical properties and morphology of recycled polystyrene-based composites. *Journal of Composites Science*, 5(1), 22. <https://doi.org/10.3390/jcs5010022>.
6. Sharma, G., et al. (2018). Effect of alumina on the thermal and mechanical properties of recycled polystyrene-based composites. *Thermochimica Acta*, 650, 243-252. <https://doi.org/10.1016/j.thermochim.2018.05.024>.

7. Silva, F. P., et al. (2013). Influence of cellulose fibers on the mechanical, thermal and dynamic mechanical properties of recycled polystyrene-based composites. *Materials Research*, 16(2), 307-315.
8. Шолух Н. Є. (2014). Отримання емалей на основі вторинного полістиролу. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 1/6 (67). С. 33-36.
9. Mohammed, A., & Rao, D. N. (2023). Investigation on mechanical properties of flax fiber/expanded polystyrene waste composites. *Heliyon*, 9(3), e13310. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13310>.

УДК: 678.5

DOI: 10.20535/iwccmm2024302399

ОДНОЕТАПНЕ ОТРИМАННЯ БІОРОЗКЛАДНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ПОЛІЛАКТИДУ

Денис БАКЛАН,
PhD

КПІ ім. Ігоря Сікорського
d.baklan@kpi.ua

Анна БІЛОУСОВА,
Аспірант

КПІ ім. Ігоря Сікорського
a.bilousova@kpi.ua

Анотація: У роботі продемонстровано отримання нетканого матеріалу за допомогою методу прядіння з видуванням розчину. Суть методу полягає у поєднанні двох паралельних концентричних потоків: полімеру, розчиненого в летючому розчиннику, і повітря під тиском, який обтікає розчин полімеру, створюючи волокна, що осаджуються в напрямку потоку, що дає змогу осаджувати волокна як на плоскі, так і на непласкі підкладки. У результаті отримано біорозкладні гідрофобні матеріали на основі PLA, кут змочування водою який складає до 140 град. Показано, що оптимальна щільність матеріалу складає 1–2 г/м². Отриманий матеріал є стійким до розчинників, масел та води, що відкриває перспективні напрямки застосування у якості фільтраційних матеріалів з можливістю біорозкладання для зниження вуглецевого сліду, а також у якості біосумісного матеріалу як носія медичних препаратів при тампонуванні ран.

Ключові слова: біорозкладання, гідрофобність, мікрОВОлокна, неткані матеріали, полілактид, прядіння з видуванням розчину.

Abstract: This paper demonstrates the production of nonwovens using the solution-blown spinning method. The essence of the method is to combine two parallel concentric flows: a polymer dissolved in a volatile solvent and pressurized air that flows around the polymer solution, creating fibers that are deposited in the direction of the flow, which makes it possible to deposit fibers on both flat and non-planar substrates. As a result, biodegradable hydrophobic materials based on PLA with a water-wetting angle of up to 140 degrees were obtained. It is shown that the optimal density of the material is 1–2 g/m². The obtained material is resistant to solvents, oils, and water, which opens up promising applications as biodegradable filtration materials to reduce the carbon footprint, as well as a biocompatible material as a carrier of medical products for wound tamponade.

Key words: biodegradability, hydrophobicity, microfibers, nonwovens, polylactide, solution-blown spinning.

Отримання матеріалів методом прядіння з видуванням розчину (Solution blow spinning) - це процес отримання волокнистого матеріалу на основі полімеру. Суть методу полягає у поєднанні двох паралельних концентричних потоків: полімеру, розчиненого в летючому розчиннику, і повітря під тиском,

який обтікає розчин полімеру, створюючи волокна, що осаджуються в напрямку потоку. Такий метод дає змогу осаджувати волокна як на пласкі, так і на непласкі підкладки зі швидкістю осадження, яка приблизно в 10 разів перевищує швидкість електропрядіння. Такі матеріали можуть застосовуватися для електроніки, фільтраційних засобів та матеріали для біологічного застосування. [1, 2]

Можливість отримання волокон залежить від молекулярної маси полімеру, концентрації та в'язкості розчину полімеру, а також від тиску подачі повітря і швидкості потоку розчину полімеру. [3]

Метою роботи є оцінка можливості створення методом прядіння з видуванням розчину гідрофобних матеріалів на основі біорозкладних полімерів.

У роботі було використано полілактид (далі PLA) (CAS 26100-51-6) як полімер для утворення нетканого матеріалу. Перед нанесенням на субстрат було створено 5 мас. % розчин PLA у дихлорметані. Для отримання матеріалів на основі PLA було використано комерційний аерограф з діаметром сопла 0,3 мм, сопло складається з форсунки з голкою, розташованою концентрично в центрі. Робочий тиск компресора складає 4 атм. Нанесення та одержання матеріалу було виконано на скляному субстраті. Відстань між субстратом та соплом складає 10 см. Час нанесення варіювався для досягнення різної щільності матеріалу. У даній роботі щільність отриманих матеріалів приводиться як відношення маси матеріалу до площі ($\text{г}/\text{м}^2$).

Поверхню отриманих зразків було досліджено за допомогою оптичного мікроскопу і цифрової камери H5D (Delta Optical) з програмним забезпеченням "ScopeTek View" (ScopeTek Optics Electronics). Кут змочування було визначено за допомогою оптичного мікроскопа, цифрової камери з використанням мікропіпетки та крапель, нанесених у п'яти різних точках на поверхні зразка.

Фото мікроструктури матеріалів наведено на Рис. 1 та Рис. 2. Для порівняння було створено ряд матеріалів з різної щільністю. Як видно з отриманих фото матеріал складається з переплетених між собою ниток PLA, що

або лежать одні на одній або скріплені між собою. Зокрема у таких місцях спостерігається потовщення цих волокон. Також спостерігаються тонкі волокна, що закріплені лише з однієї сторони. При невеликому збільшенні видно, що незалежно від щільності матеріалів, їх рівномірність досить висока.

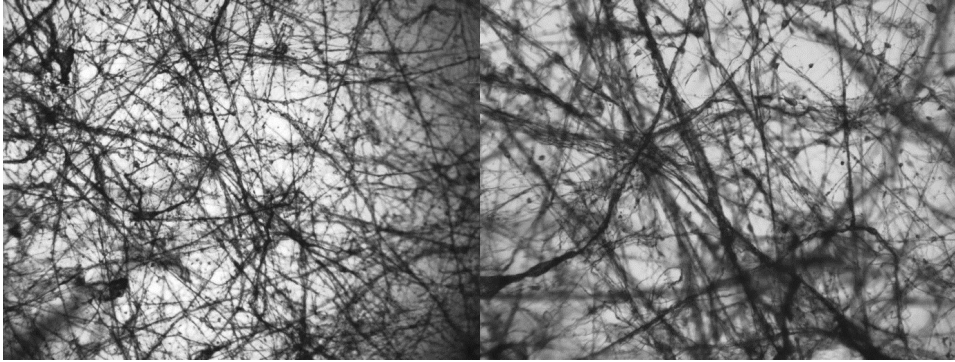


Рис. 1. Фото оптичної мікроскопії отриманого матеріалу з низькою щільністю

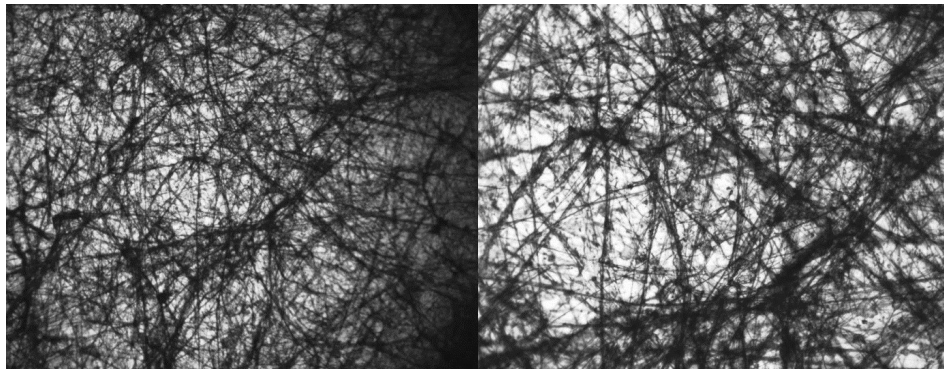


Рис. 2. Фото оптичної мікроскопії отриманого матеріалу з високою щільністю

Порівняння кутів змочування показує, що вдалося отримати гідрофобний матеріал (Рис. 3). Причому PLA у вигляді плівки має в середньому кут змочування 78° . В окремих випадках вдалося досягти значення кута до 140° у точці оптимуму при щільності близько $1\text{--}2 \text{ г/м}^2$. Якщо щільність нижча 1 г/м^2 , то спостерігається зниження кута змочування до гідрофільного стану, що пояснюється недостатньою кількістю волокон для втримання краплі води. Це у свою чергу призводить до контакту краплі з поверхнею гідрофільного скла.

Інший випадок спостерігається, коли щільність матеріалу збільшується вище 2 г/м^2 . Кут змочування повільно знижується до 128° при щільності

20 г/м². Таке явище можна пояснити поступовим збільшенням площі контакту краплі води з поверхнею PLA волокон через збільшення їх щільності.

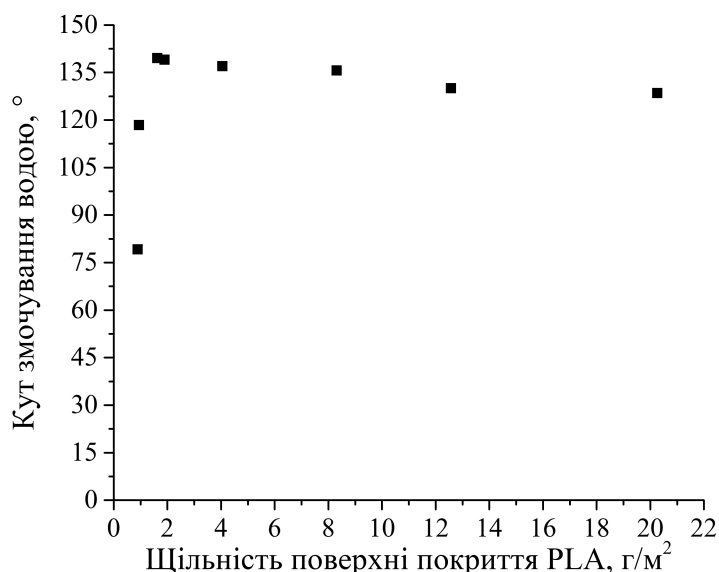


Рис. 3. Залежність кута змочування водою від щільності отриманого покриття

ВИСНОВКИ

Продемонстрований у роботі метод попри свої недоліки у вигляді випаровування розчинника у атмосферу, дає змогу отримувати біорозкладні гідрофобні матеріали на основі PLA. Показано, що оптимальна щільність матеріалу складає 1–2 г/м². Отриманий матеріал є стійким до розчинників, масел та води, що відкриває перспективні напрямки застосування у якості фільтраційних матеріалів з можливістю біорозкладання для зниження вуглецевого сліду, а також у якості біосумісного матеріалу у якості носія медичних препаратів при тампонуванні ран.

Список літератури:

1. Medeiros, E. S., Glenn, G. M., Klamczynski, A., Orts, W. J., & Mattoso, L. H. C. (2009). Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(4), 2322-2330. <https://doi.org/10.1002/app.30275>
2. Dadol, G. C., Kılıç, A., Tijing, L. D., Lim, K. J. A., Cabatingan, L. K., Tan, N. P. B., & Stojanovska, E. (2020). Solution blow spinning (SBS) and SBS-spun nanofibers: Materials, methods, and applications. *Materials Today Communications*, 25, 101656. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101656>

3. Daristotle, J. L., Behrens, A. M., Sandler, A. D., & Kofinas, P. (2016). A review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(51), 34951-34963. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12994>

УДК: 54-126:678.686

DOI: 10.20535/iwccmm2024302129

**РЕАКЦІЙНОЗДАТНІ ПРОТОННІ ІОННІ РІДИНИ НА ОСНОВІ СУМІШІ
ОЛІГОМЕРНИХ СИЛСЕСКВІОКСАНІВ, ЩО МІСТИТЬ В
ОРГАНІЧНОМУ ОБРАМЛЕННІ ТРЕТИННІ АМІНОГРУПИ І
ГІДРОКСИЛЬНІ ГРУПИ**

Мар'яна ГУМЕННА,
Д. х. н.,
ІХВС НАН України,
mgumenna@nas.gov.ua

Ігор ТКАЧЕНКО,
Д. х. н., ст. дослідник,
ІХВС НАН України,
ttkachenkoim@gmail.com

Олександр СТРЮЦЬКИЙ,
К. х. н.,
ІХВС НАН України,
stryutsky@nas.gov.ua

Тетяна САМОЙЛЕНКО,
К. х. н.,
ІХВС НАН України,
tetiana.chemistry@gmail.com

Валерій ШЕВЧЕНКО,
Д. х. н., проф., член-кор. НАН України,
ІХВС НАН України,
valpshevchenko@gmail.com

Анотація. Розроблено метод синтезу реакційноздатних протонних олігомерних іонних рідин (ОІР) нейтралізацією суміші олігомерних силсесквіоксанів, що містять в органічному обрамленні третинні аміногрупи та первинні і вторинні гідроксильні групи (OSS(N+OH)) низькомолекулярними етан- або *n*-толуолсульфокислотою. Будова отриманих сполук досліджена методами ІЧ- та ¹H ЯМР спектроскопії. Згідно даних ДСК, обидві синтезовані ОІР є аморфними зі значеннями температури склування аморфної фази (T_g) нижче 0 °С. Величина провідності (σ_{dc}) ОІР досліджена методом діелектричної релаксаційної спектроскопії (ДРС) в безводних умовах в області 20–100 °С неістотно підвищується при заміні ароматичного *n*-толуолсульфонат аніону на аліфатичний етансульфонат аніон і досягає 3,2·10⁻⁴ См/см за температури 100 °С. Наявність реакційноздатних гідроксильних груп в отриманих ОІР відкриває можливість їх використання як наноаповнювачів здатних ковалентно зв'язуватися з полімерною матрицею. Досягнуті величини протонної провідності

роблять синтезовані сполуки перспективними для створення протонобмінних мембран для паливних комірок з температурою експлуатації вище 100 °C в безводних умовах.

Ключові слова: олігомерні силсесквіоксани, олігомерні іонні рідини, органо-неорганічні наноккомпозити, провідність.

Abstract. A method for synthesizing of reactive protic oligomeric ionic liquids (OILs) by neutralizing a mixture of oligomeric silsesquioxanes containing tertiary amino groups and primary and secondary hydroxyl groups (OSS(N+OH)) in an organic shell with low molecular weight ethane- or *p*-toluenesulfonic acid was developed. The structure of the obtained compounds was characterized by FTIR and ¹H NMR spectroscopy. According to DSC data, both synthesized OILs are amorphous with values of the glass transition temperature of the amorphous phase (T_g) below 0 °C. The value of conductivity (σ_{dc}) of OILs investigated by the dielectric relaxation spectroscopy (DRS) method in anhydrous conditions in the region of 20-100 °C increases insignificantly when the aromatic *p*-toluenesulfonatoanion is replaced by the aliphatic ethanesulfonatoanion and reaches $3.2 \cdot 10^{-4}$ S/cm at a temperature of 100 °C. The presence of reactive hydroxyl groups in the obtained OILs opens up the possibility of their use as nanofillers capable of covalently binding to the polymer matrix. Achieved value of proton conductivity makes the synthesized compounds promising for the development of proton exchange membranes for fuel cells with an operating temperature above 100 °C in anhydrous conditions.

Key words: oligomeric silsesquioxanes, oligomeric ionic liquids, organic-inorganic nanocomposites, conductivity.

Поліедральні олігомерні силсесквіоксани (POSS) є об'єктом чисельних досліджень завдяки їх унікальним будові та властивостям [1-3]. POSS являють собою тривимірні органо-неорганічні частинки загальної формули $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, де $n = 6, 8, 10, \dots$, що містять у своєму складі неорганічне нанорозмірне (0,53 нм для $n = 8$) силсесквіоксанове ядро $(\text{SiO}_{1.5})_n$ ковалентно зв'язане з органічними замісниками R [1-3]. Більшість робіт щодо реалізації наведених унікальних можливостей даних сполук присвячена октаедральним POSS ($n = 8$) [1-3]. Разом з тим привертає інтерес і використання сумішей олігомерних силсесквіоксанів з неорганічними ядрами як поліедральної, так і розгалуженої, драбинчастої, лінійної будови (OSS), які характеризуються більш простим синтезом [4]. Природа органічних замісників визначає напрямок потенційного використання синтезованих силсесквіоксанових наночастинок. POSS, які містять в органічному обрамленні іонні групи і переходять у рідкий стан за температури нижче 100 °C розглядають як олігомерні іонні рідини (OIP), що є перспективними як електроліти для різних електрохімічних пристроїв [2, 5, 6]. POSS, які містять реакційноздатні групи, використовують як нанонаповнювачі здатні ковалентно зв'язуватися з полімерною матрицею при отриманні

композиційних матеріалів [3]. В той же час POSS, які поєднують в органічному обрамленні реакційноздатні та іонні групи на даний момент є практично не дослідженими. В даній роботі запропоновано метод синтезу реакційноздатних протонних катіонних ОІР нейтралізацією суміші олігомерних силсесквіоксанів, що містять в органічному обрамленні третинні аміногрупи та первинні і вторинні гідроксильні групи (OSS(N+OH)) низькомолекулярними сульфокислотами (Рис. 1).

Вихідну суміш OSS(N+OH) синтезували згідно відомої методики [4]. Її характеристики співпадають з описаними у літературі. Отримані нейтралізацією OSS(N+OH) етан- або *n*-толуолсульфокислотою сполуки OSS[NH+OH]⁺_n n[EtSO₃]⁻ та OSS[NH+OH]⁺_n n[TsO]⁻ відповідно за кімнатної температури є в'язкими рідинами розчинними у воді, етанолі, ДМФА, ДМСО. Їх будова досліджена методами ІЧ- та Н ЯМР спектроскопії.

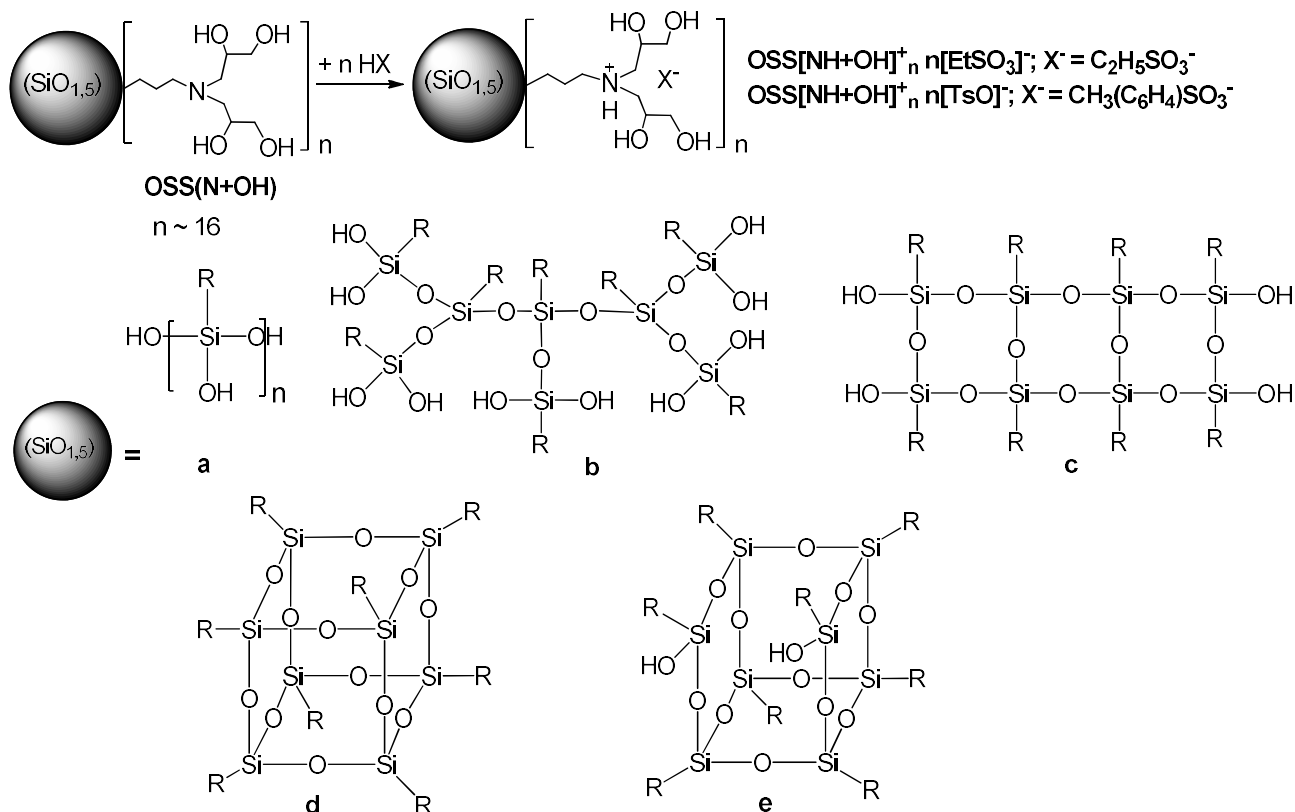


Рис. 1. Схема синтезу реакційноздатних протонних ОІР на основі OSS(N+OH) та будова силсесквіоксанового каркасу: а. лінійна, б. розгалужена, с. драбинчаста, д. повністю конденсована та е. неповністю конденсована (на прикладі октаедральних сполук)

Отримані ОІР містять у складі іонної групи різні за своєю природою аніони – аліфатичний етансульфонат аніон у випадку $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ n[\text{EtSO}_3]^-$ та ароматичний *n*-толуолсульфонат аніон у випадку $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ n[\text{TsO}]^-$. Згідно даних ДСК, обидві отримані сполуки є аморфними зі значеннями температури склування аморфної фази (T_g) нижче 0 °С. Значення T_g для $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ n[\text{EtSO}_3]^-$ та $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ n[\text{TsO}]^-$ становлять відповідно мінус 29,5 °С та мінус 8,7 °С. Очевидно, що енергія когезії системи суттєво підвищується при заміні аліфатичного аніону на ароматичний. Однак це не має істотного впливу на величину провідності (σ_{dc}) синтезованих ОІР, яку досліджували методом діелектричної релаксаційної спектроскопії (ДРС) в безводних умовах в області 20-100 °С. Так, провідність $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ n[\text{EtSO}_3]^-$ за температури 100 °С становить $3,2 \cdot 10^{-4}$ См/см, тоді як провідність $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ n[\text{TsO}]^-$ за цієї ж температури дорівнює $2,1 \cdot 10^{-4}$ См/см. Методом ТГА показано, що початок термоокиснювальної деструкції синтезованих сполук, що відповідає 5% втрати маси ($T_{d5\%}$), спостерігається за температур 165 °С для $\text{OSS}[\text{NH}+\text{Et}_2]_n^+ n/2[\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$ та 172 °С для $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ n/2[\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено метод синтезу реакційноздатних протонних катіонних OSS-ОІР нейтралізацією суміші олігомерних силсесквіоксанів, що містять в органічному обрамленні третинні аміногрупи та первинні і вторинні гідроксильні групи ($\text{OSS}(\text{N}+\text{OH})$) низькомолекулярними етан- або *n*-толуолсульфокислотою.

2. Отримані сполуки є аморфними. Їх енергія когезії підвищується при заміні аліфатичного аніону на ароматичний ($T_g = -29,5$ °С проти $T_g = -8,7$ °С при нейтралізації $\text{OSS}(\text{N}+\text{OH})$ етан- та *n*-толуолсульфокислотами).

3. Заміна протиіону у складі синтезованих ОІР не має істотного впливу на величину провідності (σ_{dc}) в безводних умовах, яка за температури

100 °C є дещо вищою у випадку сполуки з аліфатичним аніоном ($3,2 \cdot 10^{-4}$ См/см), ніж з ароматичним ($2,1 \cdot 10^{-4}$ См/см).

4. Наявність реакційноздатних гідроксильних груп в отриманих OSS-OIP відкриває можливості їх використання як нанонаповнювачів здатних ковалентно зв'язуватися з полімерною матрицею. Досягнута величина протонної провідності робить синтезовані сполуки перспективними для створення протонообмінних мембран для паливних комірок з температурою експлуатації вище 100 °C в безводних умовах.

Ця робота була виконана в рамках Гранту НАН України дослідницьким лабораторіям/групам молодих вчених НАН України для проведення досліджень за пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки 2024-2025 рр. (№ 28/02-2024(5)).

Список літератури:

1. Dong, F., Lu, L., Ha, C. (2019). Silsesquioxane-containing hybrid nanomaterials: fascinating platforms for advanced applications. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 220 (3), 1800324. <https://doi.org/10.1002/macp.201800324>
2. Ye, Q., Zhou, H., Xu, J. (2016). Cubic polyhedral oligomeric silsesquioxane based functional materials: synthesis, assembly, and applications. *Chemistry: An Asian Journal*, 11, 1322-1337. <https://doi.org/10.1002/asia.201501445>
3. Zhou, H., Ye, Q., Xu, J. (2017). Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based hybrid materials and their applications. *Materials chemistry frontiers*, 1 (2), 212-230. <https://doi.org/10.1039/C6QM00062B>
4. Mori, H., Lanzendörfer, M.G., Müller, A.H.E., Klee, J.E. (2004). Silsesquioxane-based nanoparticles formed via hydrolytic condensation of organotriethoxysilane containing hydroxy groups. *Macromolecules*, 37 (14), 5228-5238. <https://doi.org/10.1021/ma035482o>
5. Elumalai, V., Dharmalingam, S. (2019). Octa-imidazolium POSS / quaternized polysulfone composite anion exchange membrane for alkaline fuel cell. *Polymer Composites*, 40 (4), 1536-1544. <https://doi.org/10.1002/pc.24894>
6. Čolović, M., Volavšek, J., Stathatos, E., Čelan, Korošič, N., Šobak, M., Jerman, I. (2019). Amphiphilic POSS-based ionic liquid electrolyte additives as a boost for dye-

sensitized solar cell performance. *Solar Energy*, 183, 619-631.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.03.070>

УДК:544.351

DOI: 10.20535/iwccmm2024302357

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ РОЗЧИННОСТІ ХАНСЕНА ДЛЯ ПОЛІЛАКТИДУ

Влада ЛАЗАРЕНКО,

Студентка

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

lazarenko.vlada@iit.kpi.ua

Анотація: У даній роботі було досліджено параметри розчинності Хансена для полілактиду, як представника біорозкладного та біосногового полімеру. Отримані значення дають можливість, користуючись теорією Хансена, прогнозувати ступінь розчинення полімерів конкретному розчиннику або прогнозувати взаємодію та сумісність системи полімер-пластифікатор для подальшого підбору компонентів композиції, наприклад, рецептур фарб або пластиків. У результаті, було отримано параметри Хансена для полілактиду, що складають $\delta D = 16,9$, $\delta P = 10,2$, $\delta H = 6,5$, $R_0 = 6,1$. Порівняння отриманих значень з літературними експериментальними та прогнозованими за допомогою моделювання співпадають, але у даному дослідженні полярна компонента є більш вищою, що пояснюється різним походженням полімеру, а саме співвідношення кристалічного та аморфного. Було підібрано розчинник для полілактиду, що буде найбільш стабільним для даної марки – дихлорметан, але сумісним є також тетрагідрофуран.

Ключові слова: Параметр розчинності Хансена, біорозкладні полімери, полілактид.

Abstract: In this work, we investigated the Hansen solubility parameters for polylactide, as a representative of biodegradable and bio-based polymer. The obtained values make it possible, using Hansen's theory, to predict the degree of polymer dissolution in a particular solvent or to predict the interaction and compatibility of the polymer-plasticizer system for further selection of composition components, for example, formulations of paints or plastics. As a result, the Hansen parameters for the polylactide were obtained, which are $\delta D = 16.9$, $\delta P = 10.2$, $\delta H = 6.5$, $R_0 = 6.1$. Comparisons of the obtained values with the literature experimental and predicted by modeling coincide, but in this study the polar component is higher, which is explained by the different origin of the polymer, namely the ratio of crystalline to amorphous. The most stable solvent for polylactide was selected - dichloromethane, but tetrahydrofuran is also compatible.

Keywords: Hansen's solubility parameters, biodegradable polymers, poly(lactic acid).

В наш час біосновні матеріали набувають великої популярності, що пояснюється необхідністю зменшення використання матеріалів з нафтовим походженням. Представниками таких матеріалів є полі молочна кислота (PLA) та термопластичний крохмаль (TPS). Для зменшення використання пластиків та інших матеріалів на основі корисних копалин пропонується змішування PLA з більш економічними біорозкладними полімерами. Проте використання PLA без

компатибілізації викликає дефекти, такі як нерівномірність поверхні та погіршення механічних властивостей тощо[1].

Поліакрилат здобув визнання і популярності, завдяки властивостям, які є у пластиків нафтового походження, такими як прозорість та міцність. Використання PLA в 3Д друці, зумовлено його відносною дешевизною, низькою токсичністю та легкістю друку. Це відкриває безліч можливостей для виготовлення різних продуктів, починаючи від прототипів і закінчуючи науковими моделями та прикладними виробами. Сфера застосування PLA поступово розширюється і, на даний момент, такими галузями є: текстильна промисловість, медична промисловість та агропромисловість[2].

Для розширення асортименту матеріалів на основі PLA необхідне розуміння його сумісності з іншими компонентами, які можуть бути у складі композиту. Якщо є необхідність створити матеріал який матиме високу жорсткість і міцність тоді можна до PLA додати полібутилентерефталат (ПБТ). При виготовленні плівок і волокон додаємо Поліетилентерефталат (ПЕТ) через його вологостійкі (бар'єрні) властивості[3]. Більш поглиблене розуміння дозволить створювати композити, які матимуть перевагу над іншими, що задовольнить потреби багатьох галузь.

У даній роботі було визначено параметри розчинності за теорією Хансена та перевірено сумісність з розчинниками, які можуть використовуватись.

Для проведення дослідів, був приготований розчин полілактиду, який було відтитровано різними розчинниками, такими як: вода, ізопропіловий спирт, етиленгліколь, гліцерин, пропіленгліколь, гексан та циклогексан. До 1 мас. % розчин PLA в тетрагідрофурані додають розчинники в результаті чого, було визначено масу, яка необхідна для розчинення полімеру. Даний дослід, проводився для кожної речовини окремо. По завершенню практичної частини дослідів, були розраховані межі розчинності досліджуваного матеріалу. З чого було побудовано Рис. 1, який наочно демонструє межі ступеня розчинення полімеру у окремо взятому розчині.

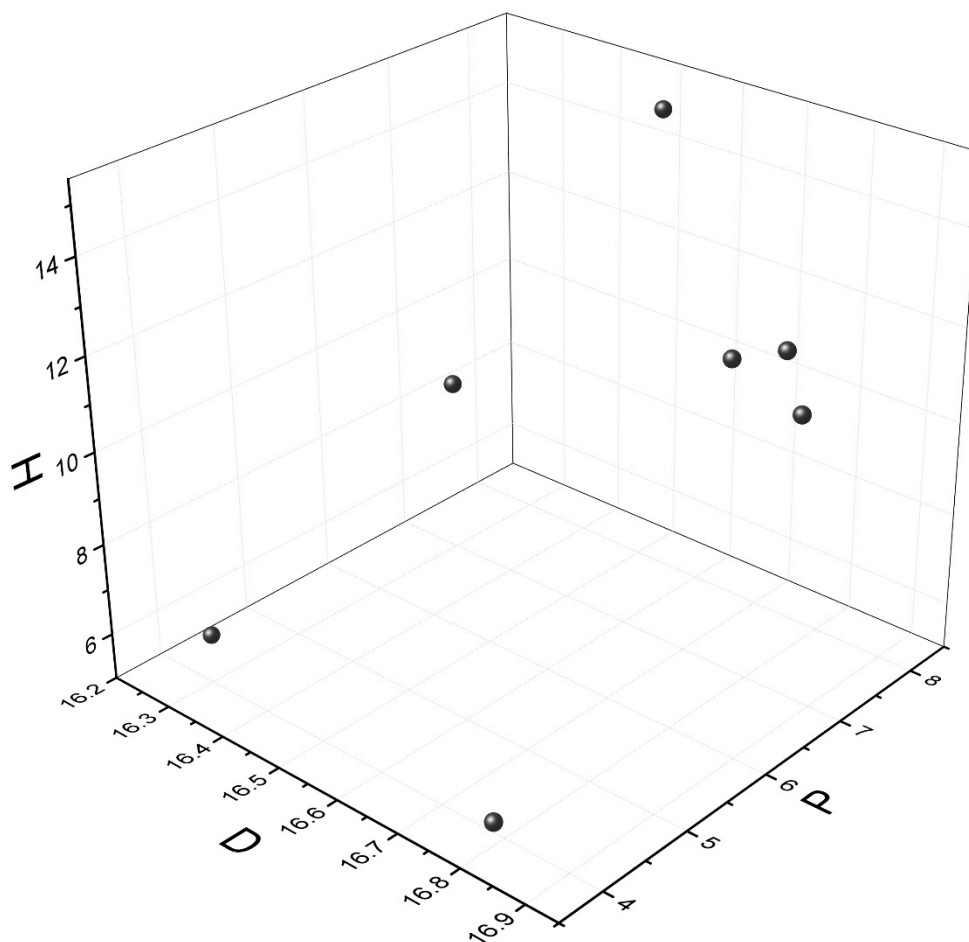


Рис. 1. Координати точок на сфері розчинності PLA

Для більшої зручності графік було побудовано у двох координатах δH та δP для отриманих точок (Рис 2.). Апроксимація по колу дозволяє отримати координати центру сфери для полімеру PLA, де по X знаходиться координата δP , а по осі Y координата δH . Радіус сфери для PLA є рівним радіусу апроксимованого кола і дорівнює R_0 . Визначені параметри δP , δH та R_0 складають 10,2; 6,5 та 6,1 відповідно.

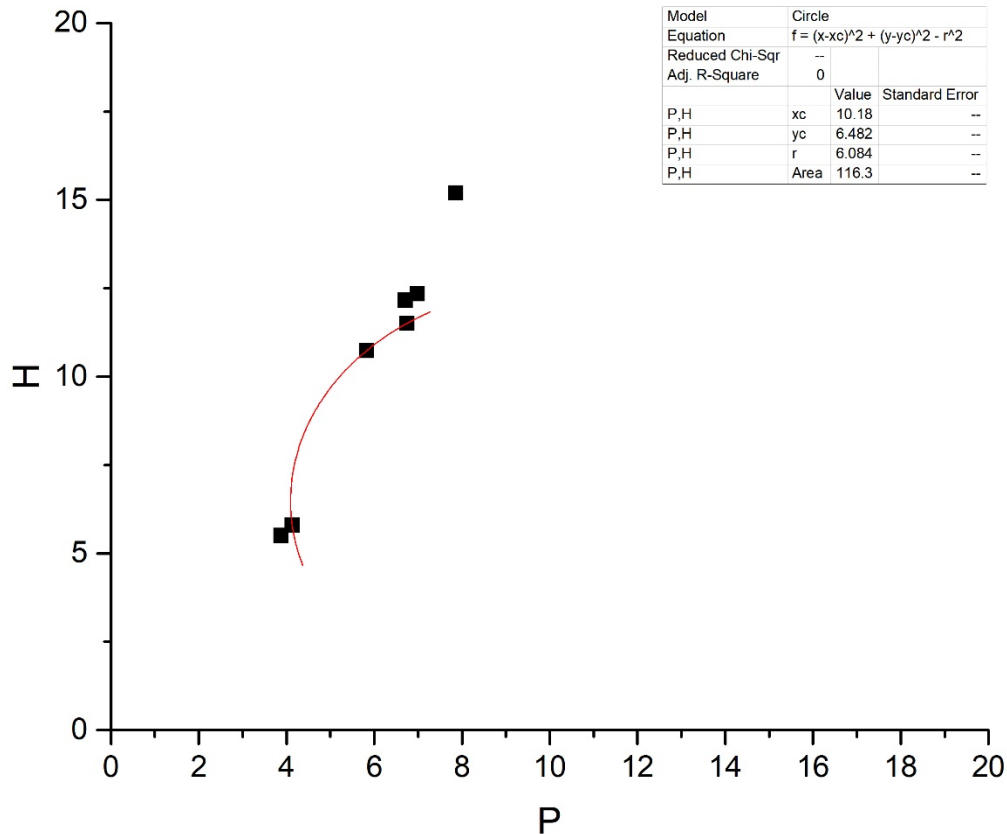


Рис. 2. Апроксимація точок на поверхні сфери для знаходження координат δP , δH для PLA

Значення параметру δD для PLA було визначено екстраполяцією між віссю δD та прямою δP . Отримане значення δD складає 16,9.

Отже, визначені координати для досліджуваного матеріалу PLA складають:

- $\delta D = 16,9$
- $\delta P = 10,2$
- $\delta H = 6,5$
- радіус $R_0 = 6,1$

Порівнюючи отримані данні з даними довідника, можна помітити різницю у значеннях. Найбільш суттєва відмінність полягає в значеннях полярного компонента. Згідно проведеного досліджу $\delta P = 10,2$, в той час як за літературними даними $\delta P = 4,61$. Дану похибку можна пояснити походженням

досліджуваних полімерів, а точніше співвідношення кристалічного та аморфного. Значення дисперсійного компонента різняться у 1,98, за довідниковими даними $\delta D = 18,88$ за даними досліду $\delta D = 16,9$. Найменша розбіжність була у водневого компонента за даними довідника воно становить $\delta H = 7,61$ за даними експерименту воно становить $\delta H = 6,5$ [4].

Значення R_a для суміші PLA та розчинника є відстанню між центром сфери полімеру та точкою для розчинника і є показником сумісності для даної системи. Якщо R_0 для полімеру більше ніж R_a , то речовина є сумісною з полімером і розчиняє його.

Використовуючи дані параметри було підібрано сумісні речовини для досліджуваного PLA (Табл. 1).

Таблиця 1 – Речовини, які сумісні з PLA

Назва	R_a
Дибутилфталат	3,4
Дихлорметан	4,7
Епіхлоргідрин	4,8
Диметилформамід	6,0
Тетрагідрофуран	4,7
Етилацетат	5,4

ВИСНОВКИ

В процесі виконання роботи було визначено параметри розчинності Хансена для полілактиду, що становлять: $\delta D = 16,9$, $\delta P = 10,2$, $\delta H = 6,5$, $R_0 = 6,1$. У результаті підібрано сумісні речовини для PLA. Визначено, що найкращими розчинниками для PLA є дихлорметан та тетрагідрофуран. Отримані значення параметрів Хансена дозволяють прогнозувати взаємодію досліджуваної речовини з різними розчинниками, що може бути корисним при розробці нових матеріалів, включаючи біополімерні плівки, пакувальні матеріали, медичні матеріали та інші.

Список літератури:

1. Esmaeili, M., Pircheraghi, G., Bagheri, R., & Altstädt, V. (2018). Poly(lactic acid)/coplasticized thermoplastic starch blend: Effect of plasticizer migration on rheological and mechanical properties. *Polymers for Advanced Technologies (Print)*, 30(4), 839–851. <https://doi.org/10.1002/pat.4517>
2. Gavgani, J. N., Hasani, A., Nouri, M., Mahyari, M., & Salehi, A. (2016). Highly sensitive and flexible ammoniasensor based on S and N co-doped graphene quantum dots/polyaniline hybrid at room temperature. *Sensors and Actuators. B, Chemical*, 229, 239-248. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.086>
3. Nisticò, R. (2020). Polyethyleneterephthalate (PET) in the packaging industry. *Polymer Testing*, 90, 106707. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>
4. Esmaeili, M., Pircheraghi, G., Bagheri, R., & Altstädt, V. (2018). Poly(lactic acid)/coplasticized thermoplastic starch blend: Effect of plasticizer migration on rheological and mechanical properties. *Polymers for Advanced Technologies*, 30(4), 839–851. <https://doi.org/10.1002/pat.4517>

УДК 657.621.2:620.2

DOI: 10.20535/iwccmm2024302348

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПЛАСТИФІКАТОРА НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ
ВЛАСТИВОСТІ ФАРБ****Любов МЕЛЬНИК,**

К.т.н., доц.

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

luba_xtkm@ukr.net**Вікторія ЄВПАК,**

Студентка 1 курсу магістратури, ХТФ

КПІ ім. Ігоря Сікорського

yevpak.viktoriia@iit.kpi.ua

Анотація. У ході проведених досліджень встановлено, що зміна концентрації пластифікатора має значний вплив на експлуатаційні характеристики покриттів, виготовлених на основі вододисперсійних стирол-акрилових фарб. Досліджувалася концентрація пластифікатора в діапазоні від 2 до 5 мас.% при використанні трьох різних водних дисперсій полімерів. В рамках експерименту визначалися такі параметри, як еластичність, міцність на розрив вільних плівок та адгезійна міцність покриттів до підкладок різної природи.

Встановлено, що оптимальні властивості по всім дослідженим показникам проявляють фарби на основі водної дисперсії Agapol 21N при вмісті пластифікатора у діапазоні 3-4 мас.%. Це вказує на важливість точного дозування пластифікатора для досягнення найкращих характеристик покриттів з точки зору їх експлуатаційних властивостей.

Ключові слова: водна дисперсія, пластифікатор, адгезійна міцність, еластичність, фарба.

Abstract: In the course of the study, it was found that a change in the plasticiser concentration has a significant effect on the performance characteristics of coatings made on the basis of water-dispersible styrene-acrylic paints. The plasticiser concentration in the range from 2 to 5% was studied using three different aqueous polymer dispersions. The experiment determined such parameters as elasticity, tensile strength of free films and adhesive strength of coatings to substrates of different nature.

It was concluded that paints based on Agapol 21N aqueous dispersion exhibit the best properties for all studied parameters at the plasticiser content in the range of 3-4 %. This indicates the importance of precise plasticiser dosage to achieve the best performance of coatings in terms of their operation and wear resistance.

Keywords: water dispersion, plasticiser, adhesive strength, elasticity, paint.

Формування якісних лакофарбових покриттів із тривалим терміном служби значною мірою визначається їхнім складом і фізико-хімічними властивостями та, як наслідок, ступенем завершеності процесів формування адсорбційно-коагуляційної структури. Особливо важливою ця проблема проявляється в частині воднодисперсійних фарб (ВДФ).

Зважаючи на те, що захист навколишнього середовища стає все більш актуальним, до плівкоутворювачів висувають нові вимоги. Сучасні фарби повинні містити малу кількість розчинника (мати високий сухий залишок), бути водорозчинними (воднодисперсійні фарби), бути термопластичними та реакційноздатними [1].

Саме модифікація плівкоутворювача дає змогу регулювати властивості фарб та покриттів на їх основі. А саме надавати необхідну еластичність покриттю, збільшувати термін його служби, покращувати технологічні та експлуатаційні властивості.

Метою даної роботи є розробка нових складів вододисперсійних фарб для зовнішнього використання, на різних підкладках, що здатні працювати при різних температурних умовах.

Вирішення поставленої мети запропоновано досягти шляхом використання в якості модифікатора – пластифікатора, що, на нашу думку, зможе забезпечити підвищення еластичності покриттів та покращити його адгезійну здатність.

Об'єктом дослідження стала воднодисперсійна фарба зовнішнього застосування при варіюванні вмісту пластифікатора.

Використовували фарбу на основі водної стирол-акрилової дисперсії, марок Revacryl 910, Elspol 120, Aracryl 250 (Туреччина) та нефталатний пластифікатор марки Eastman 168 (Канада). Також до складу фарби входили: вода, диспергатор, змочувач, піногасник, консервант, діоксид титану, пігмент, целюлоза, коалісцент, акриловий загущувач, антикорозійна добавка.

Технологія виготовлення фарби передбачала послідовне виконання певних операцій: приготування наважки компонентів, послідовне завантаження компонентів у змішувач, змочування сухих компонентів та диспергування.

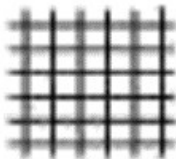
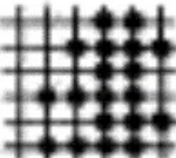
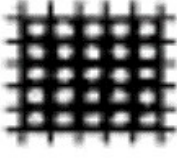
Проводили визначення впливу вмісту пластифікатора на еластичність та адгезійну здатність розроблених фарб.

Покриття отримували методом розпилення на підкладках різної природи (цинк, скло, деревина, ПВХ) та отримували вільні плівки (температура висихання при 25 °С – 3 години; при 5 °С – 7 годин). При цьому товщина покриття та вільних плівок коливалась в межах 74–77 мкм.

Еластичність плівок досліджували у відповідності до ASTM D882, за допомогою машини для випробування на розтяг марки 2054 Р-5М, при постійній швидкості траверси (5 мм/с) [2].

Визначення адгезії проводили методом решітчатих надрізів згідно з ISO 2409:2020 [3]. Адгезію оцінювали у відповідності до таблиці 1 використовуючи при необхідності лупу.

Таблиця 1 – Бальна система оцінювання адгезії покриттів у відповідності до ISO 2409:2020

Чотирибальна шкала	Шестибальна шкала	Опис поверхні лакофарбового покриття після нанесення надрізів у вигляді решітки	Зовнішній вигляд покриття
1	0	Краї надрізів гладкі, немає ознак відшарування в жодному з квадратів решітки	
2	1	Незначне відшарування покриття у вигляді дрібних лусочок в місцях перетину ліній решітки, що спостерігаються не більше ніж на 5 % поверхні решітки	
3	2, 3	Часткове або повне відшарування покриття вздовж лінії надрізів решітки або в місцях їх перетину, що спостерігаються не менш ніж на 5 % і не більш ніж на 35 % поверхні решітки	
4	4, 5	Повне відшарування покриття або часткове, що перевищує 35 % поверхні решітки	

Результати проведених досліджень приведені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Адгезійної міцності (за шестибальною шкалою) розроблених воднодисперсійних фарб при різному вмісті пластифікатора

Підкладка	Arakril 250				Agapol 21N				Elspol 120			
	2%	3%	4%	5%	2%	3%	4%	5%	2%	3%	4%	5%
Цинк	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1
Скло	0	0	1	2	0	0	1	1	0	0	1	2
Деревина	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1
ПВХ	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	1	1

В ході досліджень встановлено, що всі розроблені фарби володіють високою адгезійною здатністю (0 – 1 бали) до підкладок різної природи. При цьому слід відмітити що найкращі адгезійні властивості до цинкової та скляної підкладки показала фарба на основі Agapol 21N, при вмісті пластифікатора 2–3 мас.%.

При визначенні еластичності вільних плівок (рис.1), було встановлено, що всі дослідні зразки мають нелінійну залежність з максимумом еластичності при 4 мас.% пластифікатора в складі фарб.

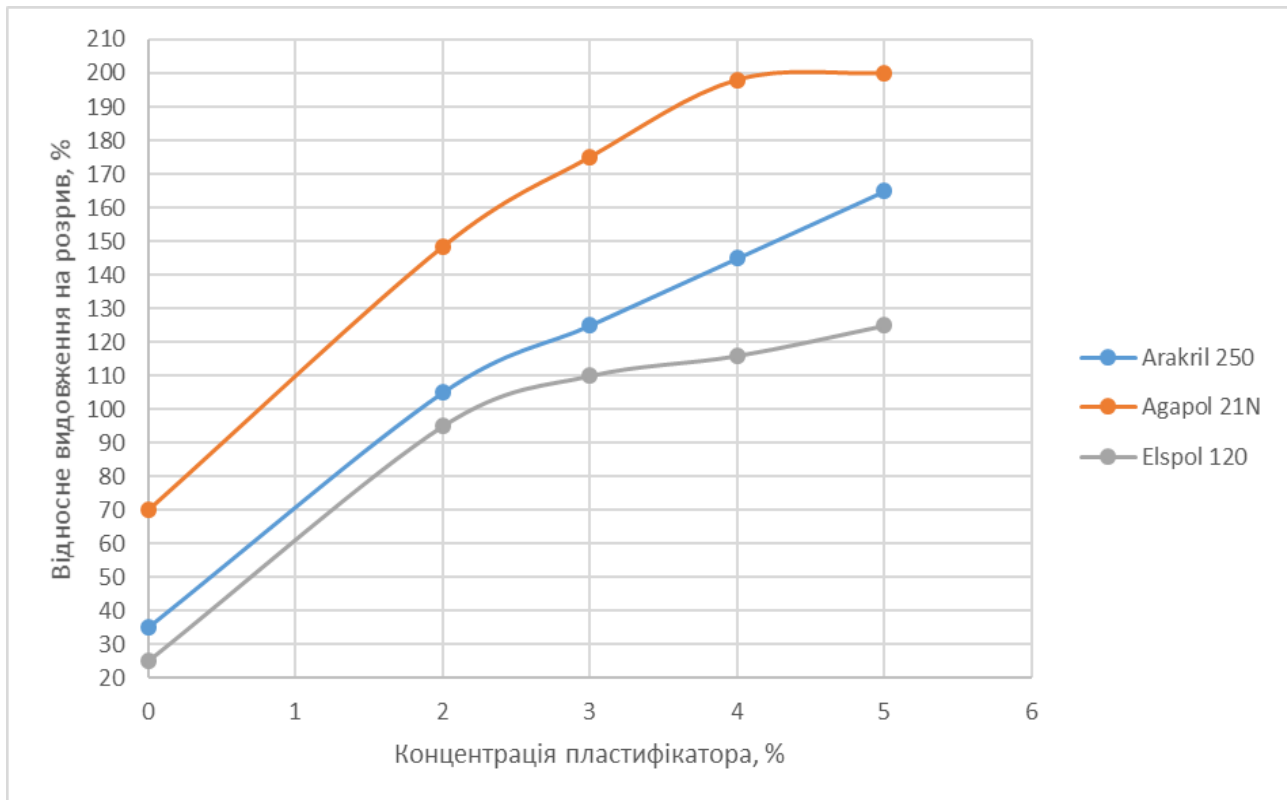


Рис. 1. Відносне видовження на розрив

Відносне видовження на розрив, при збільшенні пластифікатора збільшується. Найкращі показники мають вільні плівки на основі полімерної

дисперсії Agarol 21N. При цьому міцність на розрив має обернену залежність (рис. 2) при збільшенні концентрації пластифікатора знижується.

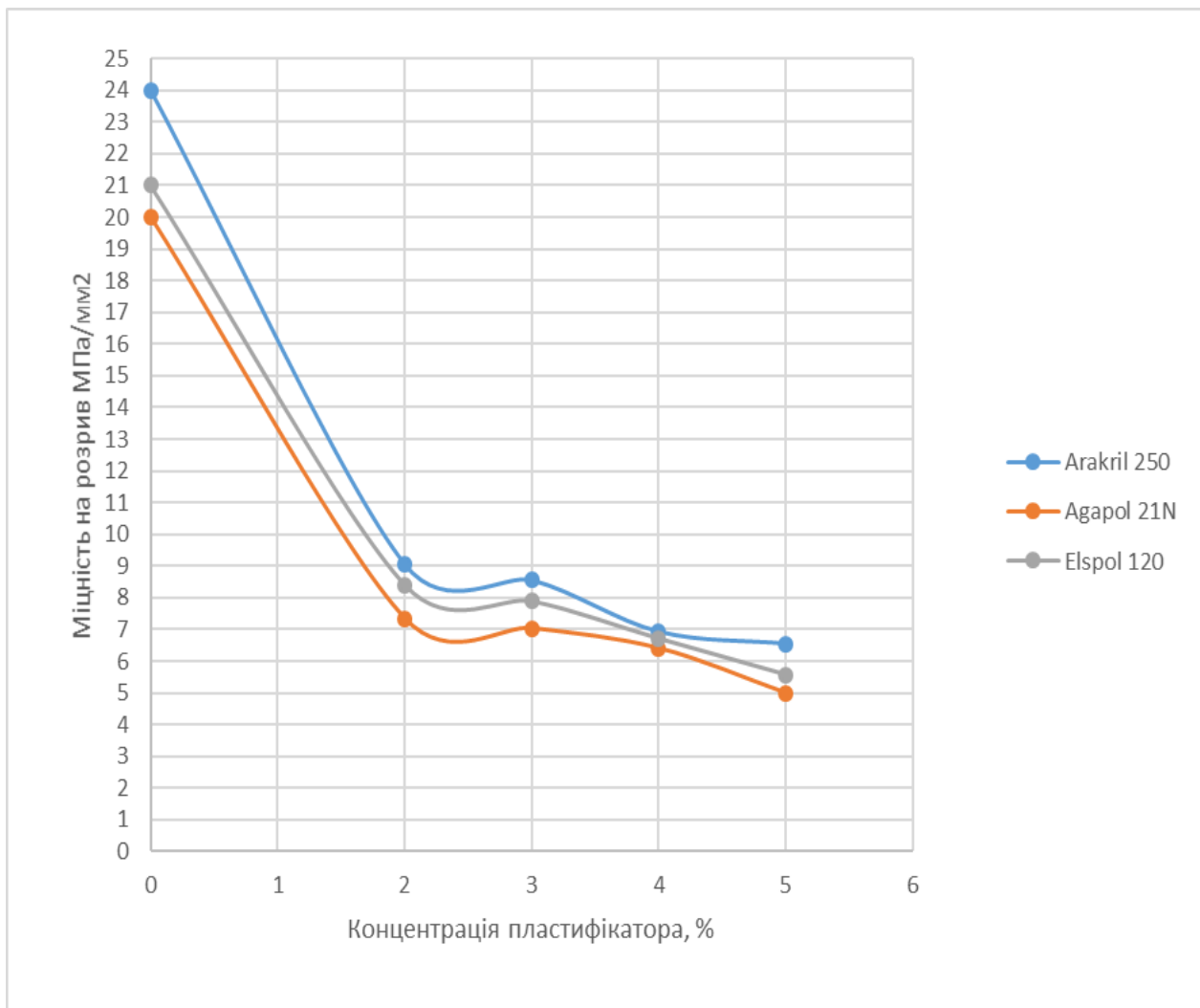


Рис.2. Міцність на розрив

В межах дослідних концентрацій пластифікатора 2–5 мас.% значення подовження при розриві для фарби на основі Agarol 21N змінюється в межах 148...200 %, на основі Arakril 250 – 105...165 %, для Elspol 120 – 95...125 %. За показником еластичності дослідні фарби на основі полімерних зв'язуючих можна ранжувати Agarol 21N > Arakril 250 > Elspol 120.

Такі ж варіювання пластифікатора показали відмінності в ранжуванні дослідних зразків при визначенні міцності на розрив. Цей ряд складає Agarol 21N < Elspol 120 < Arakril 250. При цьому кількісні значення міцності на

розрив для зразків на основі Agarol 21N – 7,35...4,50 МПа/мм², для Elspol 120 – 8,40...5,57 МПа/мм², для Arakril 250 – 9,05...6,64 МПа/мм².

ВИСНОВКИ

В ході проведених досліджень, було встановлено, що оптимальні властивості по всім досліджуваним параметрам, показали фарби на основі водної дисперсії Agarol 21N при вмісті пластифікатора 3–4 мас.%.

Список літератури:

1. Lobkovsky, V. (2016). Water-dispersions paints to protect metal and concrete from corrosion. *Industrial coatings*. 4. pp. 28-31.
2. ASTM D882 – Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.
3. ISO 2409:2020 – Paints and varnishes – Cross-cut test.

УДК 637:614.841

DOI: 10.20535/iwccmm2024302260

THE ROLE OF POLYMER BINDERS IN THE MANUFACTURE OF PYROTECHNIC COMPOSITIONS

Andrii ULIANENKO,

Student

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

ulyanenko99@gmail.com

Abstract. Modern pyrotechnics is a part of applied chemistry and deals with the preparation and study of various chemical substances and compositions that form wind fires and smoke when burned, as well as producing incendiary and illuminating effects or creating sound effects.

Fire signalling in military affairs to date has a wide application (negotiation by means of flashes in Mor-ze alphabet, signalling by coloured lights, etc.). But, mainly, the development of military pyrotechnics went along the way of studying and using incendiary substances.

Pyrotechnic means should not be dangerous when handling and storage. The effect they produce must not deteriorate after prolonged storage.

Materials used for manufacturing of pyrotechnic means should be as non-deficient as possible. The technological process of manufacturing should be simple, safe and allowing mechanisation and automation of production.

The main purpose of this work is to review polymeric binders used in the manufacture of pyrotechnic mixtures and to identify new ways of their use.

Key words: polymer binders, iditol, coniferous trees, pyrotechnic compositions, resins.

Анотація. Сучасна піротехніка є частиною прикладної хімії і займається одержанням і дослідженням різноманітних хімічних речовин і складів, які при згорянні утворюють вітряний вогонь і дим, а також створюють запальні та світлові ефекти або створюють звукові ефекти.

Пожежна сигналізація у військовій справі на сьогоднішній день має широке застосування (перемога за допомогою спалахів азбукою Морзе, сигналізація кольоровими вогнями та ін.). Але, в основному, розвиток військової піротехніки йшов по шляху вивчення і використання запалювальних речовин.

Піротехнічні засоби не повинні становити небезпеки при транспортуванні та зберіганні. Вироблений ними ефект не повинен погіршуватися після тривалого зберігання.

Матеріали, які використовуються для виготовлення піротехнічних засобів, повинні бути максимально недефіцитними. Технологічний процес виготовлення повинен бути простим, безпечним і допускати механізацію і автоматизацію виробництва.

Основною метою даної роботи є огляд полімерних в'язучих речовин, які використовуються у виробництві піротехнічних сумішей, та визначення нових шляхів їх використання.

Ключові слова: полімерні в'язучі, ідитол, хвойні породи дерев, піротехнічні склади, резинати.

Products made of pyrotechnic compositions (draughts, flares) must have sufficient mechanical strength to meet the requirements of operation.

When developing new compositions it is necessary in each individual case to carefully consider the choice of combustible and oxidising agent and to calculate quantitative ratios between them, at the same time it is necessary to take into account their physical and chemical properties.

The development of formulations is also complicated by the fact that in most cases other components have to be added to the double mixture (oxidiser-fuel) in order to fulfil all requirements.

It is not always possible or advisable to achieve high strength of compounds by applying high pressing pressures alone. In order to increase the strength of the product, binders (sometimes called cementing agents) are added to the compositions. Artificial and natural resins, rubber and other organic substances are used as binders.

In some cases, the introduction of binders is intended to give the necessary strength to grain compositions; in this case, the necessary strength of grains (granules) must be ensured during transport, storage and action of the product.

One of the methods of testing the strength of products is to determine the force required to destroy a test cylinder (star) of pyrotechnic composition.

The test sample of the composition (usually a checker with a diameter of 20 mm and height of 30 mm) is placed between two small steel plates, and slowly, at a constant rate of convergence of these plates, find the force required to destroy the checker.

With the help of testing machines, the fracture force of the bead is accurately determined, constant test conditions are ensured and, above all, a constant rate of increase of the load is ensured.

Factors affecting strength

The strength of the compressed product depends on:

- 1) on the properties of the basic oxidiser-fuel mixture;
- 2) on the properties of the binder and its quantity in the composition;
- 3) on the degree of grinding of the components;
- 4) on the way the binder is introduced into the composition: dry, in the form of a solution (varnish), solution concentration;

5) the specific pressure of pressing and the time of holding under pressure;

6) from the height of the simultaneously compacted portion of the composition and the ratio between height and diameter.

Compositions of components with higher hardness are poorly compacted, and often products made of them have low strength.

The strength of the product increases with increasing pressing pressure, but usually does not exceed 20–25 % of the specific pressing pressure [1].

The most frequently used binders are:

- artificial resins - iditol, bakelite, epoxy resins, etc.;
- resins of natural origin and products of their processing: caniphol, resinates;
- drying oils - olive oil;
- glue - dextrin.

In addition, it is possible to use various asphalts and bitumens: In some cases, solutions of nitrocellulose and rubber in the appropriate solvents. For nitrocellulose the solvent can be alcohol-ether mixture, acetone, for rubber benzene, benzene, etc., and in solid pyrotechnic fuel the solvent can be alcohol-ether mixture, acetone [2].

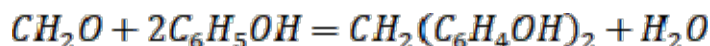
In solid pyrotechnic fuels polyurethanes, thiokol, rubbers are used as binders.

Characteristic properties of resins are:

- insolubility in water;
- solubility in organic solvents;
- ability to form a film when the resin solution dries;
- resistance to decay (unlike adhesives of animal origin).

A frequently used binder is iditol, which is a "new-lacquer" resin obtained by condensation of excess phenol with formaldehyde in the presence of an acidic catalyst (e.g. HCl).

The reaction in the initial stage proceeds as follows:



The product of the primary condensation, polymerising, turns into a resin when heated. The conditional formula $C_{13}H_{12}O_2$, is used in calculations for iditol. Iditol is well soluble in ethyl alcohol.

Novolac resins are well soluble in alcohols, insoluble in hydrocarbons and mineral oils. They are resistant to water, acids, ammonia and weak alkali solutions. Strong alkali solution decomposes them. Technical samples of iditol always contain free phenol, which explains their reddish colour.

For iditol the softening temperature is standardised (for different grades not lower than 90–97 °C, its phenol content from 0.1 to 3.0 % and the absence of rosin is tested. One of the binders, rosin, is obtained from the resins of coniferous trees [3].

Its main constituents are unsaturated cyclic acids - abietinic and pimaric acids. The density of rosin is 1.0...1.1 g/cm³; softening temperature is not lower than 65 °C. Rosin is soluble in ethyl alcohol, ether, benzene, partially in petrol; when heated, it dissolves in olive oil.

Resinates are products of interaction of rosin with hydroxides or salts of corresponding metals. Calcium resinate is obtained by fusing rosin with slaked lime at a temperature of 230 – 240 °C. However, this reaction does not proceed to the reaction.

However, this reaction does not proceed to the end, calcium resinate is characterised by a certain acid number (not more than 80), however, much less than for rosin 160–180. Softening temperature of calcium resinate is 120–150 °C. Its composition can be approximated by the formula $(C_{19}H_{29}COO)_2Ca$.

As solvents for calcium resinate are used petrol or alcohol-benzine mixture (1:1).

It is also possible to use strontium resinate when red colouring of the flame is required.

Sometimes monomers are used in pyrotechnic compositions, which after polymerisation become binders: methyl methacrylate, vinyl dichloride, styrene, acrylonitrile, vinyl acetate.

CONCLUSION

The role of polymeric binders in the manufacturing process of pyrotechnic compositions is extremely important and multifaceted. Polymeric binders allow achieving high stability and safety of pyrotechnic products, ensuring their efficiency and reliability in operation. These materials make it possible to create a variety of shapes and consistencies of pyrotechnic compositions, which opens up wide opportunities for their use in various industries, from entertainment to military equipment. In addition, the use of polymeric binders can improve the environmental safety of pyrotechnic compositions, reducing the risk of environmental pollution. Thus, it can be concluded that polymeric binders are a key element in the production of pyrotechnic compositions, contributing to the improvement of their quality, safety and functionality.

References:

1. Dinler, E., & Güngör, Z. (2017). Planning decisions for recycling products containing hazardous and explosive substances: A fuzzy multi-objective model. *Resources, Conservation and Recycling*, 117, 93-101. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.11.012>.
2. Sinyushkin A.N., & Kushko A.O. (2012). *Osnovy vzryvnogo dela i tekhnologii pirotekhnicheskikh rabot [Fundamentals of blasting and pyrotechnic technology]*. Kyiv: Khay-Tek Press.
3. Li, X., Chen, S., Wang, X., Shang, F., Dong, W., Yu, Z., Yu, Y., Zou, H., Jin, S., & Chen, Y. (2017). *Effect of polymer binders on safety and detonation properties of ϵ -CL-20-based pressed-polymer-bonded explosives*. Latest TOC RSS. <https://doi.org/10.1166/mex.2017.1363>.

УДК: 535.21

DOI: 10.20535/iwccmm2024301555

ВОДОВІДШТОВХУВАННЯ ТЕМПЛАТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНУ ВИСОКОГО ТИСКУ

Артем НАУМЧИК,
Студент 2-го курсу ХТФ
КПІ ім. Ігоря Сікорського,
naumchik.artem@lil.kpi.ua

Олексій МИРОНЮК,
К.т.н., доцент
КПІ ім. Ігоря Сікорського
o.myronyuk@kpi.ua

Анотація: В роботі досліджено формування водовідштовхувальних властивостей текстури на поверхні поліетилену, яка одержується методом гарячого пресування. Показано, що використовуючи в якості шаблону металевий алюміній марки 7500 розігрітий до температури 105–110 °С, при пресуванні поліетиленової плівки, на її поверхні одержуються регулярні рівномірні текстури відповідно до геометрії шаблону. Сформовані елементи поверхневої структури мали форму трапеції з висотою 22 мкм, верхньою основою 11 мкм та періодом 55 мкм. Наявність такої структури на поверхні дозволила досягти підвищення відштовхування рідин поверхнею у порівнянні з вихідною пласкою поверхнею поліетилену. Зокрема, зафіксовано підвищення кутів змочування вище ніж на 40° тестовими рідинами в діапазоні значень поверхневого натягу від 39,1 до 72.5 мН/м.

Ключові слова поліетилен низької густини, темплат, текстура, гаряче штампування, змочування

Abstract The paper investigates the formation of water-repellent texture properties on the surface of polyethylene obtained by hot pressing. It is shown that using 7500 grade aluminium metal heated to a temperature of 105 – 110 °C as a template, regular uniform textures are obtained on the surface of the polyethylene film during pressing in accordance with the geometry of the template. The formed elements of the surface structure had the shape of a trapezoid with a height of 22 μm, an upper base of 11 μm and a period of 55 μm. The presence of such a structure on the surface made it possible to increase the repulsion of liquids by the surface compared to the original flat polyethylene surface. In particular, an increase in wetting angles of more than 40° was recorded by test liquids in the range of surface tension values from 39.1 to 72.5 mN/m.

Key words low density polyethylene, template, texture, hot pressing, wetting

Вступ

Водовідштовхування матеріалів може бути суттєво підвищене за рахунок реалізації станів змочування Венцеля або Касі-Бакстера, що є можливим за рахунок наявності текстури [1]. Існує цілий ряд методів, що можуть бути використані для текстурування поверхонь полімерів – від проведення

полімеризації на попередньо текстурованих підкладках (шаблонах), до лазерної абляції [2]. При виборі конкретного методу слід враховувати кінцеве призначення і необхідний масштаб текстури, оскільки, як зазначається в роботі [3], масштабування можливе не для всіх методів.

З точки зору відносної неполярності поліолефіни є одним з найкращих кандидатів на роль матеріалу поверхні для формування водовідштовхувальних систем. Другим цінним фактором є те що вони здебільшого є термопластичними, тобто можуть переходити у в'язкотекучий стан зі склоподібного і навпаки. Кількість таких переходів лімітується процесами термоокислювальної деструкції, які можуть виникати при високих температурах. Але враховуючи порівняно низькі температури плавлення, наприклад, поліетилену високого тиску, вірогідність протікання помітного окислення вкрай невисока.

Метою проведеної роботи було встановлення можливості формування текстур з підвищеним водовідштовхуванням на поверхні поліетилену високого тиску методом гарячого пресування.

Об'єктом дослідження було формування водовідштовхувальних властивостей текстури на поверхні поліетилену.

Матеріали і методи дослідження

Для одержання текстур використовувалася плівка товщиною 80 μm з поліетилену високого тиску (низької густини) марки LDPE 352E (Dow). Температура розм'якшення матеріалу складала 96 $^{\circ}\text{C}$ за методом Віка (ISO 306/A). Формування текстур відбувалося на підігрітому до 105-110 $^{\circ}\text{C}$ шаблоні з алюмінію марки 7500. Для цього на попередньо розігрітий шаблон накладалася плівка та прокочувалася силіконовим валом з прямою поверхнею, після чого шаблон знімався з нагрівача та охолоджувався до кімнатної температури, плівка знімалася з поверхні шаблону витягуванням.

Значення кутів змочування встановлювалося в ході аналізу на мікроскопі ДІП-10М з кутовимірною приставкою. Окрім води, використовувалися тестові

рідини з різним поверхневим натягом: №1 – 54,55 мН/м; №2 – 47,22 мН/м; №3 – 43,57 мН/м; №4 – 39,13 мН/м.

Зображення поверхні були одержані з використанням мікроскопу Konus Academy та USB-камери. Аналіз зображень, розрахунок характеристичних розмірів текстур виконувалося в середовищі Score Photo.

Результати і обговорення.

Відбиток оригінальної текстури на поверхні поліетилену високого тиску зберігає упорядкованість вихідного штампугу, зокрема регулярність розташування виступів та западин структури (Рис. 1).

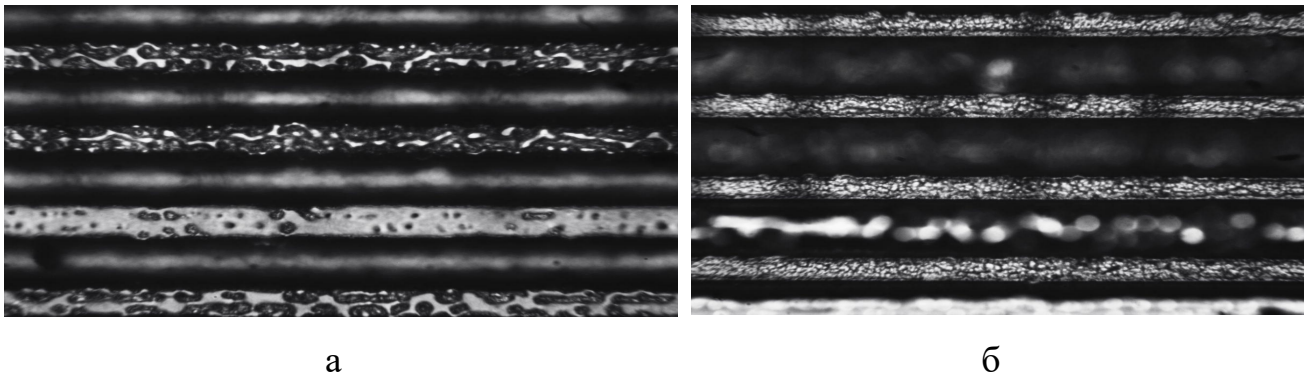


Рис. 1. Фрагмент відбитку текстури: зображення сфокусоване у площині а – западин; б – виступів. Збільшення x480

Можна помітити, що як у випадку виступів, так і у випадку западин на поверхні елементів розташовано додатковий комплекс нерівностей, що може бути пояснене як геометричними особливостями вихідного шаблону, так і процесами формування надмолекулярних утворень в поліетилені під час охолодження.

Для визначення глибини елементів текстури, були одержані зображення перерізу зразку (Рис.2).

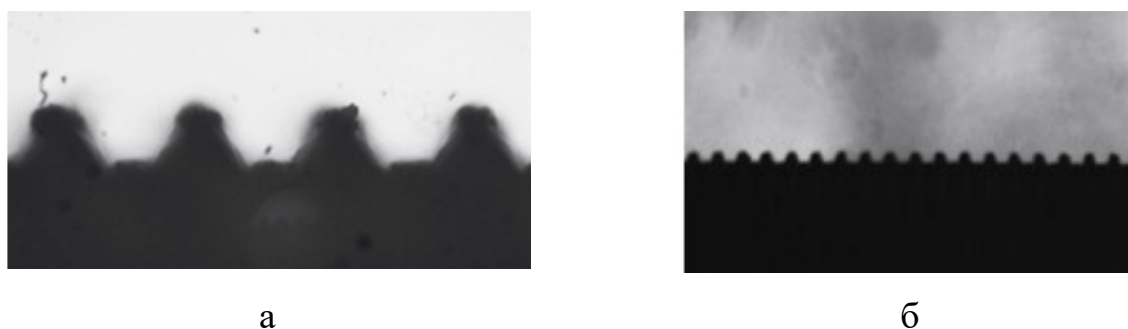


Рис. 2. Профіль відбитку текстури: а – Збільшення x480.; б – Збільшення x120

Форма виступів - рівнобічні трапеції, середня довжина нижньої основи яких складає 38 мкм, верхня основа – 11 мкм, довжина бічних сторін – 26 мкм, висота – 22 мкм, період текстури – 55 мкм.

Відхилення форми трапецій від ідеальної може бути пояснено як нерегулярністю на мікророзмірному рівні морфології самого металевого шаблону, так і перебігом процесів кристалізації поліетилену.

Одержані відбитки характеризуються підвищеними у порівнянні з вихідною пласкою поліетиленовою плівкою кутами змочування водою та тестовими рідинами (Табл. 1).

Таблиця 1 – Кут змочування зразка ПЕВТ водою та тестовими рідинами

Тестова рідина	Кут змочування текстури	Кут змочування пласкої поверхні
Вода	134°	91°
№1	128°	65°
№2	125°	61°
№3	127°	53°
№4	125°	51°

Наявність текстури, таким чином, дозволяє досягти суттєвого (на більш ніж 40 °) підвищення значень кутів змочування поверхні поліетилену високого тиску. Таке підвищення зумовлене виникненням станів змочування Венцеля, Касі-Бакстера або їх суміші.

Даний метод виробництва текстурованих матеріалів є перспективним оскільки не потребує тривалого часу проходження хімічних реакцій при формуванні і може використовувати вже готові поліетиленові плівки щоб наносити на них текстуру.

ВИСНОВКИ

В результаті роботи була підтверджена можливість формування водовідштовхуючих текстур на поверхні поліетилену високого тиску методом гарячого пресування в температурному діапазоні 105–110° С. Показано, що сформовані текстури суттєво підвищують здатність поверхонь до відштовхування рідин, а саме кути змочування підвищуються вище ніж на 40 ° в діапазоні поверхневого натягу 39,2–72,5 мН/м.

Список літератури:

1. Придатко, А. В., Миронюк, А. В., Свидерский, В. А. (2015). Analysis of approaches to mathematical description of the characteristics of materials with high hydrophobicity. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5(5(77)), 30. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.50647>
2. Ravi-Kumar, S., Lies, B., Lyu, H., & Qin, H. (2019). Laser Ablation of Polymers: a Review. *Procedia Manufacturing*, 34, 316–327. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.155>
3. Erbil, H. Y. (2020). Practical Applications of superhydrophobic Materials and Coatings: Problems and Perspectives. *Langmuir*, 36(10), 2493-2509. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03908>

УДК 67.06 : 666.9.022.1

DOI: 10.20535/iwccmm2024302451

ВИКОРИСТАННЯ ПЕРЛІТУ ТА ЦЕОЛІТУ ЯК НАПОВНЮВАЧІВ АКРИЛОВИХ КОМПОЗИТІВ

Любов МЕЛЬНИК,

К.т.н., доц.,

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

luba_xtkm@ukr.net**Валентин СВИДЕРСЬКИЙ,**

Д.т.н., проф.,

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

xtkm@ukr.net**Тарас БЕРЕГОВИЙ,**

Аспірант,

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

pro100taras.beregovoi@gmail.com

Анотація: Метою роботи стало дослідження особливостей практичного використання попутних продуктів видобутку вулканічних порід Закарпаття як наповнювачів полімерних композитів із застосуванням водної дисперсії акрилового полімеру як зв'язуючого. Встановлено особливості використання перліту та цеоліту як наповнювачів при варіюванні їх концентрацій в інтервалі 65–90 мас. % для виготовлення композиційних матеріалів на основі акрилової водної дисперсії Policril 590 як матриці. Формування структури композитів з перлітом та цеолітом пов'язано з особливостями їх взаємодії з Policril 590. Це проявляються у відмінностях порової структури композитів при зміні концентрації наповнювачів (65–90 мас.%) та підтверджується виявленими закономірностями змін показників водопоглинання та густини. Зроблено висновки про ефективність використання досліджуваних наповнювачів як фактору регулювання показників властивостей композиту.

Ключові слова: композит, перліт, цеоліт, акрилова дисперсія, водопоглинання.

Abstract: The purpose of the work was to study the features of the practical use of by-products of the extraction of volcanic rocks of Transcarpathia as fillers for polymer composites using an aqueous dispersion of acrylic polymer as a binder. The peculiarities of using perlite and zeolite as fillers when varying their concentrations in the range of 65–90 wt.% for the production of composite materials based on acrylic water dispersion Policril 590 as a matrix. The formation of the structure of composites with perlite and zeolite is related to the peculiarities of their interaction with Policril 590. This is manifested in the differences in the pore structure of the composites when the concentration of fillers changes (65–90 wt.%) and is confirmed by the revealed patterns of changes in water absorption and density indicators. Conclusions were made about the effectiveness of the use of the investigated fillers as a factor for regulating the properties of the composite.

Key words: composite, perlite, zeolite, acrylic dispersion, water absorption.

Серед різновидів полімерних композитів виділяються матеріали захисного призначення. Важливим компонентом таких композитів є мінеральні наповнювачі, а функцію матриці виконують водні дисперсії полімерів. В цьому зв'язку постійна увага приділяється розширенню типів наповнювачів, як факторів впливу на кінцеві властивості композиту.

В даній роботі приділено увагу аналізу ефективності використання попутніх продуктів видобутку вулканічних порід Закарпаття при застосуванні водної акрилової дисперсії як зв'язуючого. Встановлено, що при близькому вулканічному походженні перліт Берегівського родовища та цеоліт Сокирницького родовища суттєво відрізняються за хімічним складом, структурою та властивостями поверхні.

Тож як об'єкт дослідження були композити на основі системи перліт – полімер та цеоліт – полімер при варіюванні концентрації наповнювача. Технологія виготовлення композитів на основі даних систем та характеристика зв'язуючого описані в наших попередніх дослідженнях [1].

Визначено, що в однаковому інтервалі варіювання концентрації 65–90 мас.% та однаковому ступеню дисперсності досліджуваних різновидів наповнювачів мають місце відмінності у формуванні порової структури композитів та відповідних показниках властивостей.

Так за хімічним складом перліт відзначається високим вмістом SiO_2 при кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 6 : 1$ та лужних оксидів типу $\text{R}_2\text{O} = 8,09$ мас. % (табл. 1). В свою чергу за хімічним складом природний цеоліт характеризується – підвищеним вмістом SiO_2 при кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5,2 : 1$ (табл. 1).

Таблиця 1 – Хімічний склад наповнювачів

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	в.п.п.
перліт	72,08	12,92	1,50	0,90	0,88	0,63	3,76	4,33	3,00
цеоліт	68,02	13,04	1,92	0,30	2,71	1,63	1,57	2,64	16,94

За даними мікроскопічного та рентгенофазового аналізів відсіву перлітової породи характеризуються переважним розвитком склофазі з незначними включеннями кристалічних фаз кварцу та польового шпату. Проте як цеоліт відзначається розвитком кристалічних фаз кліноптилоліту та кварцу, розподілених у склофазі [2].

Вказані відмінності складу і структури досліджуваних наповнювачів проявляються у характеристиках властивостей та енергетичного стану поверхні, що вкрай важливо враховувати при оцінці ступеню взаємодії дисперсних частинок з полімерним зв'язуючим (табл. 2).

Таблиця 2 – Властивості поверхні наповнювачів

Матеріал	Площа поверхні за БЕТ, м ² /г	Коефіцієнт ліофільності	Кут змочування, град	Поверхнева енергія
Перліт	2,20	0,189	70	50,12
Цеоліт	11,68	0,318	77	33,07

Перліт вирізняються дещо вищою змочуваністю (кут змочування становить 70 °) порівняно цеолітом (77 °). Питома поверхня (метод БЕТ) для цеоліту в 5 разів є більшою порівняно з перлітом (11,68 проти 2,20 м²/г).

В роботі проведено аналіз впливу концентрації досліджуваних наповнювачів на показники властивостей композиту, так при визначенні водопоглинання (рис. 1) встановлено, що композити з перлітом характеризуються меншими показниками водопоглинання (2,6–8,4 %) у порівнянні з цеолітом (3,4–9,3 %).

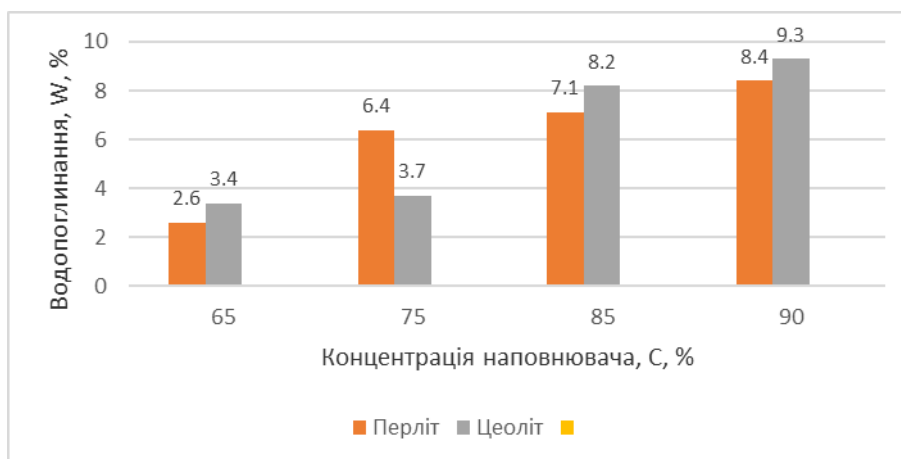


Рис. 1. Залежність водопоглинання композитів від концентрації наповнювачів

При зростанні концентрації наповнювачів у обох типах композитів водопоглинання зростає. Однак зростання водопоглинання у перлітових композитах значно більше (3,2 рази), ніж у цеолітових (2,7 рази).

При визначенні середньої густини розроблених композитів (рис. 2) встановлено, що КМ з перлітом мають меншу середню густину (1,36–1,61 г/см³) у порівнянні з цеолітом (1,44–1,66 г/см³).

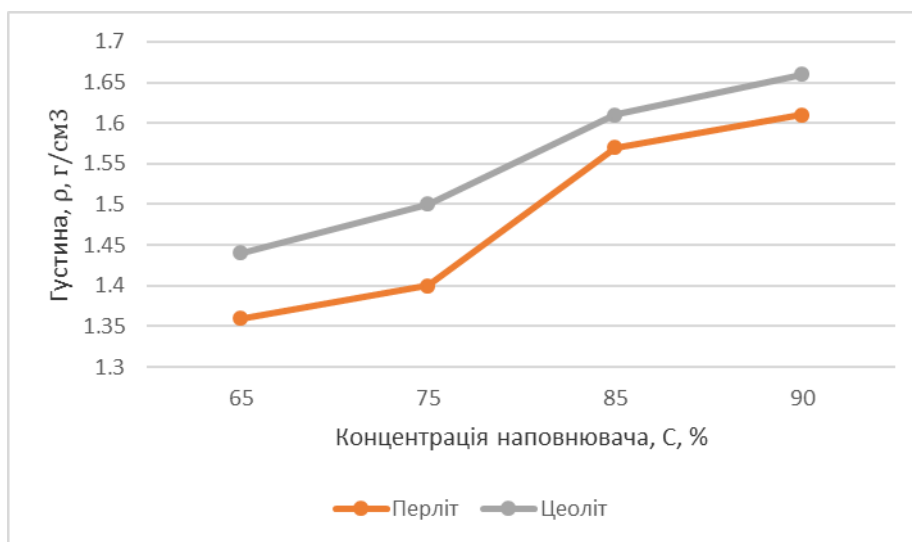


Рис. 2. Залежність середньої густини композитів від концентрації наповнювачів

При збільшенні вмісту наповнювачів у обох типах композитів густина зростає. Однак зростання густини у перлітових композитах (на 18 %) дещо більше, ніж у цеолітових (на 15 %).

Аналіз отриманої сукупності даних і тестувань свідчить, що практичне використання досліджуваних наповнювачів – перліту та цеоліту відкриває можливості:

- зменшити тріщинуватість: наповнювачі мають еластичну структуру, яка може поглинати механічні напруження, що зменшує ризик утворення тріщин;
- покращити твердість: що робить композит більш стійким до подряпин та ударів;
- підвищити стійкість до хімічних речовин: наповнювачі можуть адсорбувати хімічні речовини;

- покращити атмосферостійкість: наповнювачі можуть блокувати проникнення водяної пари, що робить плівку композити більш стійкими до вологи та цвілі, та інші.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено особливості використання перліту та цеоліту як наповнювачів при варіюванні їх концентрацій в інтервалі 65–90 мас. % для виготовлення композиційних матеріалів на основі акрилової водної дисперсії Policril 590 як матриці.

2. Формування структури композитів з перлітом та цеолітом пов'язано з особливостями їх взаємодії з Policril 590. Це проявляються у відмінностях порової структури композитів при зміні концентрації наповнювачів (65–90 мас.%) та підтверджується виявленими закономірностями змін показників водопоглинання та густини.

Список літератури:

1. Мельник Л. (2024). Формування композиту при варіюванні дисперсності наповнювача та виду зв'язуючого. *Технічні науки та технології*. 1(35). С. 198-203. [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-1\(35\)-198-203](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-1(35)-198-203).
2. Melnyk, L., Sviderskyi, V., & Chernyak, L. (2022). FEATURES OF VOLCANIC ROCKS AS MATERIALS FOR POLYMERIC COPOSITES. *Visnik Hmel'nic'kogo Nacional'nogo Unìversitetu. Tehnìčni Nauki*, 305(1), 14–19. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2022-305-1-14-19>.

УДК: 606:61(075)

DOI: 10.20535/iwccmm2024302353

КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНУ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА БІОМЕДИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Любов МЕЛЬНИК,

К.т.н., доц.

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

luba_xtkm@ukr.net**Ірина ЩАСТНА,**

Студентка 1 курсу магістратури, ХТФ

КПІ ім. Ігоря Сікорського

schastna.iryana@iit.kpi.ua

Анотація: Поліуретани (ПУ) – це клас синтетичних полімерних матеріалів, які в своєму складі обов’язково містять уретанові групи, в іншому, полімери цього класу можуть різночлєно відрізнятися один від одного будовою полімерного ланцюга, хімічною формою і властивостями. У статті подано огляд методів синтезу ПУ, зокрема реакції між діізоціанатами та поліолами. Описано роль жорстких та м’яких сегментів у структурі ПУ, а також вплив молекулярної маси поліолів на властивості кінцевого продукту. Обґрунтовано причини біосумісності поліуретанів з живими організмами за рахунок подібності будови уретанових груп ($-\text{NHCOO}-$) до пептидної групи білків ($-\text{CONH}-$). Наведено приклади модифікацій ПУ для забезпечення антибактеріальних та протиобростаючих властивостей. Показано, що введення біосумісних компонентів, таких як хітозан та гепарин, дозволяє отримувати ПУ покриття з покращеними характеристиками для біомедичного застосування.

Ключові слова: поліуретан, синтез, поліоли, ізоціанати, антибактеріальні властивості, біомедичне застосування.

Abstract: Polyurethanes (PUs) are a class of synthetic polymer materials that necessarily contain urethane groups in their composition; otherwise, polymers of this class can be strikingly different from each other in the structure of the polymer chain, chemical form, and properties. The article provides an overview of PU synthesis methods, in particular, reactions between diisocyanates and polyols. The role of hard and soft segments in the PU structure is described, as well as the influence of the molecular weight of polyols on the properties of the final product. The reasons for the biocompatibility of polyurethanes with living organisms due to the similarity of the structure of urethane groups ($-\text{NHCOO}-$) to the peptide group of proteins ($-\text{CONH}-$) are substantiated. Examples of PU modifications to ensure antibacterial and antifouling properties are given. It is shown that the introduction of biocompatible components, such as chitosan and heparin, allows obtaining PU coatings with improved characteristics for biomedical applications.

Key words: polyurethanes, synthesis, polyols, isocyanates, antibacterial properties, biomedical application.

Створення полімерних матеріалів для застосування в медицині є одним із пріоритетних напрямків сучасної хімії та фізико-хімії високомолекулярних сполук. На сьогоднішній день виробни на основі синтетичних полімерів знаходять широке застосування як медичні клеї, катетери, штучні судини, системи переливання крові, біологічно-активні полімери, ендопротези широкого спектру функціонального призначення та терміну дії в організмі, покриття металевих конструкцій, тощо [1, С. 142–160].

Поліуретани (ПУ) – це клас синтетичних полімерних матеріалів, які в своєму складі обов’язково містять уретанові групи (–NHCOO–), в іншому, полімери цього класу можуть різко відрізнятися один від одного будовою полімерного ланцюга, хімічною формою і властивостями. У зв’язку з чим, поліуретани вважаються універсальною сировиною, так як на їх основі виготовляють матеріали будь-якої жорсткості і форми – від еластичних і рідких до жорстких матеріалів. Вони мають широке застосування в багатьох галузях промисловості, від автомобільного будівництва до біомедицини, що дозволяє варіювати їх хімічний склад і структуру для отримання матеріалів з широким спектром властивостей [2, С. 93–101].

Синтез поліуретану – це реакція поліпрієднання з полієфіром або полієфірним поліолом і подовжувачем ланцюга (рис. 1). Отримують сегментний полімер, в якому можна розрізнити жорсткий і м’який сегменти.

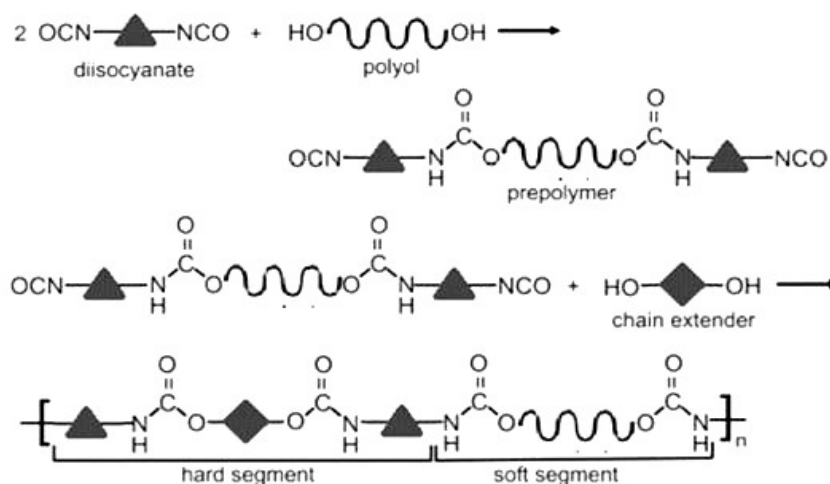


Рис. 1. Механізм синтезу ПУ

Жорсткі сегменти, утворені з подовжувачів ланцюга та ізоціанату – є нерухомими та часто пов'язаними водневими зв'язками, тоді як м'які сегменти, утворені з олігомерних поліолів, зазвичай присутні у формі спіралі або можуть кристалізуватися та є рухливою та м'якою фазою в поліуретанах [3, С. 307–344]. Завдяки своїй будові ПУ володіють високою хімічною та зносостійкістю, еластичністю, що робить його незамінним в різних галузях виробництва.

Оскільки уретанова група $-\text{NHCOO}-$ у складі поліуретану, близька за будовою до пептидної групи білків $-\text{CONH}-$, що, ймовірно, і визначає біосумісність ПУ [4].

Багато авторів [5, С. 1440–1452; 6, С. 249–255] своїми дослідженнями підтверджують, що властивості ПУ можна регулювати за рахунок широкого набору вихідних компонентів, можна направлено регулювати, що дозволяє створювати полімерні вироби медичного призначення з широким діапазоном властивостей та галузей застосування. Флуоровмісний сегментований поліуретан (ФСПУ) характеризується біосумісністю, тромборезистентністю, володіє плівкотвірними властивостями. Флуоровмісні фрагменти можуть бути введені як до складу жорсткого сегменту (діізоціанат та екстендер макроланцюга), так і гнучкого (олігоетер) сегменту у ФСПУ.

Використання синтетичних матеріалів в медицині підняло нову вельми важливу проблему, а саме: проблему біологічної сумісності. Відомо, що живий організм відторгає субстанції, створені поза ним, і тим чи іншим шляхом намагається виділити їх з себе. Разом з тим, переважна більшість матеріалів медичного призначення (біомедичні матеріали) функціонують у контакті з тканинами організму, і в тій чи іншій мірі травмують їх. Тому очевидна необхідність створення біоматеріалів, які б мали можливість співіснувати з живим організмом, тобто бути біологічно сумісним з ним [7, С. 165–170].

Відомо, що поліуретанові полімери широко використовуються в якості деталей ендопротезів серця і ендопротезів клапанів серця завдяки їх високій гемосумісності. Сегментований характер таких матеріалів дозволяє змінювати

хімію полімерів для досягнення як еластичності, так і механічної міцності виробів [8, С. 227–233].

Ряд авторів [9, С. 52–58., 10, С. 30–37] проводили клінічні дослідження і вивчали особливості реакції м'яких тканин і органів черевної порожнини тварин (кролів та щурів) на імплантацію синтетичного полімерного матеріалу на основі сітчастого поліуретану з іммобілізованим альбуцидом. В ході проведених досліджень у відповідності з міжнародними стандартами, встановлено, що екстракт з композиційного матеріалу на основі сітчастого поліуретану з альбуцидом не викликав еритеми або набряку після внутрішньошкірної ін'єкції у кролів, значення індексу первинного подразнення знаходилося в межах 0–0,4 бали. В період спостереження гострої системної токсичності жодна тварина після дозування екстрактом з матеріалу на основі сітчастого поліуретану з альбуцидом не демонструвала значно більшої біологічної реактивності, ніж після дозування контрольним середовищем, а сам випробний зразок відповідав вимогам випробування на гостру системну токсичність. При імплантації композиційних матеріалів на основі сітчастого поліуретану з та без альбуциду відбувався закономірний процес перебування чужорідного тіла в живому організмі – його відмежування від оточуючих тканин за рахунок формування сполучнотканинних капсул. Отже, підтвердилась безпечність розроблених виробів на основі сітчастого поліуретану з іммобілізованим альбуцидом та дана рекомендація для використання в обмежених клінічних втручаннях у відновлюючих та реконструктивних операціях в офтальмохірургії та щелепно-лицевій хірургії.

Авторами [11, С.1361–1366] вивчено вплив хімічної будови флуоровмісного подовжувача полімерного ланцюга на фізико-хімічні властивості полімерів та сумісність флуоровмісних ПУ з кров'ю людини. Встановлено, що підвищення концентрації атомів флуору на поверхні ПУ приводить до покращення їх тромборезистентних властивостей

В дослідженні [12, С. 121–129] автори використовували новаторські амфифільні полімерні ланцюги на основі полі(діметилсилоксану) модифіковані

карбоксибетаїном для досягнення ефективності проти бактерій на рівні 97,7%, а також володіли антиадгезивними властивостями. Це демонструє великий потенціал для біомедичних пристроїв та застосувань в морській сфері. Заміна поліолу хітозаном, біосумісним полісахаридом, отриманим з ракоподібних і грибів, призвела до нанесення на стерилізовані диски поліуретанового покриття. Це покриття показало посилене інгібування *Escherichia coli* порівняно з хітозаном окремо. Крім того, хітозан і гепарин, останній має високий негативний заряд, який відштовхує негативно заряджені бактерії, були послідовно іммобілізовані на поверхні ПУ. Цей процес створив антибактеріальний шар, стійкий до ряду бактерій: *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *E. coli* та *Pseudomonas aeruginosa*.

ВИСНОВКИ

Аналіз інформаційних джерел свідчить, що сегментовані поліуретани, які містять у своєму складі флуоровмісні фрагменти різної хімічної будови, що обумовлюють комплекс фізико-хімічних та біологічних властивостей. Це дозволяє використовувати їх, як біосумісні полімерні імплантати тривалого терміну дії. Важливим аспектом є також створення тромборезистентних полімерних матеріалів, які можуть бути застосовані у лікуванні патологій серцево-судинної системи людини (інфаркт міокарда, ішемічна хвороба серця) отоларингології, щелепно-лицьовій хірургії. На сьогодні, покращення гемосумісних властивостей полімерів такого типу відбувається у двох напрямках: синтез нових або модифікація вже існуючих сегментованих поліуретанів.

Список літератури

1. Su, S.-K., Gu, J.-H., Lee, H.-T., Wu, C.-L., Hwang, J.-J., & Suen, M.-C. (2017). Synthesis and properties of novel biodegradable polyurethanes containing fluorinated aliphatic side chains. *J. Polym. Res.* 24.

2. Das, A., & Mahanwar, P. A. (2020). A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(3). <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.002>.
3. Vroman, I., & Tighzert, L. (2009). Biodegradable polymers. *Materials*, 2(2). <https://doi.org/10.3390/ma2020307>.
4. Ліпатова, Т.Е., Пхакадзе, Г.А. (1983). Полімери в ендопротезуванні. К. : Наукова думка. 160 с.
5. Wang, Pu-Cheng, Lu, Dan, Wang, Hu, & Bai Ru-Ke. (2019). A New Strategy for the Synthesis of Fluorinated Polyurethane. *Polymers*. 11. <https://doi.org/10.3390/polym11091440>.
6. Wang, Li-Fen, Wei, & Yu-Hong. (2005). Effect of soft segment length on properties of fluorinated polyurethanes. *Colloids and Surfaces B: Biomaterials*. 41. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2004.12.014>.
7. Merlin, L.D., & Sivasankar, B. (2009). Synthesis and characterization of semiinterpenetrating polymer networks using biocompatible polyurethane and acrylamide monomer. *European Polym. J.* 45(1).
8. Kütting, M., Roggenkamp, J., Urban, U., Schmitz-Rode, T., & Steinseifer, U. (2011). Polyurethane heart valves: past, present and future. *Expert. Rev. Med. Devices*. 8. <https://doi.org/10.1586/erd.10.79>.
9. Галатенко, Н.А., Кулеш, Д.В., Малецький, А.П., та Карпенко, О.С. (2018). Характер реакції м'яких тканин на імплантацію синтетичного полімерного матеріалу на основі сітчастого поліуретану з біологічно активною речовиною (альбуцид, дакарбазин) при експериментальних дослідженнях *Офтальмол. журнал*. 6. <http://doi.org/10.31288/oftalmolzh201865258>.
10. Галатенко, Н.А., Рожнова, Р.А., Кулеш, Д.В., Віслогузова, Т.В., Малецький, А.П. та Бігун, Н.М. (2020). Особливості реакції м'яких тканин і органів черевної порожнини тварин (кролів та щурів) на імплантацію синтетичного полімерного матеріалу на основі сітчастого поліуретану з іммобілізованим альбуцидом. *Офтальмол. журнал*. 6. <http://doi.org/10.31288/oftalmolzh202063037>.
11. Zhuangzhuang, Q., Deqiu, X., Yan, Y. Song, S., Meihui, Y., & Jianbin, L. (2019). Synthesis and antifouling activities of fluorinated polyurethanes. *Polym Int*. 68. <https://doi.org/10.1002/pi.5826>.
12. Joseph, J., Patel, R. N., Wenham, A., & Smith, J. R. (2018). Biomedical applications of polyurethane materials and coatings. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 96(3). <https://doi.org/10.1080/00202967.2018.1450209>.

УДК: 621.763:621.893

DOI: 10.20535/iwccmm2024302325

ВИГОТОВЛЕННЯ КОМПОЗИТНИХ ПЛАСТИН НА ОСНОВІ ВУГЛЕТКАНИНИ ТА СКЛОМАТА

Сергій ФИРСА,

Студент 1 курсу магістратури, ХТФ

КПІ ім. Ігоря Сікорського

fyraser@gmail.com**Любов МЕЛЬНИК,**

К.т.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

luba_xtkm@ukr.net

Анотація. Розвиток сучасного світу вимагає створення нових матеріалів з комплексом заданих властивостей. Вирішення цієї задачі досягається створенням композиційних матеріалів, які поєднують властивості матриці та різних типів наповнювачів. В даній роботі представлено технологію отримання та визначення міцнісних властивостей композиційних пластин на основі вуглецевого волокна (вуглецева тканина марки Т33К200, виробництва Китай) та скломату – скломат емульсійний (Китай). Як полімерне зв'язуюче обрана епоксидна смола Ероху-520 (Чехія). Використовувався методом гібридного формування (ручне просочення і укладання шарів композиту з подальшою термообробкою). Для проведення фізико-механічних випробувань були виготовлені зразки у формі брускочків розміром приблизно 120×14×5 мм. Та поведено випробування по визначенню міцності на згин. Представлено результати їх дослідження, при цьому середнє значення дослідних зразків складо 163,12 МПа.

Ключові слова: скломат, вуглецева тканина, епоксидна смола, полімерний композит, міцність на згин.

Abstract. The development of the modern world requires the creation of new materials with a set of specified properties. The solution to this problem is achieved by creating composite materials that combine the properties of the matrix and different types of fillers. This work presents the technology of obtaining and determining the strength properties of composite plates based on carbon fiber (carbon fabric brand T33K200, produced in China) and glass mat - emulsion glass mat (China). Epoxy resin Epoxy-520 (Czech Republic) was chosen as a polymer binder. The method of hybrid formation was used (manual impregnation and stacking of composite layers followed by heat treatment). For conducting physical and mechanical tests, samples were made in the form of blocks with a size of approximately 120×14×5 mm. But a test was conducted to determine the bending strength. The results of their research are presented, while the average value of the test samples was 163.12 MPa.

Key words: glass mat, carbon fabric, epoxy resin, polymer composite, bending strength.

Розвиток сучасного світу вимагає створення нових матеріалів з комплексом заданих властивостей. Вирішення цієї задачі досягається

створенням композиційних матеріалів, які поєднують властивості матриці та різних типів наповнювачів.

На відміну від традиційних, композиційні матеріали (КМ) мають підвищену міцність, корозійну стійкість, зносостійкість, підвищену довговічність. А можливість орієнтації наповнювачів в різних напрямках дає можливість отримувати їх анізотропні властивості. Використання полімерної матриці дає змогу варіювати як технологічні так і експлуатаційні властивості композитів в широких межах, що дозволяє експериментувати в технологією отримання КМ.

Склопластик – вид композиційних матеріалів, що складаються зі скловолокнистого наповнювача (скляне волокно, волокно з кварцу та ін.) і зв'язуючої речовини (терморективні та термопластичні полімери). Склопластики мають дуже низьку теплопровідність (приблизно, як у дерева), міцність як у сталі, біологічну стійкість, і атмосферостійкість, але схильний до волого- та водонасичення. Склопластики поступаються сталі за абсолютними значеннями межі міцності, але в 3,5 рази легше її і перевершують сталь за питомою міцністю. Щільність склопластику, отриманого шляхом пресування, становить 1800-2000 кг/м³ [1].

Вуглепластик – полімерні композитні матеріали з переплетених ниток вуглецевого волокна, розташованих у матриці з полімерних (наприклад, епоксидних) смол. Щільність – від 1450 кг/м³ до 2000 кг/м³. Ці матеріали відрізняються високою міцністю, жорсткістю і малою масою, часто міцніші за сталь, але набагато легше [2].

В якості полімерної матриці можуть бути обрані як термо- так і реактопласти, але найбільшого поширення знайшли КМ на основі епоксидних смол (ЕС). У даний час випускається більше 30 марок литєвих і просочувальних епоксидних смол. Найбільше розповсюдження здобули епоксидно-діанові олігомери, внаслідок чого їх випуск в загальному обсязі виробництва складає більше 90 % [3].

Завдяки унікальному поєднанню комплексу експлуатаційних властивостей, таких, як високі міцнісні характеристики, гарна адгезія до різних матеріалів, висока стійкість до дії агресивних середовищ й ін., епоксидні ПКМ значно перевершують традиційні склади, що містять мінеральні в'язучі, а також матеріали на основі інших синтетичних смол (поліефірних, фуранових, карбамідних і ін.). Так, міцність при розтягуванні затверділих ЕС може досягати 150 МПа, при стисненні – 400 МПа, при вигині – 200 МПа, модуль пружності – 500 МПа [4].

В даній роботі представлено технологію отримання та визначення міцнісних властивостей композиційних пластин на основі вуглецевого волокна (вуглецева тканина марки Т33К200, виробництва Китай) та скломату – скломат емульсійний (Китай). Як полімерне зв'язуюче обрана епоксидна смола Ероху-520 (Чехія).

Зразки композиту у формі пластин 50×50 см для проведення експерименту були отримані методом гібридного формування (ручне просочення і укладання шарів композиту з подальшою термообробкою). При цьому стадія просочення поділяється на 2 операції:

1. Паралельне формування 2 пакетів (різниця між якими у відсутності скломату в другому пакеті): на скляну підкладку оброблену воском (антиадгезійний шар, що додатково забезпечує глянцева поверхню виробу) наноситься необхідна кількість смоли разом з пластифікатором і отверджувачем при їх кількісному співвідношенні відповідно 100:10:50 на 100 мас. частин смоли. Тканий матеріал (скломат та вуглецева тканина) були попередньо розкромлені на квадрати 50×50 см. Дві заготовки вуглетканини почергово наносили на скляну підкладку зі смолою, просочення матеріалу здійснювали поролоновим валиком. Поверх 2 шарів вуглетканини укладали шар скломату. Який також просочували смолою. Пакет із 3 шарів накривали ще одною обробленою воском скляною підкладкою. Давали навантаження 100 кг і при кімнатній температурі витримували 4 години (часткова полімеризація).

2. Кінцеве формування композиту та його термообробка: два утворені пакети після предполімеризації (за вказаних вище умов) поєднували в композит таким чином щоб скломат був в середині (рис. 1), його додатково просочували смолою і вже зібраний композит (між шарами скляних підкладок, з навантаженням 100 кг) поміщали в сушильну шафу на 2 години при температурі 70 °С. Термічна обробка зразків скломату та вуглетканини збільшує механічні властивості матеріалу за рахунок більш повної полімеризації епоксидної матриці.



Рис. 1. Вигляд розробленого композиту

Для проведення фізико-механічних випробувань були виготовлені зразки ПКМ вигляді брусочків розміром приблизно 120×14×5 мм. Проведення механічних випробувань композитних пластин відбуваються наступним чином: зразок, який вільно лежить на двох опорах короткочасно навантажують посередині між опорами. Під час такої операції визначають згинальне напруження при руйнуванні [5]. Результати досліджень наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Міцність на згин розроблених ПКМ

№ п/п	Розмір зразка, мм	Міцність при руйнуванні, МПа	Середнє значення, МПа
1	120,35×14,09×4,93	161,24	163,12
2	120,14×13,71×5,06	174,15	
3	120,32×13,76×50,05	190,91	
4	120,73×13,31×4,88	160,77	
5	120,42×13,94×5,05	128,64	

ВИСНОВКИ

Розроблено технологію виготовлення пластин з ПКМ на основі епоксидної смоли Ероху- 520 та двох типів наповнювача: скломат і вуглецева тканина, методом гібридного формування (ручне просочення і укладання шарів композиту з подальшою термообробкою). При цьому стадія просочення поділяється на 2 операції. Досліджено міцність на згин розроблених ПКМ.

Список літератури:

1. Савчук, П.П., Кашицький, В.П., Мельничук, М.Д., & Садова, О.Л. (2017). Композитні та порошкові матеріали: навчальний посібник. *Луцьк*. 368 с.
2. Sulardjaka, D.W. & Ismail, R. (2020). Development of water hyacinth as fibre reinforcement composite for prosthetics socket. *AIP Conference Proceedings*.
3. Bratychak, M., Astakhova, O., & Shyshchak, O. (2020). Epoxy Composites Filled with Natural Calcium Carbonate. 3. Epoxy Composites Obtained in the Presence of Monocarboxylic Derivative of Epidian-6 Epoxy Resin. *Ch&ChT*, 14(4), 504-513. <https://doi.org/10.23939/chcht14.04.504>
4. Колосов, О.Є. (2018). Технології композиційних матеріалів. *Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського*. 255 с.
5. Thackeray, K., & Hinkley, J. A. (2022). Mechanical Testing and Properties of Plastics- An Introduction. *In ASM International eBooks* (pp. 247–261). <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v11b.a0006928>

УДК: 621.891

DOI: 10.20535/iwccmm2024302146

CORROSION RESISTANCE OF BIFRACTIONAL TEXTURE COATINGS**Zuo YONG,**

PhD student

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,

zuo.yong@lkl.kpi.ua**Denys BAKLAN,**

PhD

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,

d.baklan@kpi.ua**Oleksiy MYRONYUK,**

PhD, Associate Professor

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,

o.myronyuk@kpi.ua

Abstract: The study examined the resistance of micro- and nano-textured coatings to corrosive environments and water immersion. The coating is made using modified calcium carbonate microparticles and treated colloidal silica nanoparticles. This work uses electrochemical methods as a conducting electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curve measurements to study the degradation mechanism of polymer coatings in corrosive environments. The composite coating, as suggested by this study, exhibits notably stable water resistance, and demonstrates robust corrosion resistance when exposed to corrosive environments. Such promising attributes position the coating favorably for various practical applications.

Key words: coatings, corrosive resistance, electrochemical, calcium carbonate,

Анотація: Досліджено стійкість мікро- та нанотекстурованих покриттів до корозійного середовища та занурення у воду. Покриття виготовляється з використанням модифікованих мікрочастинок карбонату кальцію та оброблених наночастинок колоїдного кремнезему. У цій роботі використовуються електрохімічні методи, такі як провідна електрохімічна імпедансна спектроскопія та вимірювання потенціодинамічної поляризаційної кривої, для вивчення механізму деградації полімерних покриттів в корозійних середовищах. Композитне покриття, як запропоновано в цьому дослідженні, демонструє стабільну водостійкість і надійну стійкість до корозії під впливом корозійного середовища. Такі багатообіцяючі властивості роблять покриття вигідним для різних практичних застосувань.

Ключові слова: покриття, корозійна стійкість, електрохімія, карбонат кальцію,

The experimental procedure involves preparing nanoscale and microscale fillers, including 5 wt. % Aerosil R972 and 90 wt. % hydrophobized calcium carbonate (CaCO_3), along with 5 wt. % styrene-butyl methacrylate copolymer (AC)

[1]. Subsequently, the hydrophobized fillers are applied onto mirror-polished aluminum plates using a polymer filler solution. After drying the coated panels, they are compared with reference samples, followed by conducting surface characterization analysis to evaluate the efficacy of surface modification for tailored surface properties. Following coating application and drying, the experimental procedure involves testing the temporal evolution of surface contact angle upon immersion in water and conducting electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curve measurements using an electrochemical workstation BP-300 (Biologic, France) to assess the surface properties of the samples [2, 3].

It can be hypothesized that the introduction of water may induce a reduction in the interfacial adhesion between the polymer matrix and filler particles, potentially leading to localized accumulation of water at the polymer-particle interface. Consequently, a decrease in the contact angle on the coating surface is anticipated (Table 1).

Table 1 – Surface characterization of the water resistance, corrosive resistance (water contact angles, deg.)

C(water)	Duration of immersion in water, hours			
	0	24	48	72
	146°	135°	134°	134°
C(corrosive)	Duration of immersion in 3,0 wt. % NaCl solution, hours			
	146°	134°	134°	133°

Figure 1 shows the surface potential of the coating after 72 hours of immersion in a corrosive environment. Potential increased while the current density decreased. This phenomenon suggests that although the outermost layer of the coating may have corroded during the exposure, the underlying layers continued to provide corrosion protection, resulting in an overall increase in potential. This observation implies the exceptional corrosion resistance capability of the coating, as it effectively retards corrosion progression and preserves the integrity of the substrate.

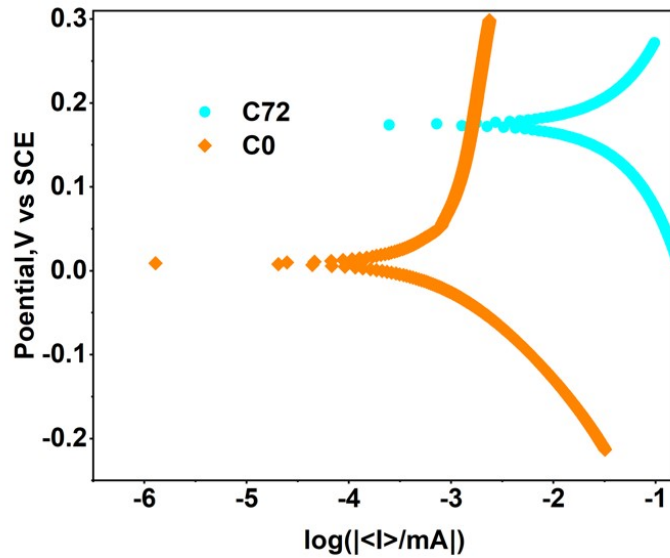


Fig. 1. Polarization curves of different electrodes, where: Sample (C0) and Sample (C72) after immersing in a corrosive environment for 72 hours

Fig. 2 shows the results of the AC impedance spectra of the samples, the AC (alternating current) impedance spectra of samples C0 and C72 exhibit a remarkable close overlap, indicating the robust corrosion resistance of the coating. This suggests that significant corrosion-induced changes in the impedance spectra, which would have indicated substantial surface degradation, are not observed.

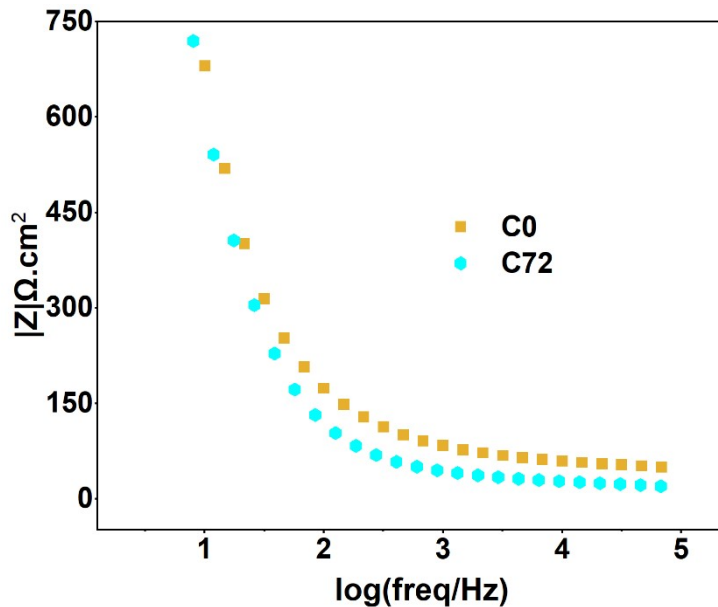


Fig. 2. Bode plots of the EIS results for different specimens, where: where: Sample (C0) and Sample (C72) after immersing in a corrosive environment for 72 hours

CONCLUSIONS

The researchers investigated the resilience of micro- and nano-textured coatings under challenging conditions, including corrosive environments and water immersion. These coatings are fabricated utilizing modified CaCO₃ microparticles and colloidal silica nanoparticles. The composite coating, as suggested by this study, exhibits notably stable water resistance, and demonstrates robust corrosion resistance when exposed to corrosive environments. Such promising attributes position the coating favorably for various practical applications.

References:

1. Myronyuk, O., Baklan, D., Rodin, A. M., Vanagas, E., Zuo, Y. (2023). Owens–Wendt characterization of Femtosecond-Laser-Textured hydrophobic aluminum surfaces. *Coatings*, 13(6), 1104. <https://doi.org/10.3390/coatings13061104>
2. Chen, W., Shi, H., Liu, W., Zhao, A., Pan, G., Huang, A., Yu, Y., Ma, L. (2023). Study on the preparation and corrosion resistance properties of superhydrophobic coatings on galvanized steel. *Metals*, 13(2), 260. <https://doi.org/10.3390/met13020260>
3. Kavunga, S., Luckeneder, G., Schachinger, E. D., Faderl, J., Faflek, G. (2022). In situ characterization of galvanized low-alloyed steels with high-temperature cyclic voltammetry during annealing. *Electrochimica Acta*, 424, 140653. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140653>

УДК: 678

DOI: 10.20535/iwccmm2024302631

ОДЕРЖАННЯ ТЕКСТУРОВАНИХ ПОВЕРХОНЬ ГУМИ НА ОСНОВІ ЕПДМ КАУЧУКІВ З ВИКОРИСТАННЯ МЕТАЛЕВИХ ШАБЛОНІВ**Володимир СТРАШЕНКО**

Аспірант

КПІ ім. Ігоря Сікорського

strashenkowork17@gmail.com**Олексій МИРОНЮК**

К.т.н., доц. каф. ХТКМ

КПІ ім. Ігоря Сікорського

o.myronyuk@kpi.ua

Анотація: Предметом дослідження є синтетично створенні текстуровані поверхні із металу та гуми. В якості об'єкта дослідження виступає водовідштовхувальні властивості зразків які були виготовлені темплатним методом. Дослідження властивості відбувалося за допомогою визначення кута змочування текстурованих поверхонь, який досліджувався за допомогою оптичної мікроскопії. В якості основного матеріалу обрано етилен-пропіленовий каучук. При цьому в якості шаблону використовувався металевий шаблон. Також використовуючи цей метод встановлено його поверхню при використанні темплатаного методу виготовлення зразків. Описано поверхні які утворилися та кількісно встановлено зміну кута змочування при текстуровані поверхні. Описано один із можливих способів які можна використовувати при масштабуванні виготовленні текстурованих поверхонь. Додатково вказано позитивні та негативні сторони даного процесу.

Ключові слова: Текстуровані поверхні, водовідштовхувальні поверхні, темплатний метод, кут змочування, мікротекстура.

Abstract: The research focuses on synthetically created textured surfaces made of metal and rubber. The investigation centers on the water-repellent properties of samples manufactured using the templating method. Property analysis was conducted by determining the contact angle of wetting on textured surfaces, examined through optical microscopy. Ethylene-propylene rubber was chosen as the primary material, while a metal template was used. Using this method, the surface was characterized when samples were produced via templating. The surfaces formed are described, and the change in contact angle on textured surfaces is quantitatively assessed. One potential method for scaling up the production of textured surfaces is described, along with the positive and negative aspects of this process.

Keywords: Textured surfaces, water-repellent surfaces, templating method, contact angle, microtexture.

Текстурування поверхонь надає їм особливих властивостей. Насамперед такий метод використовують для покращення властивостей пов'язаних із контактом рідинами [1]. В основі підвищеного водовідштовхування лежить ефект притаманний поверхні листів деяких рослин, а зокрема пелюсткам квітів

[2]. Така природня структура покращує водо- та олеофобні властивості поверхонь, або навпаки гідрофільні властивості. Останнє відбувається у випадку коли використовуються матеріали здатні до полярних вандерваальсівських та водневих взаємодій. Очевидно, що найбільш виражені ефекти можна отримати, використовуючи матеріали, в яких поверхнева енергія полярна, а водневі компоненти значні. До матеріалів із водовідштовхувальними властивостям належать насамперед полімери, тобто поліолефіни, фтореластомери та органосилоксанові каучуки [3].

Покращені властивості водовідштовхування та розчинів на її основі є корисною властивістю, оскільки вона може значно зменшити ступінь взаємодії між рідиною та матеріалом. Вплив цього ефекту на такі процеси, як транспортування рідини в трубах [5], антиобледеніння завдяки зменшенню налипання льоду [6], більш контрольовані процеси конденсації та кипіння, певною мірою антикорозійні властивості [7] та менше утримання бруду [8].

Однією з основних проблем, які стримують практичне використання таких поверхонь є низька масштабованість їх виробництва [2], що пояснюється інструментальною складністю одержання. Темплатний метод, що використовує шаблон для передачі оберненої текстури полімерам є одним з кандидатів для вирішення згаданої проблеми масштабування. Виготовлення готових виробів із гуми зачасту використовує вище описаний метод. В якості шаблону використовують металевий відбиток виробу. Процес вулканізації гумової суміші включає в себе декілька стадій, які відбуваються при дії двох факторів на неї, а саме температури та тиску. Перша стадія відбувається на початку дії на гумову суміш температури та додаткового тиску і характеризується проміжком часу, який для кожної вулканізуючої групи різни та залежить від температури, вулканізуючої групи та типу каучуку, за який зменшується в'язкість що збільшує пластичність сировини та надає можливість гумовій суміші заповнювати форму виробу. Друга – сам процес вулканізації який полягає в зшивання макромолекул каучуків за допомогою сірки із подальшим отвердженням виробу. Сам темплатний метод може бути оформлений як

створення текстури за рахунок притискання металевого шаблону до розігрітого до температури, необхідної для переходу у в'язко-текучій стан полімеру у формі плівки з наступним охолодженням і фіксацією текстури охолодженням [9]. Інший варіант цього методу включає нанесення розчину полімеру на поверхню шаблону з наступним видаленням розчинника і стабілізацію плівки [10].

Метою цього дослідження було порівняти однорідність і водовідштовхувальні властивості текстур, отриманих різними методами з використанням металевої майстер-форми;

Матеріали і методи

Шаблони для темплатного методу були створені шляхом лазерної обробки поверхні алюмінію 7500. Шаблони були створені з використанням з середньою потужністю 6 Вт, довжиною хвилі 1030 нм, частотою повторення 60 кГц і тривалістю імпульсу близько 360 фс. Структури формувалися зі швидкістю 60 мм/с [11].

Відбиток на етилен-пропіленовому каучуку виготовлявся в декілька етапів [12]. Першим кроком є виготовлено шаблон для відливки. Він виготовляється методом лиття під тиском силіконових гум. В якості основи було взято матеріал FSH-360 в основі якого знаходиться фторсиліконовий каучук із твердістю 60 по Шору А. В якості каталізатору було використано дихлорбензойний компаунд. Сам процес виготовлення шаблону полягав у наданні форми необхідних параметрів. Виготовлення шаблону полягає в процесі при якому твердий силікон розігріваються та під дією тиску заливається до ємності в якій знаходиться металевий шаблон. Отвердження та виготовлення відбувалося при температурі 170 °С протягом 15 хвилин. Основним матеріалом для виготовлення текстурованих поверхонь було обрано етилен-пропіленовий каучук марки KEP 570 виробництва Kumho Polichem вміст мономера етилена в якому складає 70 % від загальної маси. Також в склад гумової суміші входять компоненти, головне задання яких активувати процес вулканізації. Deovulc BG 187 комплексний прискорювач який виготовляє компанія D.O.G.

Chemie. Решта матеріалів виробництва Granchem. Суміш створювалася за рецептурою, яка наведена в Табл. 1.

Таблиця 1 – Рецептура етилен-пропіленової гуми

№	Назва компоненту	Масова частка.
1	Етилен-пропіленовий каучук КЕР 570	100.00
2	Стеаринова кислота	1.00
3	Сірка	1.5
4	Бутил цимат	1.20
5	Deovulc BG 187	6.00
6	Оксид цинку	5.00

Після виготовлення сирії гумової суміші її розчиняли в ксилолі при температурі 90 °С із постійним перемішуванням розчину для пришвидшення процесу розчинення. Наносили розчин на поверхню шаблону за допомогою скляної палички, до повного заповнення зразку. Видалення розчинника відбувалося при кімнатній температурі протягом 8 годин. Сам процес необхідно повторити декілька разів для формування зразків товщиною 0,5–0,7 мм. Подальша вулканізація проводилася в сушильній шафі при температурі 160 °С в протягом 10 хвилин.

Структуру зразків вивчали методом оптичної мікроскопії за допомогою мікроскопа Konus Academy, оснащеного камерою Delta Optical HD5 в трансмісійному режимі. Для отримання зображень профілів текстурованих елементів виготовляли зрізи матеріалу, фіксували їх в еластичному тримачі та видаляли артефакти зображення, використовуючи режим білого фільтра програмного забезпечення ScoreTek Photo для отримання профілограми.

Кут змочування матеріалу водою вимірювали методом сидячої краплі на мікроскопі ДІП-10 М, оснащеному гоніометричною приставкою, з точністю $\pm 3^\circ$.

Результати дослідження.

У результаті дослідження були отримані зразки, структура яких наведена на фотографіях оптичної мікроскопії (Рис. 1.)

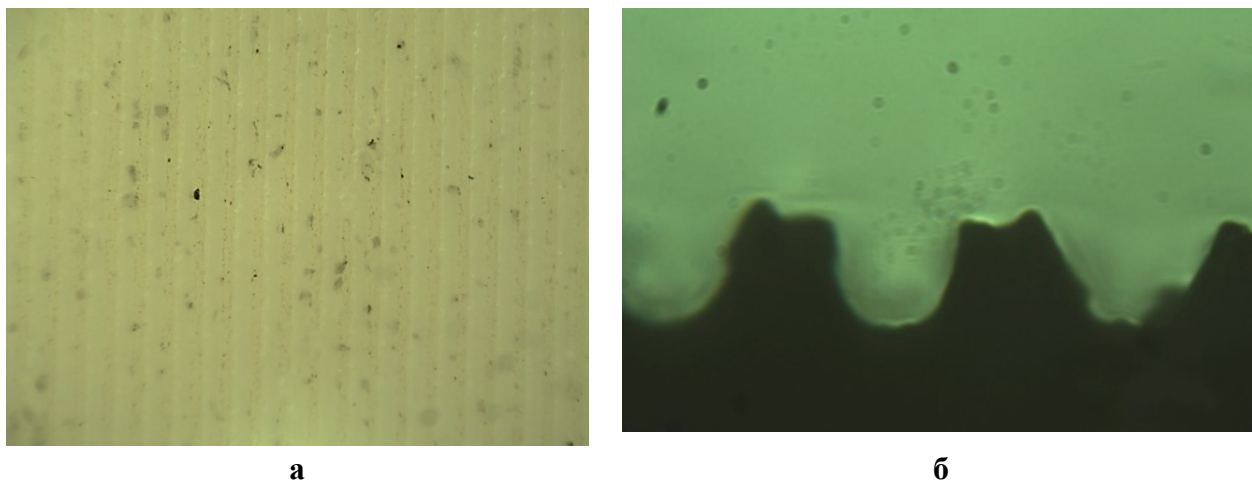


Рис. 1. Оптична мікроскопія текстур на поверхні етилен-пропіленового каучуку зі збільшенням $\times 120$ (а) та профілограма текстури етилен-пропіленового каучуку ($\times 600$) (б)

На знімках можемо бачити періодичність та регулярність структури. Період текстури складає 60 мкм, ширина виступів і западин - по 15 мкм, висота виступів складає 20 мкм.

Додатково було визначені водовідштовхувальні властивості поверхонь за допомогою значень кута змочування водою (Табл. 2). Показано що при текстуровані поверхонь величина кута змочування збільшується, що може бути пояснено досягненням стану Венцеля або Касі [13].

Таблиця 2 – Порівняння шорсткості поверхонь

Матеріал	Кут змочування плоскої поверхні, град.	Кут змочування текстури, град.	Шорсткість за Венцелем	Шорсткість геометрична
етилен-пропіленовий каучук	88	126	1,43	1,47

Розраховане значення шорсткості, яке визначається за співвідношенням кута змочування поверхні із та без текстуровання, співпадає з геометричними для обраної сировини.

Даний метод можна використовувати при масштабуванні текстурованих поверхонь, що обумовлено покращеними значенням кута змочування. Проте необхідно створити умови при яких поверхня етилен-пропіленового каучуку не буде деформовано зовнішніми чинниками, що впливають на готовий вибір. Це можна досягти використовуючи один із методів темплатного формування, який полягає в створенні поверхні за допомогою нагрітої майстер-форми із металу.

ВИСНОВКИ

Практично реалізовано техніку темплатного одержання відбитків текстурованих матеріалів поверхні металевого шаблону. Отримано зразок який має схожу структуру із металевим шаблоном проте з деякими дефектами. Вони викликані недостатнім видаленням розчинника із каучуку, що призвело до спотворення поверхні. Дану проблему можна вирішити збільшивши час видалення розчинника при висушуванні.

Список літератури:

1. Agarwal, H., Nyffeler, K. E., Blackwell, H. E., & Lynn, D. M. (2021). Fabrication of slippery Liquid-Infused coatings in flexible Narrow-Bore tubing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(46), 55621–55632.
2. Bazyar, H., Xu, L., De Vries, H. J., Porada, S., & Lammertink, R. G. (2021). Application of liquid-infused membranes to mitigate biofouling. *Environmental Science*, 7(1), 68–77.
3. Bhagat, S. D., & Gupta, M. C. (2015). Superhydrophobic microtextured polycarbonate surfaces. *Surface & Coatings Technology*, 270, 117–122.
4. Bohn, H. F., & Federle, W. (2004). Insect aquaplaning: Nepenthes pitcher plants capture prey with the peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(39), 14138–14143. <https://doi.org/10.1073/pnas.0405885101>
5. Myronyuk, O., Baklan, D., Rodin, A. M., Vanagas, E., & Zuo, Y. (2023). Owens–Wendt characterization of Femtosecond-Laser-Textured hydrophobic aluminum surfaces. *Coatings*, 13(6), 1104.

6. Pornea, A. M., Puguang, J. M. C., Deonikar, V. G., & Kim, H. (2020). Fabrication of multifunctional wax infused porous PVDF film with switchable temperature response surface and anti corrosion property. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry/Journal of Industrial and Engineering Chemistry - Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry*, 82, 211–219.
7. Sojoudi, H., Wang, M., Boscher, N. D., McKinley, G. H., & Gleason, K. K. (2016). Durable and scalable icephobic surfaces: similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces. *Soft Matter*, 12(7), 1938–1963.
8. Wenzel, R. N. (1936). RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8), 988–994.
9. Wong, T. S., Kang, S. H., Tang, S., Smythe, E. J., Hatton, B. D., Grinthal, A., & Aizenberg, J. (2011). Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature (London)*, 477(7365), 443–447.
10. Yeong, Y. H., Wang, C., Wynne, K. J., & Gupta, M. C. (2016). Oil-Infused Superhydrophobic Silicone Material for Low Ice Adhesion with Long-Term Infusion Stability. *ACS Applied Materials & Interfaces (Print)*, 8(46), 32050–32059.
11. Yu, M., Liu, M., Hou, Y., Fu, S., Zhang, L., Li, M., & Wang, D. (2019). Facile fabrication of biomimetic slippery lubricant-infused transparent and multifunctional omniphobic surfaces. *Journal of Materials Science*, 55(10), 4225–4237.
12. Zhu, G. H., Cho, S., Huan, Z., Zhao, M., & Zacharia, N. S. (2018). Slippery Liquid-Infused porous surfaces (SLIPS) using Layer-by-Layer polyelectrolyte assembly in organic solvent. *Langmuir*, 34(16), 4722–4731.
13. Prudatko A.V., Myronyuk O.V. Sviderskiy V.A. (2015). Analysis of approaches to mathematical description of the characteristics of materials with high hydrophobicity. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5(5(77)), 30

УДК: 678.5

DOI: 10.20535/iwccmm2024302586

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РОЗМІРУ ЧАСТИНОК, ПОКАЗНИКА ЗАЛОМЛЕННЯ, ОБ'ЄМНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПІГМЕНТУ ТА НАПОВНЮВАЧА НА ПОКРИВНІСТЬ ВОДОДИСПЕРСНИХ ФАРБ

Олексій МИРОНЮК,

К.т.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

o.myronyuk@kpi.ua**Василь СОЛДАТЕНКОВ,**

Студент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

soldatenkov.vasyil@i11.kpi.ua

Анотація: Робота присвячена встановленню шляхів покращення покривної здатності воднодисперсійних лакофарбових матеріалів за рахунок варіювання розміру частинок наповнювачів та пігментів, їх показника заломлення та об'ємного вмісту в покритті. Показано, що зменшення розміру частинок, збільшення їх показника заломлення призводить до збільшення покривної здатності латексної фарби. Виявлено, що незалежно від природи наповнювача (пігменту), збільшення об'ємної концентрації пігменту вододисперсної фарби підвищує її перекривну здатність. В результаті обрахунків знайдено залежності зростання перекривної здатності фарби від її об'ємної концентрації пігменту, при чому для пігменту діоксиду титану рутильної модифікації це зростання виражається у логарифмічній формі, а для карбоната кальцію у експоненційній. Результати роботи ілюструють вплив вказаних вище факторів і можуть бути корисними при розробці рецептур нових лакофарбових композицій на водній основі.

Ключові слова: латексна фарба, наповнювач, пігмент, карбонат кальцію, діоксид титану, ОКП, показник заломлення.

Abstract: The study is devoted to the establishment of ways to improve the coating ability of waterborne paints and varnishes by varying the particle size of fillers and pigments, their refractive index and volume content in the coating. It has been shown that a decrease in the particle size and an increase in their refractive index leads to an increase in the coating ability of latex paint. It was found that, regardless of the nature of the filler (pigment), an increase in the volume concentration of the pigment of waterborne paint increases its covering ability. As a result of the calculations, the dependence of the increase in the paint hiding power on its volume concentration of pigment was found, with this increase being expressed in a logarithmic form for the titanium dioxide pigment of rutile modification and in an exponential form for calcium carbonate. The results illustrate the influence of the above factors and may be useful in the development of formulations for new water-based paint and varnish compositions.

Key words: latex paint, filler, pigment, calcium carbonate, titanium dioxide, volume concentration of pigment, refractive index.

Відомо, що перекривна здатність є одним із найважливіших декоративно – експлуатаційних параметрів. Перекривна здатність (%) – виражає здатність матеріалу перекривати колір підложки, і, згідно стандарту [1] являє собою відношення контрастності Y_b (показник світлості L на чорних квадратах) до Y_w (показник світлості L на білих квадратах).

Об'ємна концентрація пігменту (ОКП, об. %) – об'ємне відношення пігменту або наповнювача до загального об'єму кінцевого покриття [2]. Ця величина є одним із визначальних характеристик полімерних композиційних матеріалів, що дає змогу спрогнозувати цілу низку фізико-механічних властивостей фарби.

Для оптимізації процесу розробки латексних фарб вкрай необхідно розуміння ролі наповнювача і пігменту у матеріалі, а також залежність фізико механічних властивостей отриманих композицій від ОКП.

Основною відмінністю між пігментом і наповнювачем є показник заломлення світла n . Показник заломлення світла n є відношенням швидкості світла у вакуумі до швидкості світла у середовищі. Іншими словами, чим більше значення показника заломлення, тим більше промінь світла заломлюється у середовищі, відбиваючи назад колір самого пігмента або наповнювача, замість кольору підложки.

Відомо, що для найпоширеного наповнювача – карбонату кальцію – показник заломлення n складає 1,59; для діоксиду титану (рутильної модифікації) показник заломлення n складає 2,76 [3].

На рис. 1 схематично зображений шлях променя світлу, що проходить крізь одиницю наповнювача (пігменту), сформовану плівку фарби.

Чим більший показник заломлення n частинки тим під більшим кутом промінь світла відбивається від фази розподілу частинка/середовище, що змушує потік світла рухатися не по прямій лінії, відбиваючися від підложки і повертаючись до джерела світла, а по ламаній, багаточисленно відбиваючися і заломлюючись крізь частинки поділу фаз на поверхні пігменту (наповнювача);

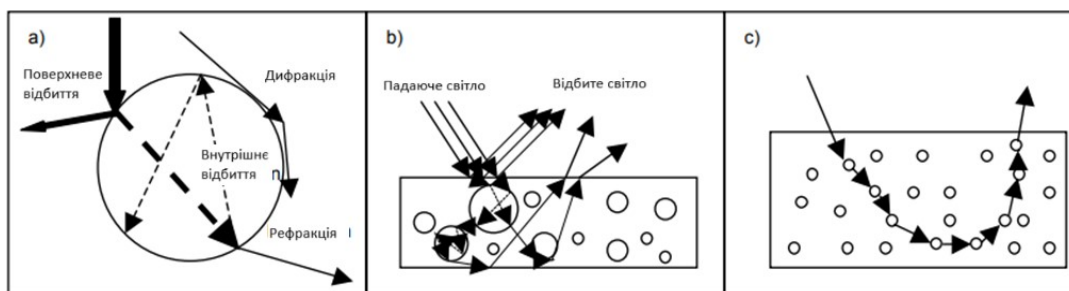


Рис. 1. Схематичне зображення шляху світла крізь а) частинку пігменту (наповнювача), б) декілька одиниць пігменту (наповнювача), і с) послідовне відбиття променя світла крізь низку частинок пігменту (наповнювача) [3]

таким чином, як було зазначено вище, потік світла може не досягти підложки, а повернутися до напрямку джерела, передаючи тільки колір самого пігменту (наповнювача).

Розмір частинок теж сильно впливає на кількість заломлень світла, адже на одиницю маси частинок малого розміру буде більше ніж великого, а отже і кількість відбивань і заломлень зросте, що призведе до збільшення покривної здатності.

Збільшення кількості частинок на одиницю об'єму покриття збільшить і кількість відбивань і заломлень променя світла, що призведе до підвищення перекривної здатності фарби.

Комбінуючи ці параметри можна відстежити одразу і вплив розміру частинок і вплив показника заломлення на перекривну здатність вододисперсної фарби. Використовуючі отримані параметри на практиці, можна зрозуміти принцип зміни перекривної здатності залежно від ОКП, розміру частинок, їх типу, і спростити процес розробки полімерних композиційних матеріалів.

Метою роботи є дослідження залежності перекривної здатності вододисперсної фарби від ОКП і типу пігмента (наповнювача) та розміру його частинок.

Об'єктом дослідження є вододисперсна фарба на стирол-акриловому зв'язуючому, кальцій карбонатному наповнювачу і пігменту діоксиду титану рутильної модифікації.

Для дослідження були сформовані рецептури фарби зі однаковою кількістю розчинника (води), та характеристиками, вказаними в таблиці 1:

Таблиця 1 – Характеристика досліджуваних фарб

	ОКП 1	ОКП 2	ОКП 3
Карбонат кальцію	40 %	60 %	80 %
Діоксид титану	4 %	8 %	12 %

В якості наповнювача використовувався карбонат кальцію торгової марки NEOCARB натурального походження (Турція) і середнім розміром частинок 2 і 5 мкм (спосіб виготовлення – помол на бісерному млині).

В якості пігменту використовувався діоксид титану рутильної модифікації (спосіб виготовлення – сульфатний процес осадження) виробника SumTitan (м. Суми) R-2041 із середнім розміром частинок 0,4 мкм.

В якості плівкоутворювача використовувався стирол-акриловий соплімер торгової марки Revacryl. Рецептuru фарб вказана у табл. 2.

Таблиця 2 – Рецептuru фарби

Компонент	Вміст (у мас. частинах)
Вода	н/в
Піногасник	0,1 %
pH-стабілізатор	0,05 %
Диспергуючий агент	0,1-0,3 %
Консервант	0,1 %
SumTitan R-2041 / NEOCARB 2	н/в
Карбоксиметилцелюлоза	0,1-0,5 %
Коалесцент	0,1-0,5 %
Стирол-акрилова дисперсія Revacryl 910	н/в

н/в – величина вар'юється в залежності від ОКП і виду наповнювача/пігменту

Отримані композиції тестувалися на перекривну здатність за стандартом [1], на контрастну підложку аплікатором наносився шар фарби у 300 мкм.

Після висихання протягом доби, були проведені заміри перекривної здатності покриттів за допомогою спектрофотометру X-Rite (США) у режимі Opacity. Вимірювалося три значення, з яких визначалося середнє.

В результаті замірів були отримані величини перекривної здатності (у %) для кожного покриття (Табл. 3).

Таблиця 3 – Отримані результати

	ОКП 1	ОКП 2	ОКП 3
NEOCARB 2	19,96 %	54,61 %	94,00 %
NEOCARB 5	16,98 %	30,70 %	90,30 %
R-2041	91,75 %	95,66 %	98,40 %

За результатами були сформовані залежності перекривної здатності від ОКП покриття (Рис. 2, 3).

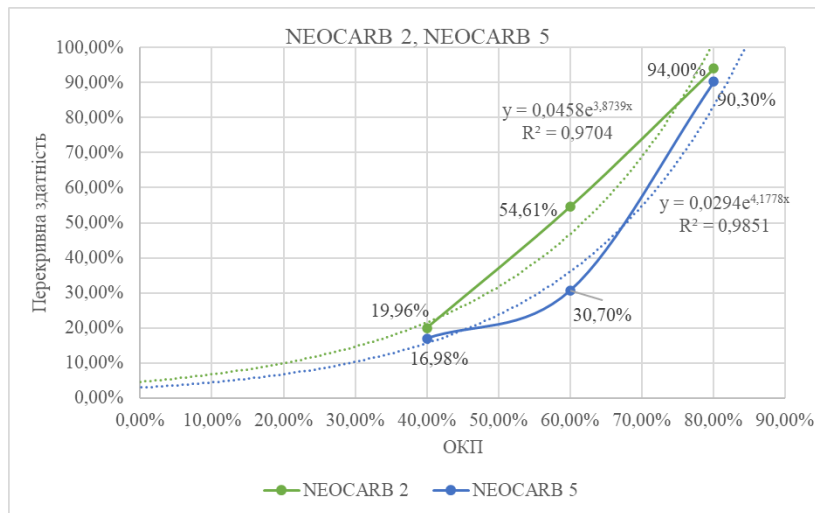


Рис. 2. Залежність величини покривної здатності від ОКП покриття для наповнювача карбоната кальція

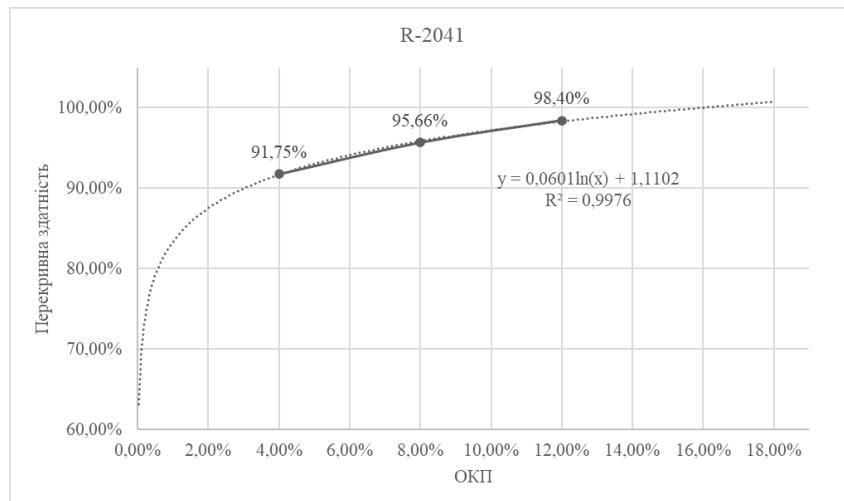


Рис. 3. Залежність величини покривної здатності від ОКП покриття для пігмента діоксида титану

В результаті апроксимації залежностей для карбоната кальцію простежується експоненціальна залежність – поступовий ріст покривної здатності зі збільшенням ОКП. Також видна різниця в покривній здатності від розміру частинок. Завдяки тому, що NEOCARB 2 має менший розмір частинок, то їх більша кількість на одиницю маси збільшує кількість заломлень і

відбиттів світла, що і призводить до більшої покривної здібності в порівнянні з NEOCARB 5, де, завдяки більшого розміру частинок, таких заломлень і відбиттів спостерігається менше.

Варто зазначити, що при великих значеннях, об'ємна концентрація полімеру може підвищитися до такої степені, що рівномірне змочування кожної частинки не стає можливим. Поріг рівномірного змочення наповнювача або пігмента полімером називається критичною об'ємною концентрація пігмента і виражається у відсотках. В результаті перевищення цього значення, спостерігається утворення багаточисленних мікропор, що складаються з наповнювача. Кожна така мікропора утворює нову межу фаз, а отже слугує додатковим джерелом заломлень і відбиттів для променя світла, що додатково збільшує покривну здатність покриття [4].

В результаті апроксимації залежності для діоксиду титану простежується логарифмічна залежність – а отже висока перекривна здатність при відносно невеликих значеннях ОКП, що досягається завдяки високому показнику заломлення і малих розмірів частинок.

ВИСНОВКИ

В результаті вивчення залежності ОКП, розміру частинок і показника заломлення на перекривну здатність виявлено:

1. Зменшення розміру частинок наповнювача однієї природи призводить до збільшенню покривної здатності
2. Збільшення показника заломлення пігменту (наповнювача) підвищує покривну здатність.
3. Збільшення ОКП фарби у всіх випадках тестувань збільшує покривну здатність фарби.

Список літератури:

1. International Organization for Standardization (2019). Paints and varnishes – Determination of hiding power – Part 3: Determination of hiding power of paints for masonry, concrete and interior use (ISO Standart No. 6504-3:2019).
2. Bodo, M., & Ulrich, P. (2011). Coatings Formulation: An International Textbook (2nd ed., pp. 61-65). Vincentz Network. ISBN: 978-3-86630-891-6. Retrieved from <https://download.e-bookshelf.de/download/0000/8392/20/L-G-0000839220-0002900303.pdf>
3. Kimberly, L. (2007). Enhanced Performance And Functionality Of Titanium Dioxide Papermaking Pigments With Controlled Morphology And Surface Coating. [Doctoral dissertation, Georgia Institute of Technology]. Retrieved from <https://repository.gatech.edu/server/api/core/bitstreams/f72ea620-64e9-4504-9d37-c9256e69d8a7>
4. Rodriguez, M. T. R., Gracenea, J., Saura, J. J., & Suay, J. (2004). The influence of the critical pigment volume concentration (CPVC) on the properties of an epoxy coating Part II. Anticorrosion and economic properties. *Progress in Organic Coatings*, 50(1), 68-74. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.10.014>

СЕКЦІЯ 2

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ, НЕМЕТАЛЕВИХ І СИЛКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК: 624.012

DOI: 10.20535/iwccmm2024303101

КАРБОНІЗАЦІЯ БЕТОНУ: ПРИЧИНИ, НАСЛІДКИ, ДІАГНОСТИКА

Дарина ЗІУЗЬ,

Студентка,

КПІ ім. Ігоря Сікорського

ziuz.daryna@lil.kpi.ua

Дмитро МОНЖЕРАН,

Аспірант,

КПІ ім. Ігоря Сікорського

info@rbst.pro

Олексій СІКОРСЬКИЙ

К.т.н., ст. викл.,

КПІ ім. Ігоря Сікорського

o.sikorsky@kpi.ua

Анотація: Карбонізація бетону – це поступовий і необоротний процес, який відбувається між вуглеклим газом із повітря з водою, яка міститься у порах бетону. В процесі отримання залізобетону відбувається реакція гідратації цементу внаслідок якої утворюється гідроксид кальцію, за рахунок якого водневий показник показує рН близький до 12,5 а це доволі лужне середовище. В такому середовищі процеси корозії арматури пасивуються. Процес карбонізації плавно мігрує до арматури із границі поділу фаз бетон-повітря. Водневий показник карбонізованого бетону зменшується до дев'яти, що порушує інертність сталі і запускає процеси іржавіння. Сталева арматура при іржавленні збільшується в об'ємі, що з часом призводить до руйнування поверхневого шару бетону через надмірні внутрішні напруги. Дана робота присвячена дослідженню причин виникнення карбонізації бетону, наслідкам цього процесу та діагностиці даного явища. В тезах також висвітлена актуальність проблеми забезпечення довговічності залізобетонних конструкцій.

Ключові слова: вологість, діагностика, карбонізація, корозія, арматура, фенолфталеїн

Abstract: Carbonation of concrete is a gradual and irreversible process that occurs between carbon dioxide from the air and water contained in the pores of concrete. In the process of obtaining reinforced concrete, a cement hydration reaction takes place, as a result of which calcium hydroxide is formed, due to which the hydrogen indicator shows a pH close to 12.5, which is a rather alkaline environment. In such an environment, the processes of corrosion of reinforcement are passivated. The carbonization process smoothly migrates to the reinforcement from the concrete-air phase separation boundary. The hydrogen index of carbonized concrete decreases to nine, which disrupts the inertness of steel and triggers rusting processes. Steel reinforcement when rusting increases in volume, which eventually leads to the destruction of the surface layer of concrete due to excessive internal stresses. This work is devoted to the study of the causes of carbonation of concrete, the consequences of this process, and the diagnosis of this phenomenon. The theses also highlight the relevance of the problem of ensuring the durability of reinforced concrete structures.

Key words: carbonation, corrosion, diagnostics, fittings, moisture, phenolphthalein

Проблема забезпечення довговічності залізобетонних конструкцій є дуже актуальною. Приблизно 75 % будівельних конструкцій, які експлуатуються у різних країнах постійно піддаються руйнівному впливу агресивних середовищ [1]. У підземному будівництві ця цифра може збільшитись до 80–90 %. На ремонт і відновлення ушкоджених конструкцій у промислово розвинених країнах витрачається до 40 % капіталовкладень, в свою чергу для нового будівництва використовується менше 60 %. Особливо великі витрати на ремонт та відновлення відзначені у мостобудуванні.

Наприклад, в США у 1990-х роках на ремонт та відновлення мостів витрачалось понад 20 млрд. доларів, потім ці витрати щорічно зростали на 0,5 млрд. У Великобританії щорічні витрати на ремонт мостів становлять понад 1 млрд. доларів.

На промислових підприємствах, особливо на підприємствах хімічної промисловості, можливі значні пошкодження конструкцій, пов'язані з агресивною дією розчинів солей, кислот тощо.

Великий вплив на корозійний стан залізо бетонних конструкцій має довкілля: водоповітряне середовище, ґрунтові води та агресивні речовини, що містяться в них [1–4].

Найважливішим фактором, що знижує термін служби залізобетонних конструкцій, є корозія сталеві арматури, яка призводить до зменшення її поперечного перерізу, зниження зчеплення з бетоном, зміни міцності властивостей сталі та залізобетонних конструкцій в цілому. Серед різних факторів [5, 6] на корозію арматури може значною мірою впливати дія хлоридів і карбонізація бетону. Пасивну дію по відношенню до сталеві арматури зазвичай забезпечує висока лужність порової рідини в бетоні, граничне значення водневого показника якої становить 11,8. При його зниженні пасивуючий шар на поверхні арматури виявляється нестабільним і сталь у бетоні внаслідок так званої депасивації починає активно кородувати на фоні розвитку відповідного електрохімічного процесу. При цьому дія хлоридів та карбонізація захисного шару бетону можуть посилювати корозійний процес та

призводити до розвитку точкової або протяжної по довжині арматурного стрижня корозії сталі. Найбільш інтенсивно цей процес проходить в областях тріщин у бетоні, що перетинають арматурні стрижні.

Агресивний вплив двоокису вуглецю CO_2 , залежно від умов навколишнього середовища може проявлятися подвійно. У конструкціях, що зазнають атмосферного впливу, вуглекислота викликає формування карбонату кальцію. У гідравлічних спорудах спостерігається таке явище, як вилуговування. До нього схильні в'язучі матеріали. Утворення карбонату кальцію відбувається внаслідок проникнення в бетон двоокису вуглецю. Цей процес полягає в трансформації вапна з утворенням карбонату кальцію. Процес протікає у присутності води та двоокису вуглецю. Його концентрація залежить від навколишніх умов: наприклад, від рівня промислового забруднення в районі експлуатації бетонної конструкції. У якісному бетоні рівень рН перевищує 13, у цих умовах на стрижнях арматури виникає пасивуюча плівка оксиду заліза, що ізолює їх від кисню та вологи. Якщо споруді під впливом вуглекислоти спостерігається утворення карбонатів, рівень рН у бетоні знижується до 9, тобто лужність середовища навколо стрижнів арматури знижується. Коли рівень рН менше 11, пасивуюча плівка нейтралізується, і сталева арматура піддається агресивному впливу кисню і вологи, що знаходяться в атмосфері. У подібних умовах починається корозія арматурних стрижнів, а обсяг новоутворень може зростати до 6 разів. Бетон, що оточує арматурні стрижні, відшаровується і може повністю відвалитися. Як тільки почнеться руйнування бетону, руйнування арматурних стрижнів інтенсифікується, оскільки з'являються нові шляхи доступу для кисню та вологи. Вуглекислота проникає всередину бетону, причому швидкість її проникнення значною мірою залежить від вологості: вона особливо інтенсивна, коли двоокис вуглецю знаходиться в газоподібному стані, тобто в порах, заповнених повітрям. У місцях сильного скупчення вологи вона значно нижча.

Таким чином, у порах, повністю заповнених водою швидкість проникнення може бути близько нуля.

Однак не слід забувати, що для утворення карбонатів під дією вуглекислоти волога абсолютно необхідна. На Рис. 1 зображено графік залежності швидкості проникнення двоокису вуглецю від рівня відносної вологості бетону.

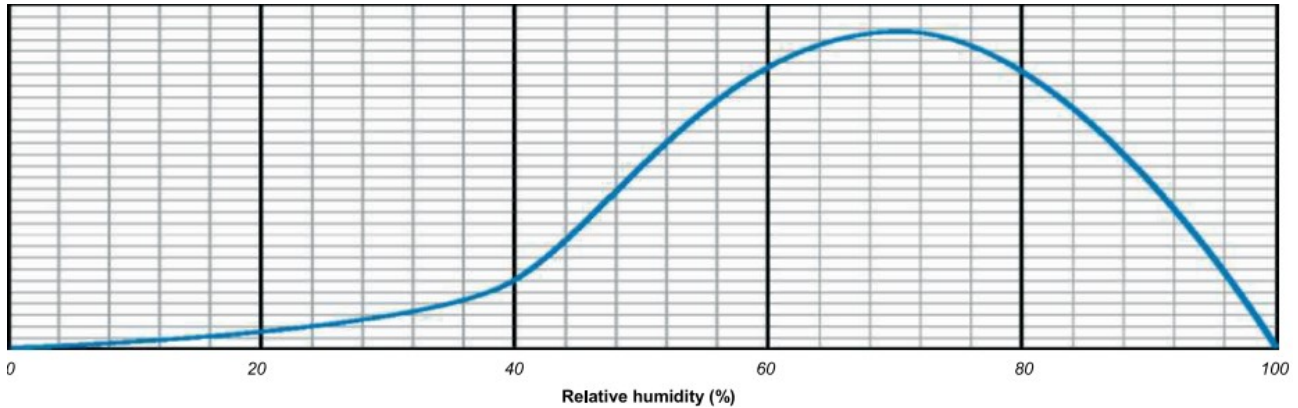


Рис. 1. Графік швидкості карбонізації в залежності від відносної вологості у відсотках

Найбільш небезпечний рівень вологості між 50–80%. За цим діапазоном, тобто, в умовах повної сухості, і повного вологонасичення, швидкість знижується до нуля (див. рис. 1).

Тепер можна з повною на те підставою стверджувати, що з перерахованих вище причин карбонізація завдає бетонним спорудам виняткової шкоди. Однак це не може стати визначальним фактором для будівництва із неармованого бетону.

Діагностика руйнування при карбонізації: щоб переконатися, що руйнування спричинене утворенням карбонатів, застосовується методика, що ґрунтується на зміні кольору бетону після обробки його поверхні 1-відсотковим водним розчином фенолфталеїну в етиловому спирті (стандарт UNI EN 13295:2005). Коли розчин контактує з не карбонізованим бетоном, він червоніє. Якщо бетон карбонізований, розчин свій колір не змінює.

Ця методика також дозволяє перевіряти глибину карбонізації бетону під впливом вуглекислоти. Приклад показаний на Рис. 2, де глибина утворення карбонатів становить приблизно 3 см.

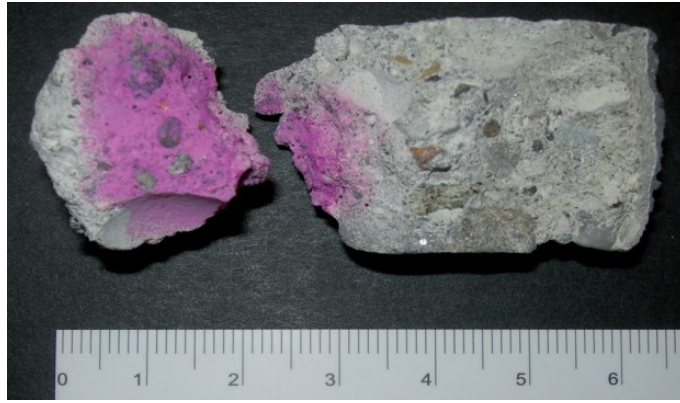


Рис. 2. Кольоровий тест за допомогою фенолфталеїну

Глибина утворення карбонатів в армованому бетоні вказує на ступінь руйнування. Щоб усунути дефекти, необхідно видалити просочений двоокисом вуглецю бетон, що оточує арматурні стрижні [7].

ВИСНОВКИ

В роботі перераховані основні причини, які призводять до карбонізації бетону, а саме: склад води, повітря, рівень вологості, мікротріщини на поверхні бетонної конструкції.

Наслідками карбонізації бетону є руйнування його поверхневого шару та корозія арматури через зниження значення водневого показника, що як наслідок призводить до ослаблення конструкції та виведення її із ладу.

Представлена методика діагностики глибини карбонізації бетону за допомогою нанесення водно-спиртового розчину фенолфталеїну.

Список літератури:

1. Klimenko Y. V. (2012) Resurs zaŭzobetonnikh konstruktsy [Resource of reinforced concrete constructions]. Visnik Odes'koi' derzhavnoi' akademn budrvnitstva ta arkhitekturi - Bulletin of the Odesa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Odesa, OSACEA, no. 47, part 2, pp. 111-117 (in Ukrainian)

2. Бетонні та залізобетонні конструкції. Основні положення. ДБН В.2.6-98: 2009. – [Діючий від 2011-07-01]. - Київ : Мінбуд України, 2011. - 73 с. – (Національні стандарти України)
3. Бетони. Правила контролю міцності. * ДСТУ Б В.2.7-224:2009. - [Діючий від 2010-09-01]. - Київ: Мінбуд України, 2009. - 26 с. - (Національні стандарти України).
4. Бетони. Правила контролю міцності механічними методами неруйнівного контролю. * ДСТУ Б В.2.7-220:2009. – [Діючий від 2010-09-01]. - Київ: Мінбуд України, 2010. - 34 с. – (Національні стандарти України)
5. Будівельні матеріали. Суміші бетонні. Технічні умови. ДСТУ Б В.2.7-96-2000 (ГОСТ 7473-94). – [Діючий від 2000-02-23]. – Київ : Державний комітет будівництва, архітектури та державної політики України, 2000. – 20 с. – (Національні стандарти України)
6. Вандаловська Л. А. Дослідження процесів корозії залізобетонних конструкцій прядильних цехів віскозних виробництв та розробка способів підвищення їх довговічності: автореферат дис. на здобуття вчений. степ. канд. техн. наук : 05.23.01 / Вандалівська Людмила Олексіївна. - Київ: НДІБК, 1971. – 22 с.
7. MAPEI SpA (2011) The deterioration of concrete, Booklet: lines-technical-document-the-deterioration-of-concrete-en.pdf

УДК: 69:661

DOI: 10.20535/iwccmm2024302733

ГІДРОФОБІЗУЮЧА ДОБАВКА НА ОСНОВІ ЖИРОВМІСНИХ ВІДХОДІВ

Володимир ТОКАРЧУК,
К.т.н., доцент
КПІ імені Ігоря Сікорського,
tokarchuk.volodya@ukr.net

Юрій КОВАЛЕНКО,
Доктор філософії (Ph.D), асистент,
КПІ ім. Ігоря Сікорського,
kovalenko.yurii@iit.kpi.ua

Анотація: В даній роботі представлено результати дослідження розробленої гідрофобізуючої добавки на основі жировмісних комунальних відходів, а саме - відпрацьованої рослинної олії. Досліджено вплив даної добавки на фізико-механічні властивості цементного тіста та цементного каменю. За отриманими результатами, встановлено, що добавку можна застосовувати в якості пластифікатора-водоредуктора для цементів та бетонів, що дозволяє зменшує їх гігроскопічність, при концентраціях до 0,2 мас. % включно. При застосуванні добавки в межах оптимальних концентрацій можна досягти зменшення водопотреби на 4–10 %, або збільшення рухливості розчинових сумішей на 49–67 %, пришвидшення тверднення в ранні терміни та збільшення 28-добової міцності на 11–23 %, а також зменшення гігроскопічності цементу на 8–30 %.

Ключові слова: жировмісні відходи, рослинна олія, гідрофобізуюча добавка, цемент, бетон

Abstract: In the current article, a results of the study of developed hydrophobizing additive based on fat-containing municipal waste, namely spent vegetable oil, was presented. The effect of this additive on the physical and mechanical properties of cement paste and cement stone was studied. Following the results, it has been established that the additive can be used as a plasticizer-water reducer for cements and concretes, which allows reducing their hygroscopicity, at concentrations up to 0.2 wt. % inclusive. When using the additive within optimal concentrations, it is possible to achieve a decrease in water consumption by 4–10%, or an increase in the mobility of mortar mixtures by 49–67%, acceleration of early hardening and an increase in 28-day strength by 11–23%, as well as a decrease in the hygroscopicity of cement by 8–30%.

Key words: fat-containing waste, vegetable oil, hydrophobic additive, cement, concrete

Однією з проблем сучасного життя є накопичення промислових та комунальних відходів, що призводить до забруднення навколишнього середовища. В Україні щорічно утворюється до 425–450 млн. тон таких відходів, а утилізується не більше 15 %. Таким чином, кількість відходів постійно зростає і, за різними оцінками, складає не менше 25 млрд тон.

Загалом, продукти алкохолізу жирової сировини знайшли застосування в якості біопалива, пластифікаторів полімерних та лакофарбових матеріалів, поверхнево-активних речовин, а також використовуються в харчовій, текстильній та косметичній промисловості [1].

Відомі технології переробки відпрацьованої рослинної олії громадського харчування в біодизель [2]. Але стримуючим фактором є те, що у таких відходах міститься значна кількість вільних жирних кислот, які не можна, при використанні традиційної технології з лужним каталізатором (гідроксиду калію), перевести в біодизельне паливо [3]. Тому, переробка відпрацьованої олії, на відміну від технічних олій, практично не проводиться.

Значна частина цих матеріалів може бути використана в різних галузях промисловості і, зокрема, в будівельній галузі.

Одним із способів утилізації комунальних відходів, а саме жировмісних, може бути переробка їх на багатофункціональні добавки для цементів та бетонів. Це дозволяє не тільки покращити екологічну ситуацію, але і знизити собівартість виробів та покращити їх властивості.

Метою даної роботи було отримання гідрофобізуючої добавки з продуктів переробки жировмісних комунальних відходів.

В КПІ імені Ігоря Сікорського запатентований спосіб виробництва компонентів палива з сировини рослинного походження [4]. За цією технологією було отримано добавку з використанням, в якості сировини, відпрацьованої рослинної олії.

Таким чином, розроблена добавка – це продукт взаємодії компонентів відпрацьованої соняшникової олії з діетаноламіном в присутності лужного каталізатора та алканолів. Основними реакціями, які протікали в процесі переробки соняшникової олії, були реакція переетерифікації тригліцеридів алканолами та реакція омилення тригліцеридів. Реакції проводилися при надлишку діетаноламіну та при кількості каталізатору – 0,5 мас. %.

В результаті переробки, у складі добавок присутні складні ефіри жирних кислот, насичені спирти, складні ефіри гліцерину та солі жирних кислот рослинних олій.

Досліджувався вплив добавки на властивості цементного тіста та міцність цементного каменю (табл. 1).

Таблиця 1 – Фізико-механічні властивості цементного тіста та цементного каменю з добавкою (В/Ц = 25 мас. %)

Концентрація, мас. %	Діаметр розливу міні-конусу, мм	Нормальна густина, %	Міцність на стиск, МПа у віці, діб		
			1	3	28
0,00	120	25,0	19,4	32,4	48,9
0,04	179	24,0	18,2	36,3	54,3
0,08	198	24,0	18,0	41,4	54,5
0,20	201	22,5	13,9	35,9	47,9
0,60	195	18,0	0,0	30,1	39,1
1,00	178	15,5	0,0	23,6	44,0

Міцність на 1 добу залежно від концентрації зменшується на 6–28 %, на 3 добу більша на 11–28 % і на 28 добу – на 0–11 %. Отже, при застосуванні добавки Д-148 в діапазоні концентрацій до 0,08 мас. % включно можна досягти збільшення рухливості розчинових сумішей на 65 % максимум при одночасному прискоренні тверднення та збільшення 28-добової міцності. При застосуванні 0,2 мас. % добавки можна досягається збільшення рухливості розчинової суміші на 68 %, що супроводжується гальмування тверднення в ранні терміни, але без втрати міцності в подальшому.

Вплив добавки на гідрофобні властивості цементів вивчали за кінетикою водопоглинання. Дана методика була обрана тому, що відображає умови зберігання цементів на практиці, дає змогу оцінити, як зміна концентрації гідрофобізаторів впливає на гігроскопічність цементів та виявити оптимальні концентрації добавки.

Встановлено, що розроблена добавка зменшує гігроскопічність цементу практично в 2,5 рази. При оптимальних концентраціях до 0,2 мас. % вологопоглинання через 15 тижнів менше на 8–30 мас. % (рис. 1).

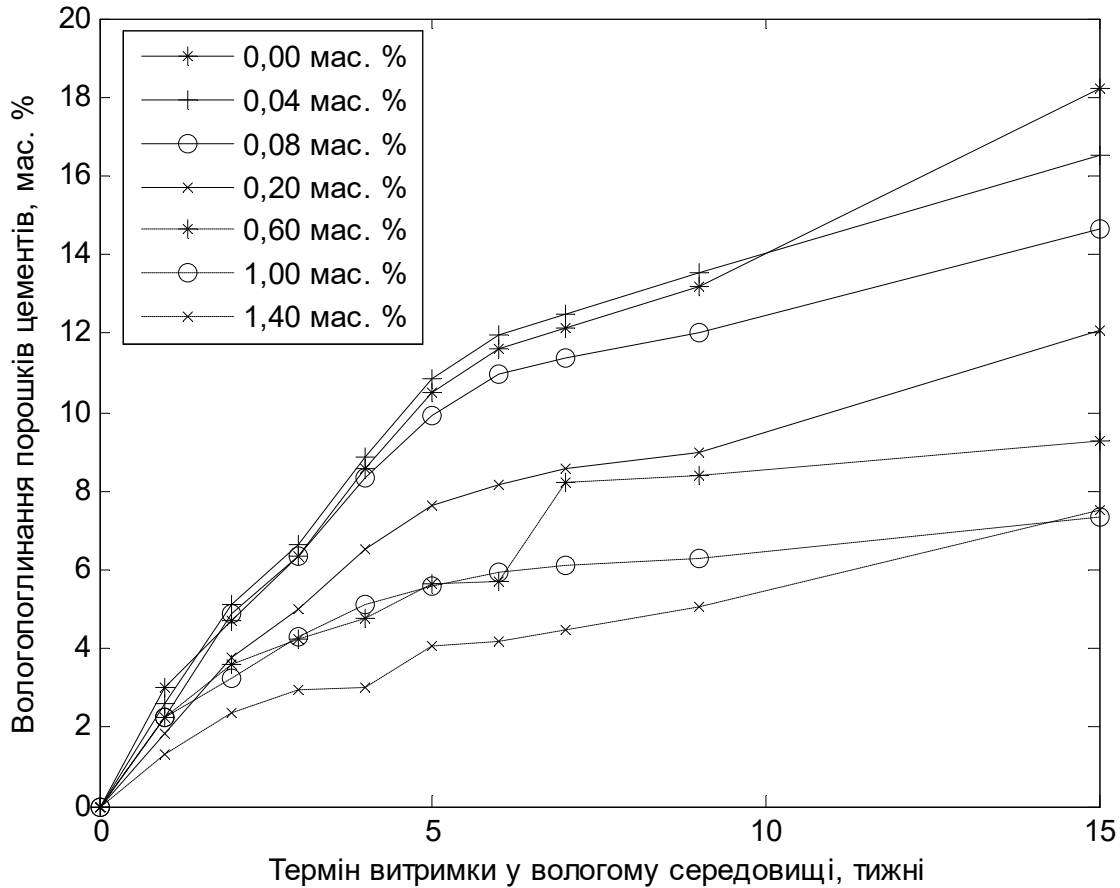


Рис. 1. Ізотерма сорбції води цементами з добавкою

Таким чином, добавку на основі відпрацьованої рослинної олії можна застосовувати в якості пластифікатора-водоредуктора для цементів та бетонів, що дозволяє зменшити їх гігроскопічність, при концентраціях до 0,2 мас. % включно. При застосуванні добавки в межах оптимальних концентрацій можна досягти зменшення водопотреби на 4–10 %, або збільшення рухливості розчинових сумішей на 49–67 %, пришвидшення тверднення в ранні терміни та збільшення 28-добової міцності на 11–23 %, а також зменшення гігроскопічності цементу на 8–30 %.

ВИСНОВОК

Дослідження добавки на основі відпрацьованої рослинної олії представляє собою гідрофобізатор при застосуванні якої, в межах оптимальних концентрацій, можна досягти зменшення водопотреби або збільшення рухливості розчинових сумішей. Даний вид добавки являє собою інновацію у сфері вторичного використання відходів сфери харчування, що собою дозволить зменшити забруднюючий вплив на навколишнє середовище.

Список літератури:

1. Філінська, Т. Г. (2013). Технологія переробки вторинної жирової сировини у продукти багатоцільового призначення (Doctoral dissertation, «Технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів»). 2013. – 23 с.
2. Поліщук, В. М. (2010). Тваринні та рослинні жири як сировина для виробництва біодизеля (Узагальнення досвіду). Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування: Зб. наук. праць. – Київ, (144), 198-218.
3. Поліщук, В. М. (2014). Собівартість насіння олійних культур для переробки в біодизель. Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія: Техніка та енергетика АПК, (196 (2)), 50-57.
4. Ющенко, О. В., Потапов, М. М., Степанов, М. Б., Потапов, О. М., & Василькевич, О. І. (2008). Спосіб одержання компонента палива із сировини рослинного походження (Патент України № 34605). Міністерство освіти і науки України Державний департамент інтелектуальної власності.

УДК: 666.973.6

DOI: 10.20535/iwccmm2024300771

ДИСПЕРСНО-АРМОВАНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ НЕОРГАНІЧНИХ В'ЯЖУЧИХ З ВИСОКОЮ УДАРНОЮ МІЦНІСТЮ

Владислав ГЛУХОВСЬКИЙ,

К.т.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

svscomp@ukr.net

Ігор ГЛУХОВСЬКИЙ,

К.т.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

svscomp@ukr.net

Анотація. Розвиток технологій поводження з екологічно-небезпечними та токсичними відходами передбачає реалізацію наступних цілей: - створення парку транспортно-захисних контейнерів, які забезпечують можливість контейнеризації небезпечних речовин в місцях їхнього теперішнього зберігання; - організацію безпечного транспортування небезпечних речовин; - організацію довгострокового безпечного їхнього зберігання на територіях спеціально облаштованих полігонів.

Використання у якості основного конструкційного матеріалу бетону на основі портландцементу забезпечує необхідний рівень економічної ефективності. Але низькі властивості бетонів при сприйнятті ударних та динамічних навантажень обумовлює необхідність додаткового дисперсного армування.

Метою представлених досліджень є встановлення залежності ударної міцності композицій на основі неорганічних в'язучих і мінеральних волокон від їхнього якісного і кількісного складу і умов твердіння та встановлення можливості використання цих композицій для виготовлення транспортно-захисних контейнерів.

У якості моделі для визначення напруг, які виникають у конструкційних елементах контейнера при ударних навантаженнях, обраний транспортно – захисний контейнер КТЗ-3,2 для твердих радіоактивних відходів та методика випробування контейнера в аварійних умовах експлуатації.

Ключові слова: дисперсно-армовані композити, скляне волокно, скляні базальтові стрижні, питома робота руйнування, міцність при ударному навантаженні, транспортно – захисний контейнер.

Abstract. The development of technologies for handling environmentally hazardous and toxic waste involves the realization of the following goals: - creation of a fleet of transport-protective containers that provide the possibility of containerization of hazardous substances in their current storage locations; - organization of safe transportation of dangerous substances; - the organization of their long-term safe storage in the territories of specially equipped landfills.

The use of Portland cement-based concrete as the main structural material ensures the necessary level of economic efficiency. But the low properties of concrete in the perception of impact and dynamic loads determine the need for additional dispersed reinforcement.

The purpose of the presented research is to establish the dependence of the impact strength of compositions based on inorganic binders and mineral fibers on their qualitative and quantitative

composition and hardening conditions, and to establish the possibility of using these compositions for the manufacture of protective transport containers.

As a model for determining the stresses that arise in the structural elements of the container under shock loads, the KTZ-3.2 transport-protective container for solid radioactive waste and the method of testing the container in emergency operating conditions were chosen.

Key words: dispersion-reinforced composites, glass fiber, glass rods, specific work of destruction, strength under impact load, transport - protective container.

Аналіз технічних вимог, що висуваються до залізобетонних транспортно-захисних контейнерів для радіоактивних відходів, показує, що найскладнішим видом випробувань цього виду виробів є випробування контейнера на вільне падіння [1, 2].

Традиційно вироби із залізобетону не призначені для сприйняття ударних та динамічних навантажень, що зумовило необхідність створення залізобетонних виробів з комбінованим армуванням, у яких до складу бетону вводиться дисперсний армуючий компонент з метою збільшення ударної (динамічної) міцності та тріщиностійкості.

Властивості дисперсно-армованих композитів на основі неорганічних в'язучих та тонких мінеральних волокон або склоцементних композиційних матеріалів залежать від складу компонентів, марки цементу, водоцементного відношення, щільності цементної матриці, виду та складу волокна, їхній орієнтації і рівномірності розподілу в об'ємі, технологій виробництва та умов експлуатації виробів.

Композиції на основі портландцементу і мінеральних волокон через один рік після виготовлення характеризуються міцністю при розтягненні в межах 9–65 МПа при об'ємному змісті волокна до 10 %. Зі збільшенням кількості волокна до 20% міцність при розтяганні може досягати 123 МПа. Склоцементні матеріали характеризуються також високим опором ударним навантаженням, що є наслідком високої тріщиностійкості і наявності в'язкого характеру руйнування при усіх видах напруженого стану [3].

Бетон, який представляє собою гетерогенний матеріал, характеризується наявністю таких структурних параметрів як технологічні тріщини та залишкові деформації, які виникають у період отримання самого матеріалу при

формуванні та подальшому твердненні. У зв'язку з чим, основною причиною руйнування таких матеріалів під дією удару є незворотне зростання технологічних тріщин до тріщин руйнування або магістральних. У зв'язку з чим, вирішення проблеми підвищення ударної стійкості бетонів з урахуванням несприятливого впливу навколишнього середовища є виправданим та практично необхідним [4].

Результати дослідження особливостей утворення і розвитку тріщин у композиційних матеріалах на основі неорганічних в'язучих та мінеральних волокон показали, що незалежно від об'ємного змісту волокна у вивчених межах (1,2...2,8 %) перші тріщини шириною 3–5 мкм утворюються при значенні відносної деформації на рівні $25\text{--}30 \cdot 10^{-5}$, а максимальне значення ширини розкриття тріщини складає 30–50 мкм [5, 6].

В якості об'єктів дослідження були використані композиції на основі портландцементу та мінеральних волокон двох видів. У першому випадку були використані традиційні скляні волокна алюмоборосилікатного складу (товщиною 10...12 мкм) та лугостійкого складу (товщиною 12...15 мкм) які відрізняються високим початковим рівнем міцності. У другому випадку були використані скляні базальтові стрижні товщиною до 1 мм, початковий рівень міцності яких відповідає рівню міцності масивного скла.

У разі використання скляних волокон міцність композицій на їх основі зменшується на початковому етапі твердіння, що є наслідком інтенсивної хімічної взаємодії агресивних новоутворень в'язучого з поверхнею армуючого компонента [3, 5, 6].

У разі використання потовщених скляних стрижнів, міцність яких практично не змінюється зі збільшенням кількості дефектів на їх поверхні, міцність композицій на їх основі зростає зі зростанням інтенсивності процесів взаємодії в зоні контакту матриці та армуючого компонента, що, за певних умов, дозволяє отримувати композиції з кінцевим рівнем міцності при згині 60–70 МПа [7, 8].

Міцність досліджуваних композицій при ударних (динамічних) навантаженнях визначалася відповідно до методики [9] на копрі У-1А і розраховувалася за величиною питомої роботи руйнування бетону (А) на підставі залежності, що визначає взаємозв'язок потенційної енергії деформацій (U_d) та міцності матеріалу при динамічних навантаженнях (R_d), встановлених для випадку вільного падіння стрижня з площею поперечного перерізу F і довжиною L на жорстку плиту: $R_d = (6 \cdot A \cdot E_0)^{1/2}$.

Аналіз результатів дослідження ударної міцності композицій (табл. 1) показує, що при твердінні композицій на основі цементного каменю в нормальних умовах протягом 28 діб використання армуючого компонента у вигляді скловолокна алюмоборосилікатного складу призводить до збільшення питомої роботи руйнування (далі ПРР) композиції у 2,3; 4,0; 5,7; 8,7 та 9,7 рази при відсотку армування 0,5; 1; 2; 3 та 4 % відповідно.

Таблиця 1 - Питома робота руйнування досліджуваних композицій на основі цементного каменю та цементно-піщаного розчину

Армуючий компонент	% армування	Питома робота руйнування, кДж/м ³ , композицій на основі			
		цементного каменю після		піщаного розчину після	
		тверднення у нормальних умовах 28 діб	пропарювання при 95 ⁰ С 8 годин	тверднення у нормальних умовах 28 діб	пропарювання при 95 ⁰ С 8 годин
Відсутній	0	1680	1680	2800	2800
Скловолокно алюмоборо-силікатного складу (АБС)	0,5	3920	1680	3360	2800
	1	6720	2240	3920	2800
	2	9520	2800	4360	2800
	3	14560	3360	6720	3360
	4	16200	3920	10640	3920
Скловолокно лугостійкого складу (ЛСС)	3	36400	5040	14000	6720
Скляні базальтові стрижні (БАЗ)	1	3920	5200	7560	6440
	3	5880	6720	11480	7840
	5	7560	8680	22680	10640

Композиції, виготовлені з використанням у якості армуючого компонента скловолокна лугостійкого складу, характеризуються максимальним значенням ПРР – 36400 кДж/м^3 , що є наслідком підвищеної стійкості даних волокон у твердіючому цементі. У цьому разі, перевищення ПРР проти аналогічної характеристикою неармованого каменю становить 21,7 разів, що є максимальним показником для досліджуваного у роботі діапазону.

Використання у якості армуючого компонента скляних базальтових стрижнів призводить до підвищення ПРР композицій в 2,3–4,5 рази в порівнянні з неармованим цементним каменем. При цьому збільшення ПРР, як і у разі використання волокон алюмоборосилікатного складу, пропорційно кількості армуючого компонента в досліджуваних композиціях.

Пропарювання досліджуваних композицій призводить до зниження величини ПРР композицій, армованих скловолокном алюмоборосилікатного та лугостійкого складів. Так, у композицій, армованих 3% алюмоборосилікатного скла ПРР знижується з 14560 кДж/м^3 при нормальному твердненні до 3360 кДж/м^3 після пропарювання. Аналогічно, значення ПРР для композицій на основі лугостійкого скла знижується з 36400 кДж/м^3 при нормальному твердненні до 5040 кДж/м^3 після пропарювання. Таке зниження є наслідком збільшення швидкості корозії тонких скляних волокон у середовищі цементу, що твердіє при підвищених температурах.

У той же час, незважаючи на прискорення корозійних процесів армуючого компонента при пропарюванні, кінцевий рівень ПРР після пропарювання у армованих волокон композицій залишається вищим за аналогічний показник цементного каменю. Так, значення ПРР композицій, армованих 1, 2, 3 і 4% алюмоборосилікатного волокна в 1,3–2,3 рази вищий ніж у цементного неармованого каменю. І лише при введенні до складу композиції 0,5% волокон значення ПРР залишається рівним аналогічному показнику цементного каменю. Питома робота руйнування пропарених композицій, виготовлених із використанням лугостійких волокон, перевищує величину ПРР цементного каменю в 3 рази.

Порівняння значень питомої роботи руйнування у випадку використання у якості армуючого компонента скляних базальтових стрижнів діаметром до 1 мм показує, що пропарювання призводить до зростання досліджуваного показника. Так, при 1 % армування значення ПРР пропарених композицій перевищує аналогічний показник для композицій, що тверділи у нормальних умовах у 1,3 рази. Відповідно, для композицій, армованих 3 та 5 % базальтових стрижнів це перевищення становить 1,2 рази.

Підвищення питомої роботи руйнування після пропарювання під час використання базальтових стрижнів є наслідком двох причин.

Перша причина – відсутність залежності міцності масивного скла від стану поверхні, що на відміну від тонких скляних волокон забезпечує незмінність їх фізико-механічних характеристик у лужному середовищі твердіючого цементу. Другою причиною зростання ПРР при використанні базальтових стрижнів є зміцнення зони контакту армуючого компонента і матриці в результаті збільшення інтенсивності хімічної взаємодії поверхні скла з новоутвореннями в'язучого при підвищених температурах [10, 11, 12].

Введення до складу цементного каменю дрібного заповнювача призводить до збільшення ПРР матеріалу матриці як у разі твердіння у нормальних умовах, так і при пропарюванні. Таке збільшення є наслідком зниження усадкових деформацій цементного каменю при введенні до його складу інертних заповнювачів.

У разі твердіння композицій на основі цементно-піщаного розчину в нормальних умовах описані вище залежності росту ПРР зі збільшенням відсотка армування зберігаються, як при використанні скляних волокон алюмоборосилікатного та лугостійкого складу, так і при використанні базальтових стрижнів.

При цьому ПРР армованих композицій на основі алюмоборосилікатного волокна вищий за аналогічний показник неармованого матеріалу матриці в 3,8 рази при максимальному відсотку армування (4%). Введення до складу

композиції лугостійкого волокна дозволяє підвищити ПРР у 5,0 разів. Введення 5% базальтових стрижнів супроводжується зростанням ПРР у 8,1 разів.

Пропарювання композицій на основі цементно-піщаного розчину призводить до зниження ПРР у всіх зразків, армованих скляними волокнами та базальтовими стрижнями. Причому в композиціях на основі волокон алюмоборосилікатного складу з відсотком армування від 0,5 до 2 % значення досліджуваного показника дорівнює значенню ПРР неармованого матеріалу матриці. При цьому зберігається перевищення значень ПРР у композицій, армованих лугостійким волокном порівняно з матеріалом матриці в 2,4 рази та у композицій армованих базальтовими стрижнями в 2,3–3,8 рази.

Узагальнюючи отримані результати, можна зробити висновок, що введення до складу цементного каменю і цементно-піщаного розчину дисперсного армуючого компонента в більшості розглянутих випадків сприяє збільшенню питомої роботи руйнування композицій.

Максимального ефекту при твердінні композицій у нормальних умовах вдається досягти при армуванні цементного каменю лугостійким волокном у кількості 3% та при армуванні цементно-піщаного розчину базальтовими стрижнями у кількості 5 %. У цих випадках вдається підвищити значення питомої роботи руйнування композицій порівняно з неармованим матеріалом матриці у 21,7 та у 8,1 рази відповідно.

У разі пропарювання композиції максимального ефекту вдається досягти при використанні у якості армуючого компонента базальтових стрижнів. У цьому разі збільшення питомої роботи руйнування композиції проти аналогічного показника матеріалу матриці відбувається у 3,8–5,1 разів.

За результатами розрахунків встановлено, що максимальна значення напруги яка виникає у тілі залізобетонного транспортно-захисного контейнера при його вільному падінні на мішень становить 1095,0 МПа (рис. 1, 2).

Аналіз значень міцності досліджуваних композицій при ударному (динамічному) навантаженні (рис. 3) показує, що необхідним рівнем динамічної міцності, вище 1100 МПа, характеризуються композиції, що тверділи у

нормальних умовах, на основі цементного каменю і скляного волокна алюмоборосилікатного складу в кількості від 1 до 4 % (1135,9–1703,8 МПа), композиції на основі цементного каменю, армовані скляним волокном лугостійкого складу (2643,6 МПа) та композиції, армовані базальтовими стрижнями у кількості 5 % (1204,9 МПа).

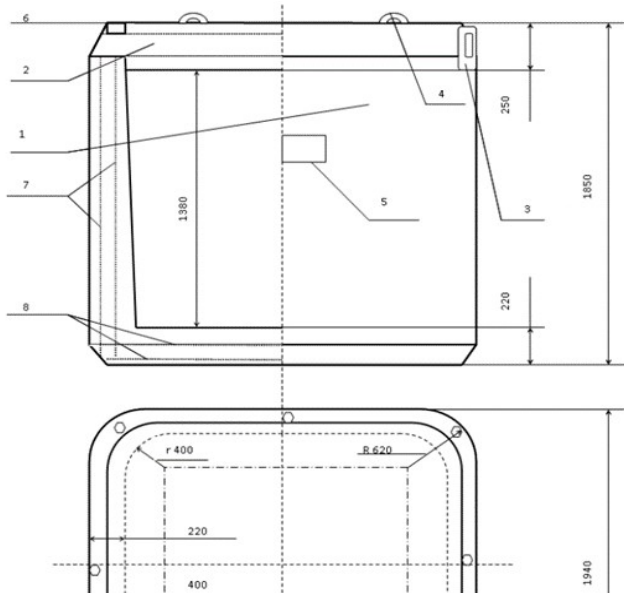


Рис. 1. Транспортно – захисний контейнер КТЗ-3,2 [13]

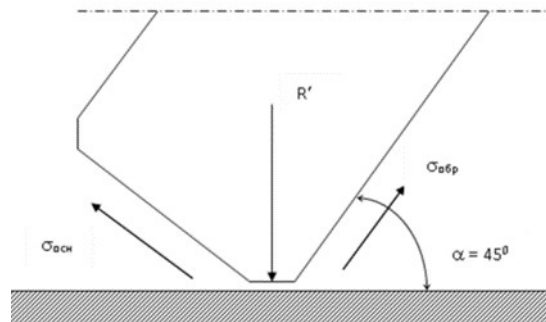


Рис. 2. Розрахункова схема визначення напруги уздовж грані контейнера і уздовж площини основи при вільному падінні на кут

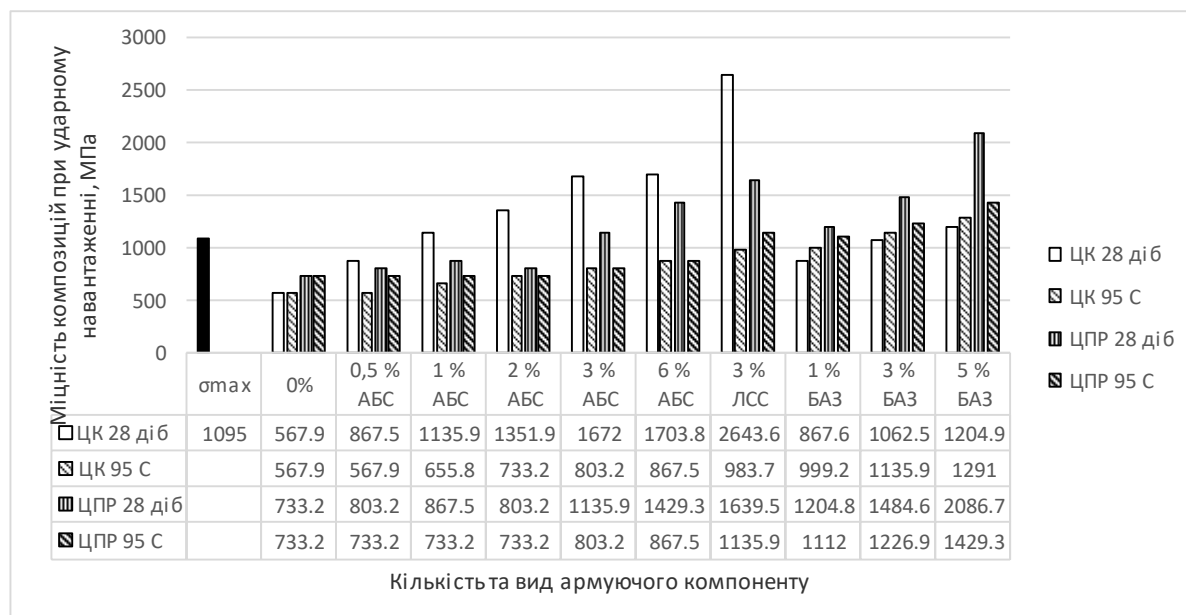


Рис. 3. Міцність при ударному (динамічному) навантаженні досліджуваних композицій на основі цементного каменю та цементно-піщаного розчину

Пропарювання композицій на основі цементного каменю призводить до зниження значення міцності при ударному (динамічному) навантаженні нижче за необхідний розрахунковий рівень при їх армуванні скляним волокном алюмоборосилікатного складу (655,8-867,5 МПа) і лугостійкого складу (983,7 МПа). Рівень міцності при ударному (динамічному) навантаженні після пропарювання композицій, армованих базальтовими стрижнями у кількості 3 і 5 % становить 1135,9 і 1291,0 МПа, відповідно, що перевищує розрахункове значення напруги, що виникає при вільному падінні контейнера.

З композицій на основі цементно-піщаного розчину які тверділи у нормальних умовах на протязі 28 діб достатнім рівнем міцності при ударному (динамічному) навантаженні характеризуються композиції, армовані 3 і 4 % скляним волокном алюмоборосилікатного складу у кількості 3 і 4% (1135,9 і 1429,3 МПа), скляним волокном лугостійкого складу (1639,5 МПа) та базальтовими стрижнями у кількості від 1 до 5 % (1204,8 - 2086,7 МПа).

Пропарювання композицій на основі цементно-піщаного розчину призводить до зниження рівня міцності при ударному (динамічному) навантаженні нижче за необхідний розрахунковий рівень у композицій, армованих скляним волокном алюмоборосилікатного складу (803,2–867,5 МПа). У композицій, армованих скляним волокном лугостійкого складу та базальтовими стрижнями кінцевий рівень міцності при ударному (динамічному) навантаженні залишається вищим за необхідне розрахункове значення і становить 1135,9 та 1112,0–1429,3 МПа відповідно.

ВИСНОВКИ

1. З наведених композицій найбільш придатними для використання у виробництві транспортно-захисних контейнерів для екологічно-небезпечних та радіоактивних відходів є композиції на основі цементно-піщаного розчину.

2. Необхідність інтенсифікації процесів твердіння при виробництві контейнерів з метою скорочення металоємності виробництва та тривалості технологічного циклу зумовлює необхідність вибору композицій, які після

пропарювання забезпечують необхідний рівень міцності при ударному (динамічному) навантаженні.

3. У якості дисперсно-армованих композитів на основі неорганічних в'язучих та мінеральних волокон для виробництва транспортно-захисних контейнерів можуть бути рекомендовані композиції на основі цементно-піщаного розчину, армовані лугостійким скловолоконном у кількості 3% та базальтовими стрижнями діаметром до 1 мм у кількості від 1 до 3%.

Список літератури:

- 1 НП 306.6.229-2020 Правила безпечного перевезення радіоактивних матеріалів. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1313-20#Text> (да звернення: 20.02.2024).
- 2 Сербін В.П., Глуховський В.В., Сорокін В.Т. (1993) Захоронення радіоактивних відходів. Київ: УкрНТІ, 1993. 36 с.
3. Пащенко А.А., Сербін В.П., Паславская А.П., Глуховский В.В. Бірюкович Ю.Л., Солодовнік А.Б. (1988) Армування неорганічних в'язучих речовин мінеральнимси волокнами, 1988.- 200с.
4. Вировий В.Н., Дорофєєв В.С., Фіц С.Б. (2004) Бетон в умовах ударної дії. Монографія. Одеса: Внешрекламсервіс, 270 с.
5. Bentur, A., Mindess. S. (2007) Fiber Reinforced Cementitious Composites, Second Edition, Taylor and Francis Group, London and New York,. 594 p.
6. Majumdar A.I., West J.M. Larner L.J. (1977) Properties of glass fibres in cement environment. J. Mater. Sci.-№5. P. 927-936.
7. Пащенко А.А., Сербін В.П., Глуховский В.В., Михайлішина Н.З. (1989) Композиційні матеріали на основі цементного каменю, армовані стержнями зі скла. Известія АН СРСР. Неорганічні матеріали.-Том 25, №6.- С.-1032-1035.
8. Глуховський В.В., Михайлішина Н.З. (2001) Залежність міцності склоцементних композицій від гідролітичного класу склоарматури. Доповіді Перших наук. читань ім. Академіка НАН А.С. Бережного “Фізико-хімічні проблеми матеріалознавства”. Харків: С. 50-51.
9. Г.С. Писаренко, О.Л. Квітка, Е.С. Уманський (2004) Опір матеріалів: Підручник, за ред. Г.С. Писаренко. 2-ге вид., допов. і переробл. К.: Вища шк., 655 с.
10. Glukhovskiy V.V., Mikhailisina N.Z., Serbin V.P. (1992) High-strength and durable composites with non-metallic reinforcement. 9th International congress on the chemistry of cement. New Delhi, India: Vol.V.-p.-475-478.

11. Glukhovsky V.V., Biryukovich Y.L., Mikhailisina N.Z., Dashkova T.S. (1997) Peculiar features of contact zone formation between cement paste and vitreous silicate filler. 10th International congress on the chemistry of cement. Gothenburg, Sweden: Vol. 4.-4pp.
12. Glukhovsky V.V., Biryukovich Y.L. Mikhailisina N.Z., Dashkova T.S. (1997) Durability of glass fiber reinforced concrete. 13. International Baustofftagung. Weimar: P.2-0287 – 2-0295.
13. Контейнер транспортно-захисний для твердих радіоактивних відходів: патент 59479 Україна: МПК7 G 21F5/005. № 2001064284;опубл. 15.09.2003, Бюл. № 9. 5 с.

УДК 666.641

DOI: 10.20535/iwccmm2024302407

КЕРАМІЧНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ РІЗНОВИДІВ ШАМОТУ

Олег ШНИРУК,

Асистент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

shnyruk@gmail.com

Олег БІЛОУСОВ,

К.т.н.

КПІ ім. Ігоря Сікорського

belousov-oleg@ukr.net

Лев ЧЕРНЯК,

Д.т.н., професор

КПІ ім. Ігоря Сікорського

lpchernyak@ukr.net

Вікторія ПАХОМОВА,

Асистент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

pahomovakyiv@gmail.com

Анотація. В роботі наведено результати досліджень виробництва керамічних композитів на основі надзвичайно опіснених мас. Об'єктами дослідження були обрані композиції видів шамотів, які виконували функцію армуючої речовини, а рідкого скла – функцію сполучної речовини – матриці. Композитні зразки для роботи виготовляли методом напівсухого пресування з наступним структурним зміцненням – випалом у тривалому та високошвидкісному режимах. Методика роботи включала в себе комплекс хімічних і рентгеноструктурних аналізів силікатних матеріалів і стандартизоване випробування кераміки і композитів. Показано особливості хімічного та фазового складу різновидів шамотних глин та їх характеристики при випалюванні. Встановлено ефективність використання складу різновидів шамотів для регулювання фізико-механічних показників, у тому числі мінімізації усадки як чинника деформаційного протікання виробів.

Ключові слова: композит, кераміка, шамот, склад, випал, властивості.

Abstract. The results of research on the ceramic composites production based on extremely desalinated masses are presented. Compositions of types of fireclay were chosen as objects of research, which performed the function of reinforcement, and liquid glass - the function of binder - matrix. Composite samples were produced by semi-dry pressing followed by structural strengthening - firing in long-term and high-speed modes. The work methodology included a set of chemical and X-ray analysis of silicate materials and standardized testing of ceramics and composites. Features of the chemical and phase composition of fireclay varieties and their characteristics during firing are shown. The effectiveness of using the composition of fireclay

varieties to regulate physical and mechanical parameters, including the minimization of shrinkage as a factor in the deformation flow of products, has been established.

Keywords: composite, ceramics, fireclay, composition, firing, properties.

Вступ – постановка проблеми

Великий обсяг виробництва та споживання кераміки різного функціонального призначення в світі та Україні посилює ринкову конкуренцію з відповідним підвищенням вимог до якості виробів, серед характеристик якої вагоме місце посідає ступінь деформації [1, 2].

Визнано, що виготовлення керамічних виробів пов'язано із процесами послідовного структуроутворення на стадіях технологічних циклів [3, 4]. При цьому серед фізико-хімічних процесів структуроутворення слід виділити деформаційні.

Загалом, деформаційні процеси є невід'ємною частиною структуроутворення при формуванні та термічній обробці кераміки [5-7], проте нерівномірне протікання цих процесів в об'ємі виробів призводить до дефектів викривлення, технологічних втрат та зменшення якості. Особливо це стосується виготовлення виробів, геометричні параметри яких характеризуються значним превалюванням площі поверхней над товщиною.

Аналіз відомих досліджень та досвіду виробництва дозволяє визначити основні фактори деформації кераміки в технологічних процесах (рис. 1).

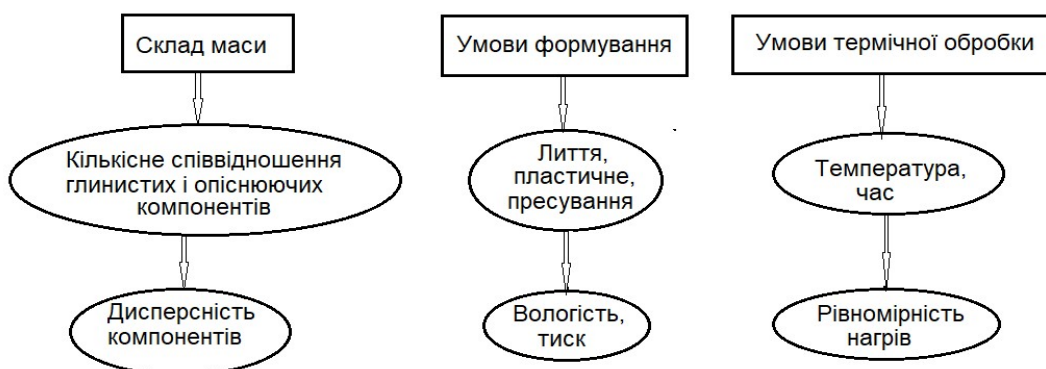


Рис. 1. Фактори деформації кераміки

В цьому зв'язку одним із перспективних напрямків мінімізації усадки та ступеню деформації є використання керамічних композитів на основі гранично опіснених мас [8,9], що стало метою даної роботи.

Методи та об'єкти дослідження

У роботі використовувалося поєднання сучасних фізико-хімічних методів аналізу силікатних матеріалів із стандартизованими випробуваннями властивостей кераміки та композитів [11, 12].

Визначення хімічного складу проб проводилося відповідно до чинних стандартів і сучасних методик [12].

Рентгенофазовий аналіз матеріалів (порошкові препарати) проводився за допомогою дифрактометра ДРОН-4-0, підключеного через інтерфейс до комп'ютера, що дозволило здійснювати зйомку дифрактограм у чисельному вигляді в діапазоні 2-70 2Θ з регулюванням кроку $0,05^\circ$. Тривалість експонування кожної точки - 6 секунд. При розшифровці фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS).

Відповідно до сучасної технології виробництва керамічних плиток зразки з дослідних мас готували напівсухим пресуванням з сушкою і випалом на промислових потоково-конвеєрних лініях. При цьому випал проходив у роликівих газових печах за швидкісними режимами: тривалість 55 і 65 хвилин при максимальних температурах 1125 і 1200 $^\circ\text{C}$.

Усі зразки, показники яких порівнювались, випалювали разом, аби уникнути можливої різниці в ступені термічної обробки.

Об'єктами досліджень були обрані композиції на основі гранично опіснених мас, де різновиди шамоту виконували функцію армуючих, а рідке скло – функцію зв'язуючого – матриці.

Обраний для дослідження шамот, виготовлений на підприємствах ТОВ «Лубенський цегельний завод» Полтавської області та ПАТ «Часівоярський вогнетривкий комбінат» Донецької області; відрізняється вихідною сировиною та технологічними параметрами виробництва:

- лубенський шамот (проба Л) є продуктом подрібнення керамічної цегли, виготовленої з легкоплавкої полімінеральної глини та випаленої у кільцевій печі періодичної дії при максимальній температурі 950 °С;

- часівоярський шамот (проба Ч1) є спеціальним продуктом випалу на максимальну температуру 1320 °С та подрібнення вогнетривкої і глини місцевого родовища.

Досліджувані вихідні матеріали суттєво відрізняються за хіміко-мінералогічним складом та фізико-хімічними властивостями.

За хімічним складом проба лубенського шамоту Л значно відрізняється від часівоярського Ч1 по наявності оксидів кремнію та алюмінію при кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ – 6,1 проти 1,8, більшим вмістом Fe_2O_3 та лужноземельних оксидів $\text{CaO} + \text{MgO}$ (9,5 проти 1,1 мас. %) та загальною кількістю оксидів типу $\text{RO} + \text{R}_2\text{O}$ – 12,4 проти 3,7 мас. % (табл. 1).

Таблиця 1 Хімічний склад шамоту

Код проби	Вміст оксидів, мас.%								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	в.п.п.
Л	66,93	10,90	3,04	0,62	7,96	1,54	0,97	1,96	4,50
Ч1	59,53	33,74	1,10	1,03	0,47	0,67	0,69	1,89	0,29

Результати рентгенофазового аналізу дозволили виявити особливості мінералогічного складу досліджуваних матеріалів (рис. 2, 3).

Структурні особливості досліджуваних проб визначаються відмінностями кристалічних фаз, їх кількісного співвідношення та ступенем розвитку склофази.

Так, проба лубенського шамоту Л, виготовленого із полімінеральної легкоплавкої глини при випалі на 950 °С, характеризується розвиненими кристалічними фазами кварцу та різновидів польового шпату, наявністю гематиту, залишків гідрослюди та кальциту.

Проба Ч1 часівоярського шамоту значно відрізняються від лубенського наявністю, окрім кварцу, кристалічних фаз муліту та кристобаліту, більшим ступенем розвитку склофази (по площі дифузного гало).

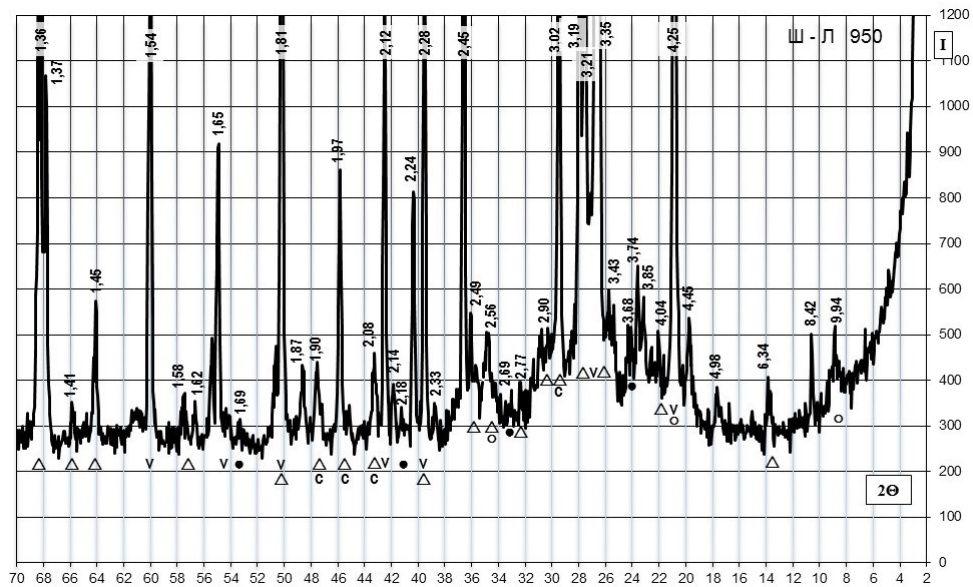


Рис. 2. Дифрактограма проби Л лубенського шамоту: ▽ кварц, △ польовий шпат, о гідролуїда, ● гематит, с кальцит

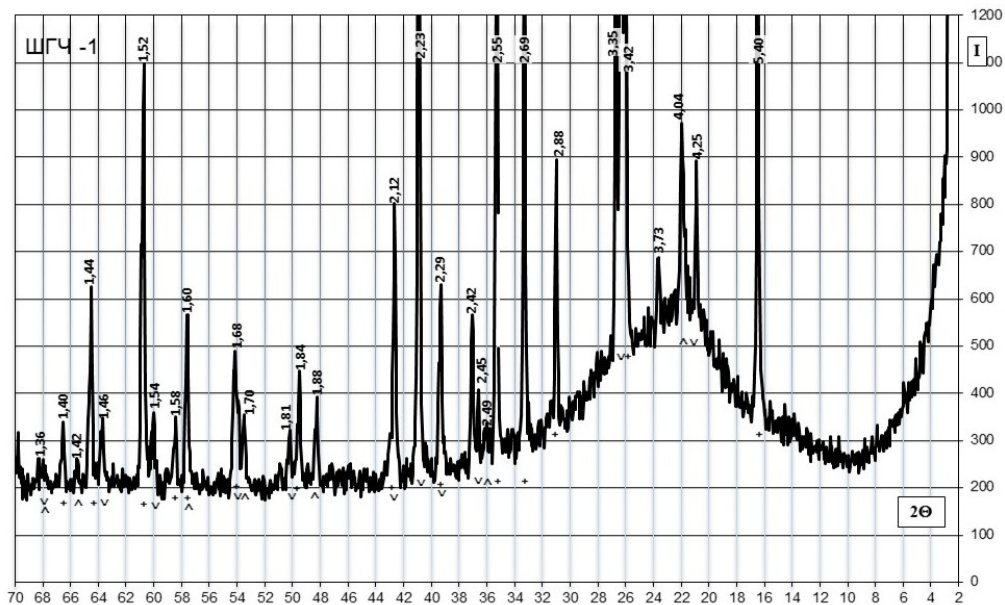


Рис. 3. Дифрактограма проби шамоту Ч1: ▽ кварц, △ кристобаліт, + муліт

Аналіз характеристик композитів при тривалому режимі випалу

Відповідно до мети, досліджувались керамічні композити, виготовлена за однаковою методикою напівсухого пресування із мас, що мають однакові за типом і кількісним вмістом зв'язуючі та однаковий гранулометричний склад шамоту (мас. %): фракція 3...2 мм – 10; 2...1 мм – 10; 1...0,5 мм – 25; 0,5...0,2 мм – 25; <0,2 мм – 20 (табл. 2).

Таблиця 2 – Склад досліджуваних композитів

Код проби	Вміст компонентів, мас. %		
	шамот лубенський	шамот часівоярський	рідке скло, (понад 100 %)
Л	100	-	15
Ч1	-	100	15
Х	50	50	15

Аналіз отриманих експериментальних даних показав відмінності у ступені спікання та фізико-механічних показниках досліджуваних композитів. Встановлено, що при випалі протягом 15 годин в інтервалі максимальних температур 800-1100 °С зразки характеризуються аналогічною кінетикою спікання при відмінностях у значеннях показників водопоглинання та густини. В першу чергу, це стосується зразків із застосуванням лубенського шамоту (Л), отриманого з полімінеральної глини, випаленої на 950 °С (рис. 4). Так, після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °С отриманий композит характеризується водопоглинанням 19,1 мас.% та густиною 1,95-1,98 г/см³. При подальшому збільшенні максимальної температури випалу до 1100 °С процес спікання інтенсифікується – водопоглинання зменшується до 6,2 мас.%, а густина зростає до 2,16 г/см³.

Композит на основі шамоту Ч1 характеризуються водопоглинанням 11,4–11,2 мас. % та густиною 1,92 г/см³ після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °С, а після зростання температури до 1100 °С – зменшує водопоглинання до 9,4 мас.%, і збільшує густину до 1,98 г/см.

Встановлено (рис. 5), що композиція досліджуваних різновидів шамоту при заміні частини часівоярського шамоту призводить до суттєвих змін характеристик композиту. Так, після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °С зразки композиту Х характеризуються водопоглинанням 14,9-14,5 мас. %, густиною 1,83-1,85 г/см³, при випалі на 1100 °С – водопоглинанням 11,3 мас.%, густиною 1,95 г/см.

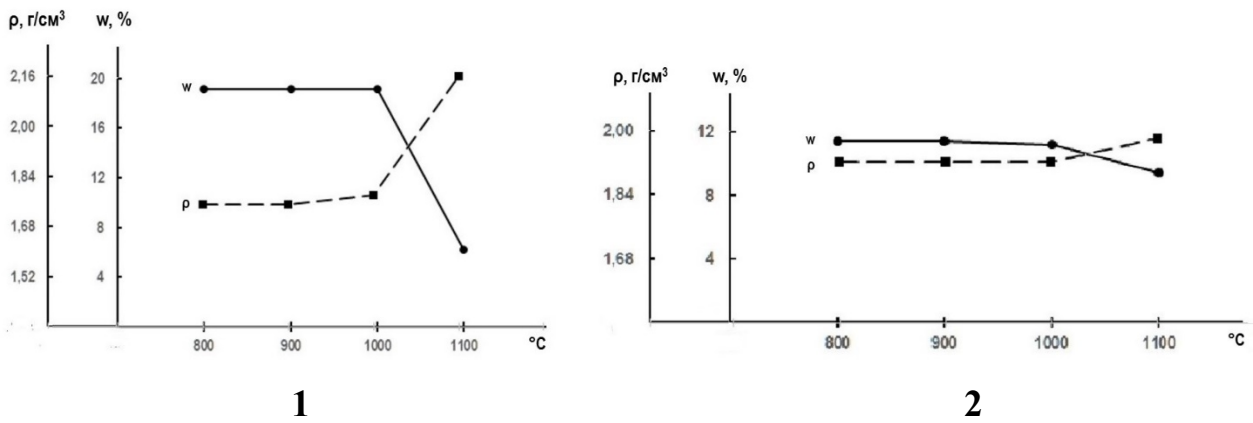


Рис. 4. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) композитів Л (1) і Ч1 (2) від максимальної температури випалу

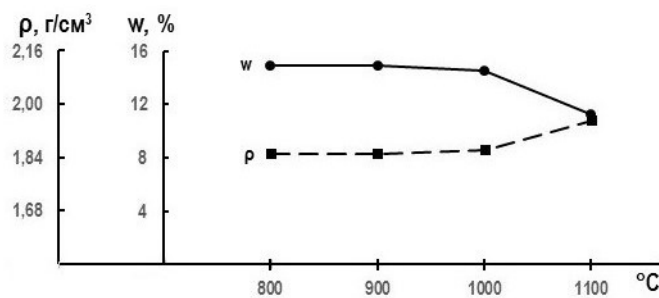


Рис. 5. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) композиту Х від максимальної температури випалу

З погляду на мету даного дослідження важливими є характеристики зміни розмірів – усадки зразків композитів при термічній обробці. (рис. 6).

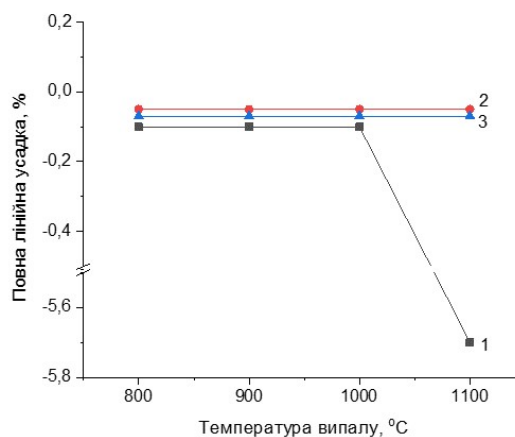


Рис. 6. Залежність усадки зразків композитів від максимальної температури випалу

Очевидно, що досліджувані композити з гранично опіснених мас відзначаються вкрай низьким рівнем усадки 0,05-0,1 % в інтервалі максимальних температур випалу 800-1000 °С, проте у випадку проби Л на

основі шамоту з легкоплавкої глини при збільшенні температури випалу усадка значно зростає. При застосуванні композиції X шамоту різного генезису досягається мінімізація усадки в інтервалі максимальних температур випалу 800-1100 °С.

Аналіз характеристик композитів при швидкісному випалі

Відповідно до сучасних тенденцій технології кераміки було проведено аналіз досліджуваних композитів на основі шамоту, виготовлених при швидкісних режимах випалу на потоково-конвеєрних лініях протягом 55 хвилин при максимальній температурі 1125 °С та протягом 65 хвилин при максимальній температурі 1200 °С.

Отримані експериментальні дані свідчать про певні відмінності у ступені спікання та формуванні порової структури кераміки з досліджуваних мас при швидкісному випалі (табл. 3).

Так, після випалу на максимальну температуру 1125 °С зразки проби Л характеризуються водопоглинанням 9,2 мас. %, густиною 2,01 г/см³ та усадкою 3 %, але обмеженим інтервалом спікання – при збільшенні температури випалу до 1200 °С спостерігаються оплавлення та деформація.

Зразки проби Ч1 відрізняються ширшим інтервалом спікання та більшою деформаційною стійкістю: в інтервалі максимальних температур випалу 1125–1200 °С водопоглинання становить 9,3–10,6 мас. %, густина 1,91–1,95 г/см³ при низькому рівні усадки 0,01 %.

Таблиця 3 – Характеристики композитів після швидкісного випалу

Код зразка	Показники при температурі випалу							
	1125 °С				1200 °С			
	усадка, l, %	водопоглинання, w, %	середня густина, p, г/см ³	істинна густина, γ, г/см ³	усадка, l, %	водопоглинання, w, %	середня густина, p, г/см ³	істинна густина, γ, г/см ³
Л	3,40	9,2	2,01	2,49	-	-	-	-
Ч1	0,01	10,6	1,91	2,74	0,01	9,3	1,95	2,77
Х	0,01	12,3	1,90	2,60	+3,00	6,9	1,83	2,61

При застосуванні композиції Х – суміші шамоту різного генезису досягається мінімізація усадки при випалі на 1125 °С, але при зростанні

температури до 1200 °С спостерігається початок спучення та певне збільшення розмірів зразків.

ВИСНОВКИ

1. Отримані результати досліджень та тестувань підтверджують доцільність використання гранично опіснених мас для отримання керамічних композитів з підвищеною деформаційною стійкістю при термічній обробці.

2. Як армуючі компоненти керамічних композитів із гранично опіснених мас можливо використовувати різновиди шамоту як попутні продукти виробництва кераміки та вонетривів.

3. Показано зв'язок ступеня спікання зразків композитів із змінами їх розміру – усадкою як фактором деформаційної стійкості при швидкісному випалі.

4. Встановлено можливість мінімізації усадки та підвищення деформаційної стійкості керамічних композитів при використанні гранично опіснених мас на основі шамоту різного генезису.

Список літератури:

1. Boch F., Niepce J.-C. (2010). *Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications*. John Wiley & Sons.
2. King A.G. (2003). *Ceramic Technology and Processing: A Practical Working Guide (Materials and Processing Technology)* (1st ed.). William Andrew.
3. Круглицкий Н.Н., Ничипоренко С.П., Панасевич А.А., Минченко В.В., Костенко Е.А., Бедношея М.А.. под общ. ред. Ничипоренко С.П. (1978). *Структурообразование в дисперсиях слоистых силикатов*. Київ: Наукова думка.
4. Левандовська Н.Ф., Черняк Л.П. (2008). Технологія та структуроутворення будівельної кераміки. *Кераміка: наука и жизнь*, (2), 10 – 18.
5. Лисов Ф.М. (1972). Влияние структурно-механических изменений плиточных масс на деформацию неглазурованных плиток. *Научные основы технологии и развития производства стеновой строительной керамики*. – Київ: Наукова думка, 180– 185.

6. Andreev D.V., Zakharov A.L. (2009). Ceramic item deformation during firing: Effects of composition and microstructure (review). *Refractories and Industrial Ceramics*, 50(4), 298-303.
7. Sighinolfi D. (2010). Experimental study of deformations and state of tension in traditional ceramic materials. *Industrial Ceramics*, 30(3), 187-19.
8. Страшненко С.В., Черняк Л.П. (2004). Хімічно стійка кераміка з гранично опіснених мас. *Вісник Національного технічного університету "ХПІ": Хімія, хімічна технологія та екологія.* – Харків: НТУ "ХПІ", (34), 157 – 165.
9. Черняк Л.П., Страшненко С.В. (2007). Повышение деформационной стойкости при обжиге керамических труб. *Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка. Київ: Знання*, (25), 117 – 121.
10. Edgell G. J. (2005). *The Testing of Ceramics in Construction*. Whittles.
11. Пахомова В.М., Дорогань Н.О., Черняк Л.П. (2019). *Виготовлення та тестування композитів з різновидами мінеральних зв'язуючих і наповнювачів: лабораторний практикум*. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, вид-во «Політехніка».
12. Ribeiro A.C.F., Santos C. I. A. V., Zaikov G.E. (2016). *Chemical Analysis: Modern Materials Evaluation and Testing Methods*. CRC Press.

УДК: 666.9

DOI: 10.20535/IWCCMM2024302721

ЗАЛІЗОБЕТОННІ КОНСТРУКЦІЇ: ДОПОМІЖНІ ЦЕМЕНТУЮЧІ МАТЕРІАЛИ. ОГЛЯД

Анатолій КЛИМЕНКО,

К.т.н, с.н.с., старший дослідник,
КНДІСЕ, Мін'юст України,
Aklimenko@meta.ua

Світлана КОВАЛЕНКО,

Молодший науковий співробітник,
ІЕЗ ім. Є.О.Патона НАН України,
kovalenko@paton.kiev.ua

Юрій КОВАЛЕНКО,

Доктор філософії (Ph.D), асистент,
КПІ ім. Ігоря Сікорського,
kovalenko.yurii@lil.kpi.ua

Анотація. Залізобетонні конструкції все більше охоплюють сфери впливу будівництва об'єктів промисловості та інфраструктури кожної країни. Але їх використання супроводжується й поглибленням проблем щодо працездатності, найвагоміша серед яких – структурна деградація під впливом умов експлуатації, а саме: погіршення механічних характеристик та характеристик міцності, розтріскування бетону, корозія сталевих арматур. Термін служби залізобетонних конструктивних елементів визначається якістю бетону та стійкістю проти корозії арматури, пов'язуючи між собою в залежність механічні властивості, руйнування та втомну довговічність. Все це обумовило визначення коло основних проблемних питань, серед яких найактуальніша – вдосконалення компонентного складу бетону. В статті узагальнено основні моменти та наведено результати роботи, отримані науковцями щодо цього питання.

Ключові слова: допоміжні цементуючі матеріали, залізобетонні конструкції, працездатність конструктивних елементів, розтріскування бетонів.

Abstract. Reinforced concrete structures increasingly cover the spheres of influence of the construction of industrial facilities and infrastructure of each country. But their use is accompanied by the deepening of performance problems, the most serious of which is structural degradation under the influence of operating conditions, namely: deterioration of mechanical and strength characteristics, cracking of concrete, corrosion of steel reinforcement. The service life of reinforced concrete structural elements is determined by the quality of the concrete and the corrosion resistance of the reinforcement, linking the mechanical properties, destruction and fatigue life. All this determined the definition of the main problematic issues, among which the most urgent is the improvement of the component composition of concrete. The article summarizes the main points and gives the results of the work obtained by scientists on this issue.

Key words: supplementary cementitious materials, reinforced concrete structures, performance of structural elements, cracking of concrete.

Сьогодні залізобетонні конструкції (ЗБК) впевнено лідирують як найбільш вживані, розповсюджені та перспективні будівельні матеріали завдяки здатності утворювати монолітну міцну тверду зв'язувальну матрицю між компонентами з характерними високими показниками допустимих навантажень, втомної довговічності, запасу міцності, достатньої для обмеження руйнівних зусиль, зосібна щодо пружної деформації завдяки бетону та напружень при розтягу завдяки застосуванню арматури, стійкості, а також витривалості в умовах експлуатації. Водночас сталеве армування конструкцій може зумовлювати як використання міцності сталі на розрив, так і її пластичності, виправданої та найбільш актуальної характеристики щодо сейсмостійких конструкцій. Серед загальноживаних переваг конструкцій ЗБК слід відзначити доступність, універсальність, простоту у роботі, легкість до формоутворення та багатопрофільну адаптивність до потреб будівництва (від найпростіших форм декоративного оздоблення до сучасних інноваційно-складних за дизайнерсько-архітектурним рішенням будівель, промислових та стратегічних об'єктів).

Цемент, заповнювачі та вода – основні компоненти бетону, структурні складові при виробництві якого еволюціонували від використання романцементу (пуцолану) та негашеного вапна до винаходу звичайного портландцементу (ЗПЦ), фібробетонів, використання асфальту (функцію цементу виконує бітум), введення допоміжних матеріалів (полімерних, цементних в'язучих, легких дрібних заповнювачів, ультрадисперсних порошків, інгібіторів корозії, пластифікаторів тощо), а також армування (сталеві /базальтові/скло/лінгоцелюлозні та фторо-фероволокна, поліпропіленові фібри тощо) [1-38].

Проте, планетарні кліматичні зміни, погіршення умови експлуатації та необхідність ремонту постійно вимагають прогресування підходів щодо вдосконалення компонентного складу вже існуючих сумішей поруч з пошуком новітніх задля збільшення ресурсу працездатності нових та продовження для

вже існуючих об'єктів, адже якість складу бетону визначає його довговічність, отже експлуатаційні характеристики всієї конструкції в цілому.

Удосконалення компонентного складу бетону

На сьогодні запропоновано декілька напрямків досліджень щодо вдосконалення композиційного складу бетонів: допоміжні цементуючі матеріали (ДЦМ); інгібітори корозії сталевій арматури; геополімерні бетони. Завдяки своїй здатності змінювати хімічний склад розчину, застосування інгібіторів та ДЦМ (золи винесення, пуцоланових матеріалів, вапняку, метакаоліну, відходів мармурового порошку, меленого гранульованого доменного шлаку (МГДШ) тощо), крім підвищення довговічності бетонних конструкцій, дозволяє частково замінити звичайний ПЦ, що позитивно впливає на загальний екологічний стан та оточуюче середовище.

Розтріскування ЗБК суттєво погіршує експлуатаційні властивості, працездатність та зменшує термін служби через розвиток корозійних процесів внаслідок проникнення агресивних речовин (хлоридів, сульфатів, води тощо), чого можна уникнути, досягнувши позитивного ефекту індивідуальним використанням та комбінування сумішей ДЦМ проти ЗПЦ, за рахунок зростання величини контролюючого показника – питомого опору системи [1-16]. Так, змішування цементу з золою винесення та/або доменним шлаком гальмує корозійний процес та наступного його впливу на погіршення властивостей бетону щодо імітації протиобмерзання в умовах сольового навантаження [1], а застосування інгібіторів корозії ефективно запобігає розвитку локальних та загальних корозійних процесів сталевій арматури [16]. Додавання ДЦМ покращує тривалу міцність, довговічність [2, 3, 12, 17, 18] та стійкість проти кислотного впливу [6, 7], що крім іншого обумовлено гальмуванням швидкості проникнення через здрібнення розміру пор бетону [2], а також сприяє зменшенню усадки бетону [5].

Використання суміші ЗПЦ з МГДШ, золою винесення, конденсованим кремнеземом та потрійною сумішшю зменшує швидкість корозії (мінімум на 50%) та вплив ефекту тріщиноутворення за рахунок контролюючого фактору у

вигляді питомого опору всієї системи проти наявності кисню у ЗПЦ [4]. Додавання вапнякового порошку призводить до утворення гомо- та монокарбонату та стабілізації еттрингіту, який за відсутності вапняку перетворюється в моносулфат [9]. Так, введення 5% вапняку збільшує об'єм гідратів, хімічну усадку та міцність на стиск, водночас цей ефект посилюється за рахунок утворення додаткового оксиду алюмінію в результаті реакції з золою винесення при її додаванні. Комбінування гранульованого мікрокремнезему з твердим суперпластифікатором сприяє зростанню міцності, поверхневого електричного опору та стійкості щодо проникності для суспензії мікрокремнезему та гранул [10]. За даними досліджень, для бетону М40, виготовленого з ПЦ марки 53, найкращий коефіцієнт заміщення МГДШ щодо досягнення результату співставлення зі звичайним бетоном за міцністю на стиск складає 25% [13]. Використання суміші МГДШ з метакаоліном покращує властивості затверділого бетону шляхом ущільнення його мікроструктури [14].

Проти класичного бетону, заміна на порошок вулканічної пемзи (10 % та 20 %) з додаванням поліпропіленового волокна (до 0,50 %) зумовлюють незначне збільшення міцності на стик та зменшення сорбційної здатності за рахунок вмісту пемзи щодо бетонних сумішей з часткою заміни цементу 10% пемзою та 0,20 % волокна, а відповідні до добавок частки заміни у 10 % та 0,50 % оптимізують значення уявної міцності на розтяг і згин [18]. Додавання волокна до сумішей збільшує уявну міцність на розтяг і вигин, але зменшує осадження.

Ефективним пуцолановим матеріалом є кремнезем – при гідратації цементу реагує з портландитом $\text{Ca}(\text{OH})_2$, утворюючи більшу кількість гідратів силікату (С-S-H) та алюмінату кальцію (С-A-H), які сприяють зменшенню пористості та ущільнюванню структури бетону [19]. Щодо ефективної кількості кремнезему в бетоні, авторами зазначалися: частки заміщення цементних матеріалів від 8 % до 10 % [20] та до 30 % [11], котрі здатні прискорювати гідратацію цементу, скорочувати час початкового/кінцевого схоплювання завдяки утворенню додаткових центрів С-S-H, а також покращувати реологічні

властивості (пластичну в'язкість, межу плинності); збільшення частки до 15 % покращує аутогенічну усадку бетону та короткотривалі механічні властивості (міцність на стиск, модуль пружності на розтяг), знижує основну рухливість та ступінь розширення [21]; за значень 6 % та 10 % швидкість втрати міцності при 600 °C зменшується відповідно на 6,7 % та 14,1 %, а оптимальне дозування кремнезему та цемент/вода складає відповідно 6 % та 0,35 [22]; частки заміщення від 8 % до 12 % [15, 23, 24], з досягненням найвищої міцності на стиск і розрив через 28 днів, за оптимального значення 10 % зменшенням пористості (об'ємна частка нешкідливих і менш шкідливих пор складає < 200 нм) забезпечує найнижчу проникність, а отже найкращу стійкість проти дифузії корозійноактивних речовин; збільшення частки заміщення до 10 % на мікрокремнезем (вміст SiO₂ 86,3 %) та мікрокремнезем високої чистоти (вміст SiO₂ 96 %) зменшує осад на 27,0 % та 33,6 %, концентрацію кисню в бетоні – на 13,7 % та 25,5 %, загальну пористість – на 41,4 % та 57,3 % відповідно, ущільнюючи мікроструктуру за рахунок зменшення частки макропор (>1000 нм) з одночасним збільшенням частки мезо- (100-1000 нм) та капілярних пор (0-100 нм), збільшує його кубічну міцність на стиск та розколювання – на 26,7 % та 40,7 % і 44,7 % та 57,4 % відповідно [25]. Проте, додавання диспергатора на основі полікарбосилатного ефіру (дозування від 0,6 % до 2,4 % по масі в'язучого) до ЗПЦ зменшує в'язкість та межу плинності, міцність на стиск протягом першого дня через вплив ефекту розведення цементу та пригнічення кінетики його гідратації на ранній стадії [11]. Крім того, в умовах змінного змочування (модельний розчин морської води, натурні випробування в приливній зоні) бетонні суміші з часткою заміщення 7 % та 10 % на кремнезем, як і суміші з МГДШ, виявили більш високу втрату міцності проти ПЦ, а зі збільшенням кремнезему зростало капілярне водо-поглинання з погіршенням характеристик зразків щодо всіх умов впливу [26].

Комбіноване використання мікрокремнезему та ультрадисперсного TiO₂ (загальним рівень заміни 5 %, 10 % та 15 %) покращує експлуатаційні властивості як класичного цементного, так і фібробетону (сталева фібра у

кількості 0,5 % від об'єму бетону), з досягненням найкращих значень за показниками стійкості/міцності (на стиск, розтяг, вигин, удар), водопоглинання та сорбції при оптимальній суміші 9,5 % та $0,5\text{TiO}_2$ [27].

На відміну від річкового, кораловий піскобетон з ДЦМ (5 % метакаоліну), відрізняється відмінною довговічністю та вищою міцністю на ранній стадії стиску за рахунок високої водопоглинальної здатності коралового піску, усадки при висиханні та глибини карбонізації бетону, а підвищення стійкості щодо проникнення хлоридів / сульфатів забезпечується покращенням мікроструктури за рахунок пуцоланової реакції та внутрішнього затвердіння, водночас додаткове введення 15% доменних шлаків призводить до збільшення міцності на 19 % [28].

Включення відходів мармурового порошку (заміна 15 % піску), метакаоліну (заміна 10 % цементу) та кремнезему дозволяє зменшити глибину карбонізації бетону [29]. Часткова заміна цементу сумішшю золи винесення (поліпшує властивості бетону з періодом твердіння) з кремнеземом (поліпшує ранню міцність) покращує довговічність бетону щодо стійкості проти дифузії хлоридів та карбонізації [30], а комбінована суміш кремнезему та відходів скла (дрібний заповнювач) підвищує міцність свіжого та затверділого бетону [12, 31, 32]. Так, бетонна суміш за оптимального значення концентрації заповнювача 60 % у вигляді відходів медичного скла, як часткової заміни природнього подрібненого піску, мала найщільнішу структуру з більшою кількістю гідрату силікату кальцію та характеризувалася найефективнішим покращенням механічних властивостей та довговічності [32]. При дослідженні редиспергованих полімерів (дозування від 1 до 5 мас. %) на водоутримуючу здатність та набір міцності визначено, що вінілацетат/версатат і сополімер вінілакрилату можуть зменшувати руйнівний вплив агресивного середовища на конструкції з цементу [33].

Для бетонів з надвисокими експлуатаційними характеристиками додавання легких дисперсних заповнювачів (ЛДЗ) крупно-пористої структури в умовах підвищеної вологості демонструє високу абсорбцію та легку десорбцію,

зумовлюючи внутрішній ефект затвердіння, покращення якого досягається збільшенням вмісту заповнювачів та зменшенням розміру пор [34]. Також вони забезпечують легкість та високу міцність, водночас суттєве покращення внутрішнього ефекту затвердіння досягається попереднім змочуванням водою впродовж 24 годин, а зовнішнього – термічним способом з використанням сухого жару, сумісна дія яких покращує щільність міжфазної перехідної зони та зменшує пористість, що дозволяє збільшити міцність на стиск (> 155 МПа) та зменшити щільність (< 2100 кг/м³) [35].

Щодо екологічного аспекту, на виробництво ПЦ припадає $\sim 5\text{...}7$ % світових викидів CO_2 , отже цікавим буде використання відходів ливарного піску (ВЛП), який відіграє роль пустот в мінеральному заповнювачі [36] та геополімер-них бетонів [37]. Так, введення 40 % ВЛП (вміст кремнезему та глинозему перевищує 80 %, співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ складає 2,5) в комбінуванні з метакаоліном, дозволило збільшити міцність бетону, що самоущільнюється за відсутності збитків щодо інших його властивостей (міцність на стиск зросла на 17,2 % проти контрольного бетону у віці зразків 56 днів) [36]. Щодо геополімерних бетонів, то на думку авторів [37] вони, поруч з іншими ДЦМ, потенційно здатні стати стійкою альтернативою ПЦ та зменшити вплив бетонної промисловості на оточуюче середовище.

Армування бетонів

Задля покращення експлуатаційних властивостей найбільш розповсюдженим є армування бетонних конструкцій сталеву арматурою, яке супроводжується розвитком корозійного процесу під впливом проникнення агресивного середовища (хлоридів, сульфатів тощо), домінуючим контролюючим параметром якого є границя поділу сталь/бетон, оскільки ініціація корозії відбувається на нижній стороні арматури (щодо напрямлення лиття), незалежно від типу зв'язувального та співвідношення вода/бетон, проте сам корозійний процес характеризується стадійним перебігом процесів пасивації/депасивації [8].

Більш перспективним з цієї точки зору є використання фібр як самостійно, так і в комбінації з ДЦМ. Так, щодо дослідження впливу армування на властивості бетонів з метою отримання більш пластичного високоміцного матеріалу, авторами [38] було встановлено, що комбінування кремнезему, здатного за концентрації 15 % від маси цементу (водоцементне співвідношення 0,38) збільшувати механічну міцність та модуль пружності бетону, зі сталеву фібру (співвідношення сторін довжина/діаметр волокна 65 та 80, об'ємні частки волокна 0,5 % та 1 %), суттєво підвищує ударну в'язкість бетону, яка зростає зі збільшенням об'ємної частки волокна, а міцність сталевіфібробетона в загальному випадку визначається вмістом кремнезему, об'ємною часткою волокна та співвідношенням сторін волокна. Дослідження щодо впливу окремого та комбінованого впливу кремнезему (мікро- частка заміщення від 8 % до 12%, нано- частка заміщення від 1 % до 3 %) та сталевих (загнути кінці, частка заміщення від 0,2 % до 1,5 %) та форта-фероволокон (частка заміщення від 0,2 % до 0,8 %) на механічні властивості високоміцних бетонів (фібробетонів) виявили, що останні зменшують рухливість бетонного розчину проти сталевих, які суттєво збільшують міцність на стиск за рахунок більш високих значень границі міцності та модуля пружності [39].

Як і у випадку композитів на основі синтетичних матеріалів, армування біокомпозитами (напівсухий спосіб виготовлення) на основі лігноцелюлозних волокон деревних рослин (оптимальне співвідношення волокна, ПЦ, рідке скло Na_2SiO_3 та цементний камінь 1:3,5:0,7:0,07) обумовлює задовільні механічні властивості (вигин, міцність внутрішнього з'єднання) та термічну стабільність щодо термічного розкладу та карбонізації після 28 днів тверднення проти ЗПЦ [40]. Водночас, авторами також зазначається можливість вдосконалення сумісності фіброцементу шляхом поверхневої модифікації натуральних волокон та використання більш сумісних добавок.

Ефективними є поліпропіленові фібри [18, 41]. Проте порівняння впливу сталеві (кількість 15...25 кг/м³, довжина/діаметр – 50/1 мм) та поліпропіленові фібри (кількість 2...3 кг/м³, довжина/діаметр – 35/0,68 мм) на

експлуатаційні властивості довело, що сталева фібра більшою мірою підвищує міцність бетону на стик, але пропіленова – має кращий економічний ефект. Водночас, обидва типи дисперсної арматури однаково підвищують міцність на вигин на 27–34 %, морозостійкість на 50 циклів, корозійну стійкість у кислому середовищі (у кількості 20 кг/м³ та 2,5 кг/м³), покращуючи ресурс працездатності, зменшують стійкість проти стираності на 15–35 % [41].

Також розглядається в якості потенційної стійкої альтернативи традиційним ЗБК можливість армування бетону ЛДЗ та полімерними скло-/базальтовим фіброволокном [34, 35, 42].

ВИСНОВКИ

В даній роботі, представлено огляд на основні роботи за напрямком дослідження впливу наповнювачів та допоміжних цементуючих матеріалів у питанні зменшення руйнуючого впливу корозії на цементні та бетонні вироби.

Узагальнення розглянутої проблематики дозволяє стверджувати, що в різних умовах випробування та впливу руйнуючого середовища є різні аспекти, котрі впливають на зменшення руйнуючої дії середовищ не тільки як на контрольні склади так і на модифіковані суміші, що і підтверджується широкою вибіркою робіт пов'язаних з даною тематикою. Тому питання дослідження стійкості будівельних сумішей до впливу агресивних середовищ є суттєвою областю для розробки нових складів будівельних в'язучих та модифікації існуючих відповідно до постійного розвитку ринку будівельних матеріалів та досліджень їх властивостей.

Список літератури:

1. Polder, R.B., Peelen, W.H.A. (2002). Characterisation of chloride transport and reinforcement corrosion in concrete under cyclic wetting and drying by electrical resistivity. *Cem. Concr. Compos.*, 24(5), 427-435. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00074-9](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00074-9)
2. Uzal, B., Turanlı, L. (2003). Studies on blended cements containing a high volume of natural pozzolans. *Cem. Concr. Res.*, 33(11), 1777-1781. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00173-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00173-X)

3. Colak, A. (2003). Characteristics of pastes from a Portland cement containing different amounts of natural pozzolan. *Cem. Concr. Res.*, 33(4), 585-593. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01027-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01027-X)
4. Scott, A.N., Alexander, M.G. (2007). The influence of binder type, cracking and cover on corrosion rates of steel in chloride-contaminated concrete. *Mag. Conc. Res.*, 59(7), 495-505. <https://doi.org/10.1680/macrc.2007.59.7.495>
5. Ghrici, M., Kenai, S., Said-Mansour, M. (2007). Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. *Cem. Concr. Compos.*, 29(7), 542-549. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.04.009>
6. Rahmani, H., Ramazanianpour, A.A. (2008). Effect of binary cement replacement materials on sulfuric acid resistance of dense concretes. *Mag. Concr. Res.*, 60(2), 145-155. <https://doi.org/10.1680/macrc.2008.60.2.145>
7. Siad, H., Mesbah, H.A., Khelafi, H., Kamali-Bernard, S., Mouli, M. (2010). Effect of mineral admixture on resistance to sulphuric and hydrochloric acid attacks in self-compacting concrete. *Can. J. Civ. Eng.*, 37(3), 441-449. <https://doi.org/10.1139/L09-157>
8. Angst, U.M., Elsener, B., Larsen, C.K., Vennesland, Ø. (2011). Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold values. *Corrosion Science*, 53(4), 1451-1464. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.025>
9. De Weerd, K., Haha, M.B., Saout, G.L., Kjellsen, K.O., Justnes, H., Lothenbach, B. (2011). Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cem. Concr. Res.*, 41(3), 279-291. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.014>
10. Motahari Karein, S.M., Ramezani pour, A.A., Ebadi, T., Isapour, S., Karakouzian, M. (2017). A new approach for application of silica fume in concrete: Wet granulation. *Constr. Build. Mater.*, 157, 573-581. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.132>
11. Meng, W., Kumar, A., Khayat, K.H. (2019). Effect of silica fume and slump-retaining polycarboxylate-based dispersant on the development of properties of portland cement paste. *Cem. Concr. Compos.*, 99, 181-190. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.03.021>
12. Mehta, A., Ashish, D.K. (2020). Silica fume and waste glass in cement concrete production: A review. *J. Build. Eng.*, 29, 100888. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.100888>
13. Jahagirdar, A., Pathak S. (2022). Using GGBS, An Experimental Investigation of Concrete Characteristics Was Conducted (Ground Granulated Blast Furnace Slag). *IJRASET*, 10(V), 5109 - 5113. <https://doi.org/10.22214/ijraset.2022.43606>

14. Duan, P., Shui, Z., Chen, W., Shen, C. (2013). Enhancing microstructure and durability of concrete from ground granulated blast furnace slag and metakaolin as cement replacement materials. *J. Mater. Res. Technol.*, 2(1), 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.03.010>
15. Nguyen, L.K., Nguyen, T.T.T., Nguyen, S.T., Ngo, T.Q., Le, T.-H., Dang, V.Q., Ho, L.S. (2023). Mechanical properties and service life analysis of high strength concrete using different silica fume contents in marine environment in Vietnam. *J. Eng. Res.* <https://doi.org/10.1016/j.jer.2023.08.005>
16. Vaysburd, A.M., Emmons, P.H. (2004). Corrosion inhibitors and other protective systems in concrete repair: concepts or misconcepts. *Cement and Concrete Composites*, 26(3), 255-263. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00044-1](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00044-1)
17. Juenger, M.C.G., Siddique, R. (2015). Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cem. Concr. Res.*, 78(A), 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.018>
18. Zeyad, A.M., Khan, A.H., Tayeh, B.A. (2020). Durability and strength characteristics of high-strength concrete incorporated with volcanic pumice powder and polypropylene fibers. *J. Mater. Res. Technol.*, 9(1), 806-818. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.021>
19. Shekarchi, M., Rafiee, A., Layssi, H. (2009). Long-term chloride diffusion in silica fume concrete in harsh marine climates. *Cem. Concr. Compos.*, 31(10), 769-775. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.08.005>
20. Neville, A. (2000). Good reinforced concrete in the Arabian Gulf. *Mater. Struct.*, 33, 655-664. <https://doi.org/10.1007/BF02480605>
21. Mazloom, M., Ramezani-pour, A.A., Brooks, J.J. (2004). Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete. *Cem. Concr. Compos.*, 26(4), 347-357. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00017-9](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00017-9)
22. Behnood, A., Ziari, H. (2008). Effects of silica fume addition and water to cement ratio on the properties of high-strength concrete after exposure to high temperatures. *Cem. Concr. Compos.*, 30(2), 106-112. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.06.003>
23. Khan, M.I. (2003). Isoresponses for strength, permeability and porosity of high performance mortar. *Build. Environ.*, 38(8), 1051-1056. [https://doi.org/10.1016/S0360-1323\(01\)00111-1](https://doi.org/10.1016/S0360-1323(01)00111-1)
24. Imam, A., Kumar, V., Srivastava, V. (2018). Review study towards effect of Silica Fume on the fresh and hardened properties of concrete. *Adv. Concr. Constr.*, 6(2), 145 - 152. <https://doi.org/10.12989/acc.2018.6.2.145>

25. Luo, T., Hua, C., Liu, F., Sun, Q., Yi, Y., Pan, X. (2022). Effect of adding solid waste silica fume as a cement paste replacement on the properties of fresh and hardened concrete. *Case Stud. Constr. Mater.*, 16, e01048. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01048>
26. Ganjian, E., Pouya, H.S. (2009). The effect of Persian Gulf tidal zone exposure on durability of mixes containing silica fume and blast furnace slag. *Constr. Build. Mater.*, 23(2), 644-652. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.02.009>
27. Karthikeyan, B., Dhinakaran, G. (2018). Influence of ultrafine TiO₂ and silica fume on performance of unreinforced and fiber reinforced concrete. *Constr. Build. Mater.*, 161, 570-576. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.133>
28. Cheng, S., Shui, Z., Sun, T., Yu, R., Zhang, G. (2018). Durability and microstructure of coral sand concrete incorporating supplementary cementitious materials. *Constr. Build. Mater.*, 171, 44-53. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.082>
29. Ashish, D.K. (2019). Concrete made with waste marble powder and supplementary cementitious material for sustainable development. *J. Clean. Prod.*, 211, 716-729. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.245>
30. Anwar, M., Emarah, D.A. (2020). Resistance of concrete containing ternary cementitious blends to chloride attack and carbonation. *J. Mater. Res. Technol.*, 9, 3198-3207. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.066>
31. Huynh, T.-P., Ho, L.S., Ho, Q.V. (2022). Experimental investigation on the performance of concrete incorporating fine dune sand and ground granulated blast-furnace slag. *Constr. Build. Mater.*, 347, 128512. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128512>
32. Ho, L.S., Huynh, T.-P. (2022). Recycled waste medical glass as a fine aggregate replacement in low environmental impact concrete: Effects on long-term strength and durability performance. *J. Clean. Prod.*, 368, 133144. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133144>
33. Kovalenko, Y., Tokarchuk, V., Kovalenko, S., Vasykivych, O. (2022). Identifying the influence of redispersed polymers on cement matrix properties. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 118(6). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.262438>
34. Shen, P., Lu, L., Wang, F., He, Y., Hu, S., Lu, J., Zheng, H. (2020). Water desorption characteristics of saturated lightweight fine aggregate in ultra-high performance concrete. *Cem. Concr. Compos.*, 106, 103456. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103456>
35. Guo, K.-Z., Zhang, G.-Z., Li, Y., Yang, J., Ding, Q.-j. (2024). The mechanism of curing regimes on the macroscopic properties and microstructure of ultra-high performance

- concrete with lightweight aggregates. *J. Build. Eng.*, 82, 108236. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.108236>
36. Ashish, D.K., Verma., S.K. (2021). Robustness of self-compacting concrete containing waste foundry sand and metakaolin: A sustainable approach. *J. Hazard. Mater.*, 401, 123329. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123329>
37. Noushini, A., Nguyen, Q.D., Castel, A. (2021). Assessing alkali-activated concrete performance in chloride environments using NT Build 492. *Mater. Struct.*, 54(2), 57-71. <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01652-7>
38. Köksal, F., Altun, F., Yiğit, İ., Şahin, Y. (2008). Combined effect of silica fume and steel fiber on the mechanical properties of high strength concretes. *Constr. Build. Mater.*, 22(8), 1874-1880. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.04.017>
39. Hasan-Nattaj, F., Nematzadeh, M. (2017). The effect of forta-ferro and steel fibers on mechanical properties of high-strength concrete with and without silica fume and nano-silica. *Constr. Build. Mater.*, 137, 557-572. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.078>
40. Hasan, K.M.F., Horváth, P.G., Alpár, T. 2021. Development of lignocellulosic fiber reinforced cement composite panels using semi-dry technology. *Cellulose*, 28, 3631-3645. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03755-4>
41. Kos, Ž., Kroviakov, S., Kryzhanovskiy, V., Hedulian, D. (2022). Strength, Frost Resistance, and Resistance to Acid Attacks on Fiber-Reinforced Concrete for Industrial Floors and Road Pavements with Steel and Polypropylene Fibers. *Materials*, 15(23), 8339. <https://doi.org/10.3390/ma15238339>
42. Abed, M., Anagreh, A., Tošić, N., Alkhabbaz, O., Alshwaiki, M., Černý, R. (2022). Structural Performance of Lightweight Aggregate Concrete Reinforced by Glass or Basalt Fiber Reinforced Polymer Bars. *Polymers*, 14(11), 2142 <https://doi.org/10.3390/polym14112142>

УДК 666.9:519.6

DOI: 10.20535/iwccmm2024301928

КОМП'ЮТЕРНІ РОЗРАХУНКИ СИРОВИННИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ

Наталія ДОРОГАНЬ,
К.т.н., старший викладач
КПІ ім. Ігоря Сікорського
nataliyadorogan@ukr.net

Лев ЧЕРНЯК,
Д.т.н., професор
КПІ ім. Ігоря Сікорського
lpchernyak@ukr.net

Валентин СВІДЕРСЬКИЙ,
Д.т.н., професор
КПІ ім. Ігоря Сікорського
xtkm@kpi.ua

Анотація. В даній роботі розглянуто аспекти вдосконалення методики із застосуванням сучасного програмного забезпечення комп'ютерних розрахунків складу вихідних сировинних сумішей для виготовлення цементного клінкеру. Наведено принцип вирішення задачі створення нової комп'ютерної програми «Клінкер», що забезпечує оперативне визначення складу вихідних сировинних сумішей. Наведено приклади практичної реалізації програми для проведення комп'ютерних розрахунків складів двох- та трьохкомпонентних вихідних сумішей на основі хімічних складів нелімітованого числа різновидів потенційно можливої сировини. Показано, що отримані комп'ютерні розрахунки є базою для аналізу варіантів складу сумішей щодо відповідності рекомендованим модульним характеристикам, зменшення втрат при прожарюванні та відповідно викидів в атмосферу, кількості барвних оксидів та відповідно білизни, тощо. Вказується, що техніко-економічна ефективність використання створеної програми визначається можливістю розширення сировинної бази виробництва цементу з комплексним використанням природних і техногенних ресурсів, що відповідає задачам ресурсозбереження та сталого розвитку.

Ключові слова: цемент, клінкер, сировина, вихідна суміш, склад, розрахунки, характеристики.

Abstract. In this paper, the aspects of improving the methodology with the use of modern computer software for calculating the composition of raw material mixtures for the production of cement clinker are considered. The principle of solving the problem of creating a new computer program "Clinker" that provides prompt determination of the composition of raw material mixtures is presented. Examples of the practical implementation of the program for conducting computer calculations of the compositions of two- and three-component starting mixtures based on the chemical compositions of an unlimited number of varieties of potentially possible raw materials are given. It is shown that the obtained computer calculations are the basis for the analysis of options for the composition of mixtures in terms of compliance with the recommended modular characteristics, reduction of losses during firing and, accordingly, emissions into the atmosphere,

the amount of color oxides and, accordingly, whiteness, etc. It is indicated that the technical and economic efficiency of using the created program is determined by the possibility of expanding the raw material base of cement production with the integrated use of natural and man-made resources, which meets the objectives of resource conservation and sustainable development.

Key words: cement, clinker, raw materials, initial mixture, composition, calculations, characteristics.

Вступ

Практичне застосування сучасної обчислювальної техніки з середини ХХ століття стало вагомою передумовою науково-технічного прогресу. При цьому вдосконалення математичного апарату і створення нового програмного забезпечення [1-3] відкрили можливість використання комп'ютерних розрахунків для оперативного вирішення ряду технологічних задач, в тому числі стосовно виробництва будівельних в'язучих матеріалів [4-7].

Технологія виробництва цементу пов'язана з використанням значних обсягів карбонатної та глинистої сировини. Якість цементу може бути характеризувано: хімічним складом; числами коефіцієнту насичення і модулів, що відображають кількісне співвідношення основних оксидів; структурою, вмістом і морфологією основних клінкерних мінералів [8-11].

Склад сировинної суміші для отримання клінкеру є одним з головних факторів, що визначають особливості його структуроутворення і властивості цементу [12-14].

Існуюча методика визначення складу сировинної суміші тривалий час базується на розрахунках за хімічним складом 2÷4 обраних компонентів. Проте значне розширення різновидів потенційної природної та техногенної сировини для отримання цементу визначає актуальність вдосконалення методики із застосуванням сучасного програмного забезпечення комп'ютерних розрахунків складу вихідних сировинних сумішей, що стало метою даної роботи [15].

1. Принцип вирішення задачі

Склад портландцементного клінкеру характеризується: вмістом оксидів; значеннями коефіцієнту насичення **КН**, кремнеземного (силікатного) **n** та глиноземного **p** модулів; вмістом кристалічних утворень і склофази. Найбільш розповсюдженим є спосіб розрахунку сировинної суміші за заданими

значеннями $KH = 0,88 \dots 0,95$, $n = 1,90 \dots 3,0$, $p = 0,90 \dots 2,0$. При цьому кількість сировинних компонентів суміші повинна бути на одиницю більшою, ніж кількість заданих характеристик.

Принцип оперативної оптимізації вирішення задачі на комп'ютері на основі спеціального програмного забезпечення зводиться до наступного:

1. Вводиться таблиця з хімічним складом нелімітованого числа ймовірних сировинних компонентів (≥ 4).

2. Задаються значення KH (для розрахунку двокомпонентної суміші), KH і n (для розрахунку трикомпонентної суміші (рис. 1)).

3. За прийнятими формулами розрахунку визначаються всі поєднання по два, три або чотири компоненти, які забезпечують задані характеристики клінкеру. Таким чином при будь-якій достатньо великій сировинній базі можна оперативно визначити раціональні співвідношення компонентів у вихідній сировинній суміші.

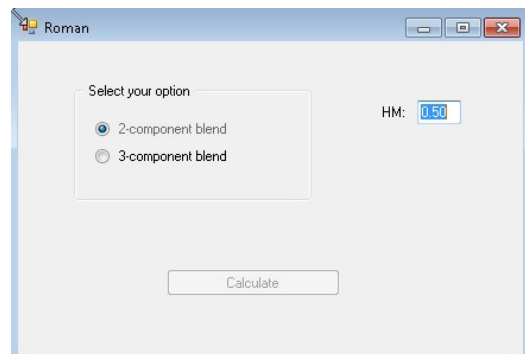


Рис. 1. Інтерактивне вікно на моніторі ПК

2. Практичне використання програми «КЛІНКЕР»

Розроблена програма «КЛІНКЕР» пройшла налагодження і ефективно використовується для кількісного визначення складу сировинних сумішей цементного клінкеру з заданими характеристиками з безлімітного числа можливих сировинних матеріалів. Крім того, операційна швидкість розрахунків дозволяє отримати значний обсяг аналітичної інформації.

Розрахунки та аналіз бінарних сировинних сумішей

Прикладом застосування програми «Клінкер» стали сировинні суміші на основі традиційної для виробництва цементу силікатної системи карбонатна

порода – глина. При цьому ставилася задача оцінити залежність необхідної кількості глини від різновиду карбонатного компонента.

Для розрахунків використовували дані хімічного складу сировини, що використовується цементними заводами України: полімінеральної глини Кривинського родовища та карбонатних порід - крейди Здолбунівського родовища, вапняку Дубовецького родовища, мергеля Бахчисарайського родовища.

Згідно з відомою методикою розрахунків бінарних сумішей в програму послідовно вводили як заданий параметр значення коефіцієнту насичення клінкеру в інтервалі $KH = 0,80 \dots 0,95$ із кроком 0,05.

Отримані результати комп'ютерних розрахунків (додаток А) дозволили виявити залежність концентрації глини в суміші від різновиду карбонатного компонента та залежність модульних характеристик клінкеру від складу вихідних сумішей (рис. 2,3).

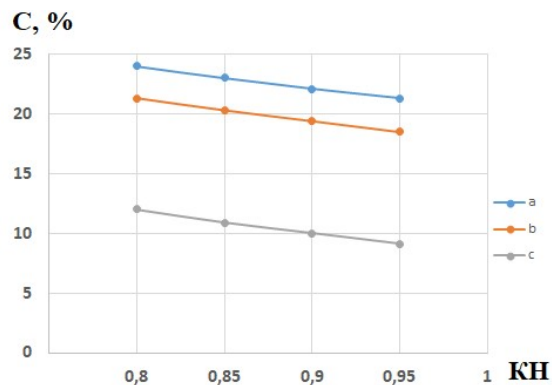


Рис. 2. Залежність вмісту кривинської глини (С) від коефіцієнту насичення КН клінкеру в бінарних системах на основі крейди (а), вапняку (b) і мергеля (c)

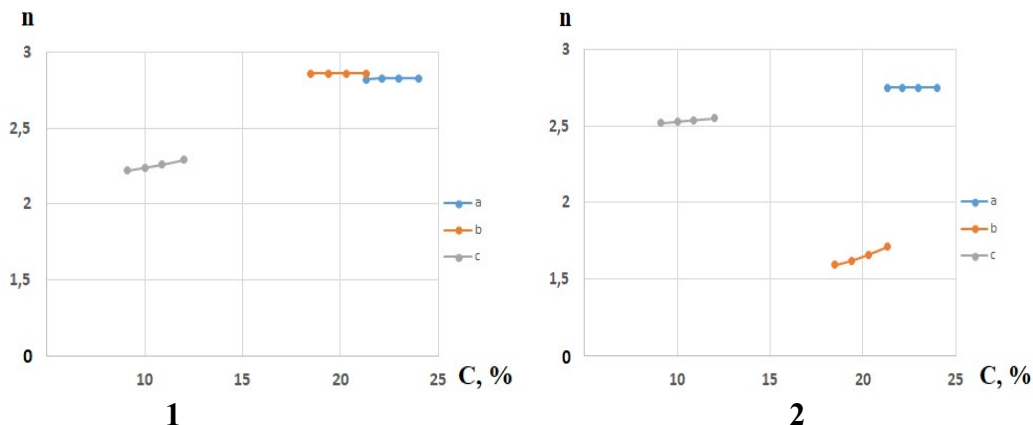


Рис. 3. Залежність кремнеземного n (1) і глинозкового р (2) модулів від вмісту кривинської глини (С) в бінарних системах на основі крейди (а), вапняку (b) і мергеля (c)

Очевидно, що необхідна для виготовлення клінкеру кількість глини в бінарних сумішах залежить від різновиду карбонатного компонента і в інтервалі значень $KH = 0,80 \dots 0,95$ становить:

- 21,3–24,0 мас. % при використанні крейди;
- 18,5–21,3 мас. % при використанні вапняку;
- 9,1–12,0 мас. % при використанні мергелю.

При вказаних концентраціях глини бінарні суміші мають забезпечити рекомендовані значення кремнеземного модуля клінкеру $n = 1,9 \dots 3,0$. Разом з тим, значення кремнеземного модуля залежать від коефіцієнту насичення та різновиду карбонатного компонента. Так, у випадку сумішей на основі крейди та вапняку в інтервалі $KH=0,80-0,95$ показники кремнеземного модуля практично не змінюються і знаходяться на приблизно однаковому рівні $n = 2,83 \dots 2,86$, а у випадку сумішей на основі мергелю є суттєво меншими – $n = 2,22 \dots 2,29$ і знаходяться в обернено пропорційній залежності від KH .

Значення глиноземного модуля відповідають рекомендованим $p = 0,9 \dots 2,0$ у випадку сумішей на основі вапняку і змінюються у вказаному інтервалі KH та концентрації глини від 1,59 до 1,71. У випадку сумішей на основі крейди або мергелю значення глиноземного модуля дещо перевищують рекомендовані та знаходяться відповідно на рівнях $p = 2,75$ і $p = 2,52 \dots 2,55$.

Розрахунки та аналіз 3-компонентних сировинних сумішей

Прикладом застосування програми «Клінкер» стали сировинні суміші на основі апробованої у промисловому виробництві цементу силікатної системи карбонатна порода – глина – коригуючи добавка. При цьому ставилася задача оцінити залежність необхідної кількості різновидів добавки.

Для розрахунків використовували дані хімічного складу сировини, що використовується цементними заводами України - крейди Здолбунівського родовища, полімінеральної глини Кривинського родовища та коригуючих добавок – відходів інших галузей промисловості. При цьому як добавки було обрано піритні недопалки (проба P_n) та відходи збагачення поліметалічної руди (проба), що значно відрізняються за хімічним складом (табл. 1).

Таблиця 1 – Хімічний склад коригуючи добавок

Код проби	Вміст оксидів, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	в.п.п.
Ві	8,34	19,88	3,56	28,72	5,03	7,59	26,88
Рп	20,18	4,31	68,71	1,67	1,72	0,76	2,65

Згідно з відомою методикою розрахунків 3-компонентних сумішей в програму послідовно вводили як задані параметри значення коефіцієнту насичення клінкеру КН та кремнеземного модуля n .

Отримані результати комп'ютерних розрахунків дозволили виявити залежність концентрації в сировинній суміші добавок-відходів різного генезису та складу від заданих характеристик клінкеру (рис. 4, 5). Встановлено, що при кремнеземному модулі $n = 2,0$ в інтервалі значень КН = 0,80...0,95 можливий вміст добавок відходів збагачення поліметалічної руди становить 9,2...10,2 мас. %, а піритних недопалків – 3,3...3,7 мас. %.

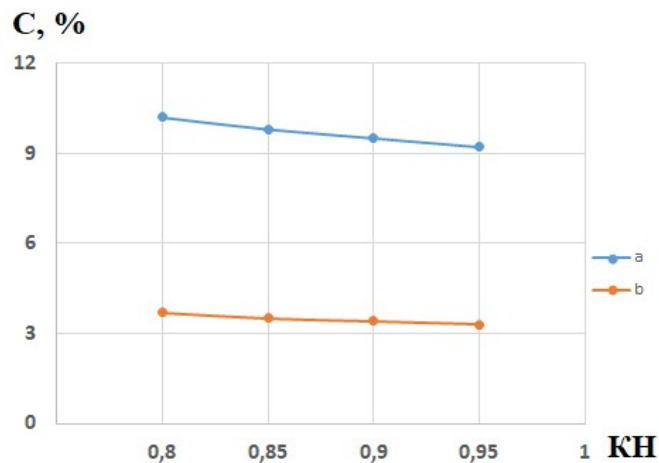


Рис. 4. Залежність вмісту відходів Ві (а) та Рп (б) від коефіцієнту насичення КН клінкеру в суміші на основі системи крейда-глина при $n = 2,0$

Значення глиноземного модуля відповідають рекомендованим $p = 0,9...2,0$ у випадку сумішей із застосуванням піритних недопалків і у вказаному інтервалі КН та концентрації добавки знаходяться на рівні $p = 1,07$. У випадку сумішей із застосуванням добавок-відходів Ві значення глиноземного модуля перевищують рекомендовані та знаходяться відповідно на рівні $p = 3,36...3,40$.

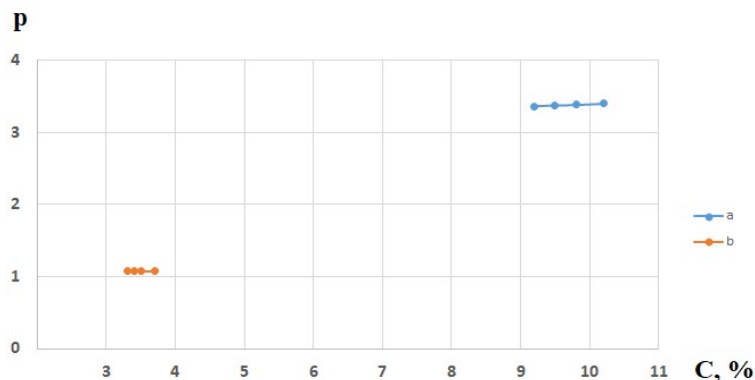


Рис. 5. Залежність глиноземного модуля p від вмісту відходів V_i (a) та P_n (b) в суміші на основі системи крейда-глина при $n = 2,0$

При рекомендованому $KH = 0,90$ в інтервалі значень кремнеземного модуля $n = 1,9-2,5$ в можливий вміст добавок відходів збагачення поліметалічної руди становить $3,2...11,0$ мас. %, а піритних недопалків – $1,1...4,0$ мас. % (рис. 6,7).

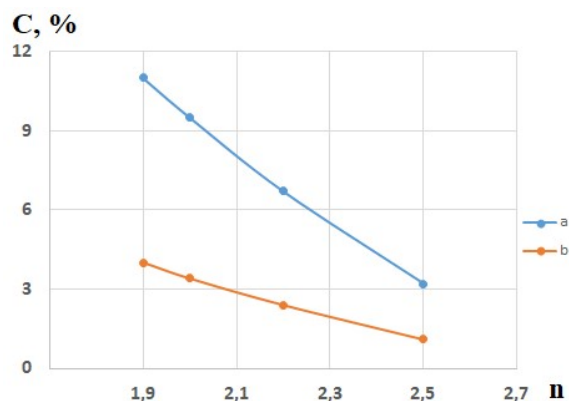


Рис. 6. Залежність вмісту відходів V_i (a) та P_n (b) від кремнеземного модуля n в суміші на основі системи крейда-глина при $KH = 0,90$

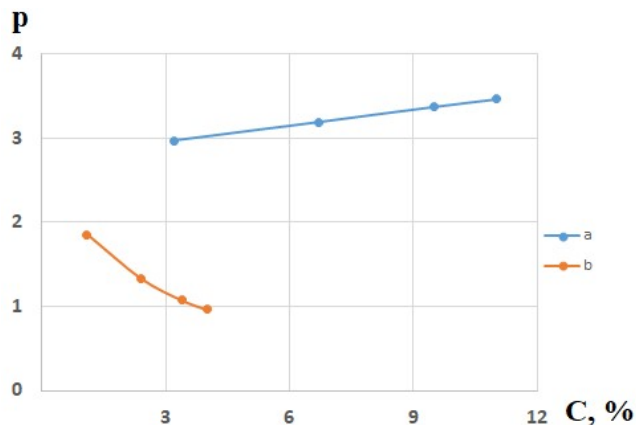


Рис. 7. Залежність глиноземного модуля p від вмісту відходів V_i (a) та P_n (b) в суміші на основі системи крейда-глина при $KH = 0,90$

Значення глиноземного модуля відповідають рекомендованим $p = 0,9...2,0$ у випадку сумішей із застосуванням піритних недопалків і у вказаному інтервалі КН та концентрації добавки знаходяться на рівні $p = 0,96...1,85$. У випадку сумішей із застосуванням добавок-відходів ВІ, значення глиноземного модуля перевищують рекомендовані та знаходяться відповідно на рівні $p = 2,97...3,46$.

Розрахунки та аналіз сировинних сумішей білого цементу

Аналіз результатів комп'ютерних розрахунків дозволяє прогнозно оцінити як вказані вище кількісні залежності складу вихідної суміші та характеристик клінкеру, так і його певні якісні характеристики.

Так, на основі результатів розрахунків трикомпонентних сумішей для отримання білого портландцементного клінкеру з волчеярівської крейди, володимирського каоліну та авдіївського кварцового піску встановлено ряд залежностей.

Із зміною співвідношення вказаних компонентів вихідної суміші при варіюванні числа коефіцієнту насичення та кремнеземного модулю суттєво змінюється концентрація барвних оксидів $Fe_2O_3 + TiO_2$ у клінкері та відповідно його білизна (рис. 8). Найменша концентрації барвних оксидів на рівні 0,46–0,51 мас. % досягається при значеннях $КН = 0,90...0,95$ і $n = 3,0...3,5$.

Відзначається, що із збільшенням кремнеземного модуля зменшується глиноземний модуль p (рис. 9). Для $КН = 0,80$ при збільшенні n від 2,0 до 3,5 числа глиноземного модуля зменшується з 19,70 до 17,36 або на 11,9 %, для $КН = 0,95$ при збільшенні n від 2,5 до 3,5 – з 18,70 до 16,54 або на 11,6 %.

За прогнозними розрахунками вмісту кристалічних фаз (згідно ДСТУ Б В.2.7-46:2010) клінкеру з мінімальною кількістю барвних оксидів дорівнює 0,46–0,50 мас. % характеризується утворенням 1,12–1,19 мас. % C_4AF , при цьому із збільшенням числа коефіцієнту насичення вірогідна кількість C_3S зростає, а C_2S – зменшується.

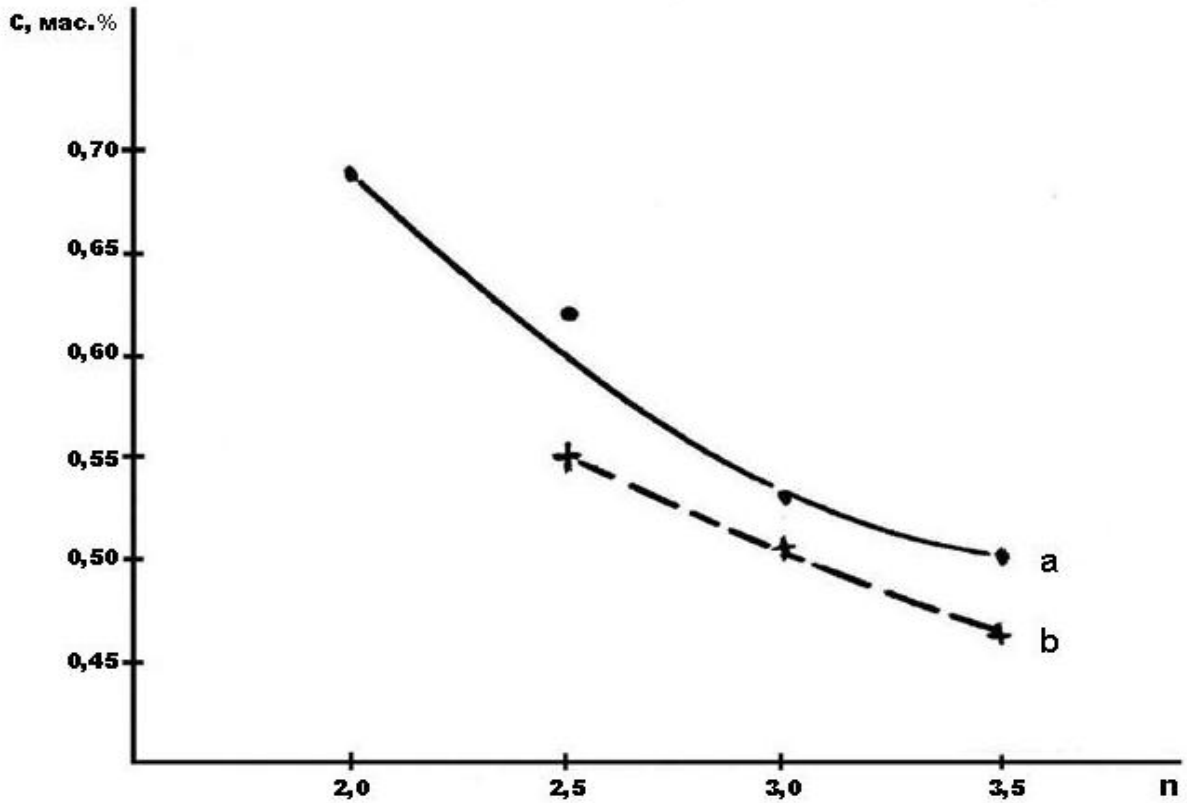


Рис. 8. Залежність вмісту барвних оксидів (С) від кремнеземного модулю (n) клінкеру при коефіцієнті насичення $KN=0,80$ (a) і $KN=0,95$ (b)

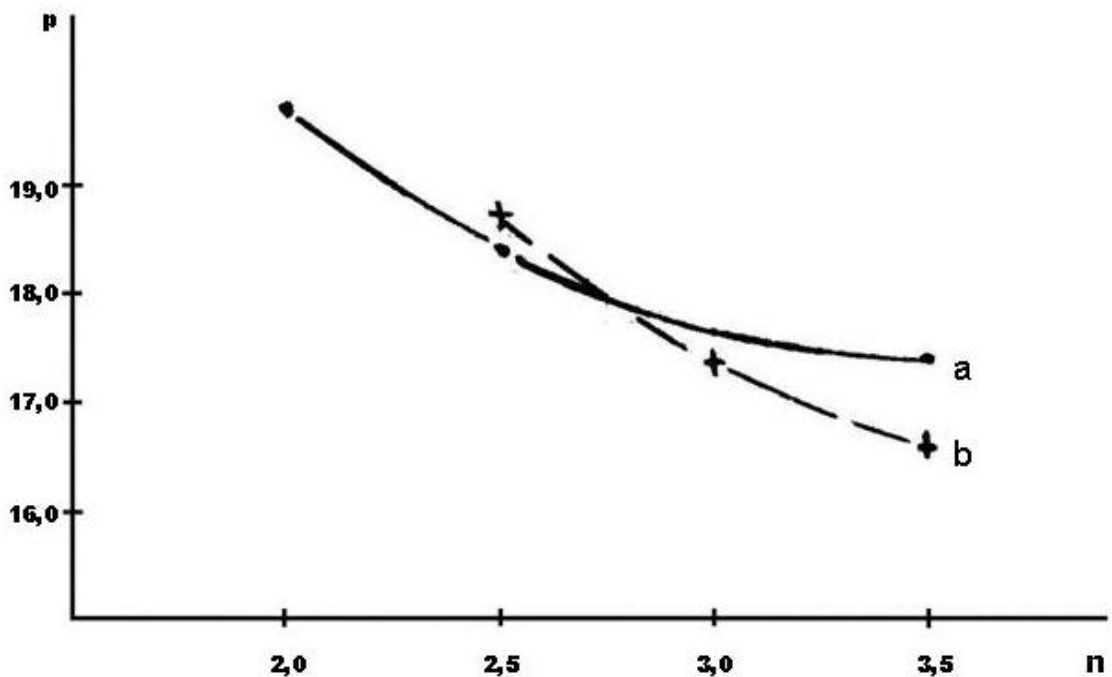


Рис. 9. Залежність глиноземного модулю (р) від коефіцієнту насичення (KN) клінкеру при коефіцієнті насичення $KN=0,80$ (a) і $KN=0,95$ (b)

ВИСНОВКИ

1. Створена комп'ютерна програма «Клінкер» забезпечує оперативне визначення складу вихідних сировинних сумішей для виготовлення цементного клінкеру.

2. Програма реалізує проведення комп'ютерних розрахунків складів двох- та трьохкомпонентних вихідних сумішей на основі хімічних складів нелімітованого числа різновидів потенційно можливої сировини.

3. Отримані комп'ютерні розрахунки є базою для аналізу варіантів складу сумішей щодо відповідності рекомендованим модульним характеристикам, зменшення втрат при прожарюванні та відповідно викидів в атмосферу, кількості барвних оксидів та відповідно білизни, тощо.

4. Техніко-економічна ефективність використання створених програм визначається можливістю розширення сировинної бази виробництва цементу з комплексним використанням природних і техногенних ресурсів, що відповідає задачам ресурсозбереження та сталого розвитку.

Список літератури:

1. Gabbrielli, M. & Martini, S. (2010). *Programming Languages: Principles and Paradigms*. Springer.
2. Tanenbaum, A.S. & Wetherall, D.J. (2011) *Computer Networks* (5th Edition). Prentice Hall. <https://balka-book.com/ua/author/andrew-s-tanenbaum-268039.htm>
3. Thomas, D. & Hunt, A. (2019). *The Pragmatic Programmer*. Addison-Wesley.
4. Ghasem, N. (2021). *Computer Methods in Chemical Engineering*. Taylor & Francis. <https://www.routledge.com/search?author=Nayef%20Ghasem>
5. Concrete Technology: New Trends, Industrial Applications: Proceedings of the International RILEM workshop. (1994). Taylor & Francis. <https://www.routledge.com/Concrete-Technology-New-Trends-Industrial-Applications-Proceedings-of-the-International-RILEM-workshop/Aguado-Gettu-Shah/p/book/9780367863685>
6. Dewar, J. (1999). *Computer Modelling of Concrete Mixtures*. CRC Press.
7. Vishtak, O., Golova, T., Vishtak N., Shtyrova, I., Mikheyev, I. (2022). Software module for automating the calculation of building structures. *Procedia Computer Science*, (213), 301–306.

8. *Теорія цементу*. под ред. Пащенко, А.А. (1991). Будівельник.
9. Taylor, H.F.W. (1997). *Cement Chemistry* (2 edition). Thomas Telford Publishing.
10. Kurdowski, W. (1991). *Chemia cement*. Warszawa: PWN.
11. Hewlett, P.C. (2004). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (4 edition). London: Butterworth-Heinemann.
12. Шабанова, Г.М., & Корогодська, А.М. (2012). *В'язучі матеріали. Текст лекцій*. Харків: НТУ «ХП».
13. Черняк, Л.П. (2013). Особливості структуроутворення дисперсних систем у технології портландцементу. *Технологический аудит и резервы производства*. Т(6.-5(14)), 8-10.
14. Chernyak, L., Sviderskyu, V., Tokarchuk, V., Dorogan, N. (2020). To the Question of Structure Formation of Dispersed Systems in Cement Technology. *World Journal of Applied Chemistry*, (5/3), 41-46. <http://dx.doi.org/10.11648/j.wjac.20200503.11>
15. Свідоцтво про реєстрацію авторського права №49371 Комп'ютерна програма «КЛІНКЕР» / Дорогань, Н. О., Свідерський, В.А., Черняк, Л.П. (2013).

СЕКЦІЯ 3
КЕРАМІЧНІ ТА СКЛОПОДІБНІ МАТЕРІАЛИ

УДК: 666.3

DOI: 10.20535/iwccmm2024302947

ВИКОРИСТАННЯ ВІДПРАЦЬОВАНОГО СОРБЕНТУ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА КЕРАМЗИТОВОГО ГРАВІЮ

Антоніна БОНДАРЄВА,
PhD, асистент
КПІ ім. Ігоря Сікорського,
a.bondarieva@kpi.ua

Вікторія ТОБІЛКО,
К.т.н., доцент
КПІ ім. Ігоря Сікорського,
vtobilko@gmail.com

Дмитро ШЕЙКО,
Студент
КПІ ім. Ігоря Сікорського,
dimaseko2017@gmail.com

Анотація. Актуальність роботи зумовлена необхідністю розширення сировинної бази для виробництва керамзитового гравію. Запропоновано використання відпрацьованого силікатного залізовмісного сорбенту, як одного з компонентів керамзитової шихти. В якості базового складу керамічної маси використовували червону та спонділову глину (Київська обл.) у співвідношенні 3:2. Відпрацьований сорбент додавали до шихти у кількості 15 мас. % для корегування хімічного складу та властивостей керамічної маси. Формування гранул керамзитового гравію проводили пластичним способом (формувальна вологість 20,5 %) з використанням лабораторного екструдера. Досліджено процес спучування зразків в інтервалі температур 1100–1150 °С. Встановлено, що додавання відпрацьованого сорбенту дозволяє знизити температуру спучування до 1125 °С та скоротити тривалість процесу до 5 хв.

Ключові слова: місцева сировина, пластичне формування, пористий заповнювач, температура спучування, утилізація.

Abstract. The relevance of the work is due to the need to expand the raw material base for the production of expanded clay gravel. It is proposed to use the spent silicate iron-containing adsorbent as one of the components of the expanded clay charge. The basic composition of the ceramic mass was 2 types of clay (Kyiv region) in a ratio of 3:2. The spent adsorbent was added to the charge in the amount of 15 wt.% to adjust the chemical composition and properties of the ceramic mass. The formation of expanded clay gravel granules was carried out by the plastic method (moulding moisture content of 20.5 %) using a laboratory extruder. The swelling process of samples at temperatures between 1100 °C and 1150 °C was investigated. It was found that the addition of a spent adsorbent can reduce the swelling temperature to 1125 °C and reduce the process duration to 5 min.

Key words: local raw materials, plastic forming, porous aggregate, swelling temperature, utilization.

Керамзитовий гравій – будівельний матеріал, який завдяки своїм технічним характеристикам може використовуватись не лише як заповнювач бетонів, теплоізолюючий або фільтруючий матеріал, а й для будівництва інфраструктурних об'єктів. Наприклад, для створення ізоляції на дорожніх та залізничних насипах, оскільки може витримувати тривалі динамічні навантаження [1].

На території України знаходиться достатня кількість родовищ глинистої сировини, яка придатна для виготовлення керамзитового гравію. Але, станом на сьогодні, значна їх частина знаходиться на тимчасово окупованих російською федерацією територіях або в зоні активних бойових дій. Тому виникає необхідність розширення сировинної бази, яке може бути реалізовано зокрема шляхом часткового використання промислових відходів, що дозволить покращити ефективне використання природних ресурсів, зменшити витрату енергоносіїв та знизити собівартість готової продукції.

Аналіз наукових досліджень показав, що в технології виготовлення будівельних матеріалів та сумішей, перспективним є використання відходів переробки сільськогосподарської продукції, роботи теплоелектростанцій, фармацевтичного скла тощо [2–4]. В роботах [5, 6] була розглянута можливість утилізації силікатних сорбентів, після їх використання для очищення забруднених водних систем від сполук Cu(II) та Cr(VI) , в технологічному процесі виробництва керамічних будівельних матеріалів (цегли, плитки). При проведенні експериментів з витримки отриманих матеріалів в потенційних середовищах їх експлуатації встановлено, що вторинне забруднення навколишнього середовища іммобілізованими токсикантами відсутнє. Отже, їх можна використовувати в технологіях виготовлення будівельних матеріалів, що передбачають високотемпературну обробку (від $950\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Метою даної роботи було отримання керамзитового гравію пластичним способом на основі місцевої сировини (Київської обл.) та відпрацьованого залізовмісного силікатного сорбенту.

Згідно з ДСТУ Б.В.2.7-14-94 [7] глиниста сировина, яка використовується для виробництва керамзитового гравію повинна мати число пластичності не менше 10, а її хімічний склад відповідати вимогам, що наведені в табл.1.

Таблиця 1 – Хімічний склад керамзитової глинистої сировини, мас.%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO+Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	SO ₃	F ₂	Cl ₂	Органіка
≤ 70	10-25	0,1-2,0	2,5-12	<6,0	<4,0	1,5-6,0	<1,5	<0,5	<1,5	<3,0

Відомо, що проходження процесу спучування, відбувається за умови одночасного поєднання піропластичного стану глини з інтенсивним газовиділенням всередині гранули. Факторами, які обумовлюють ці процеси є реакції розкладу та відновлення оксидів заліза при взаємодії з органічними сполуками, хімічно зв'язана вода та розкладання слюдистих мінералів.

Базовий склад керамічної маси готувався з червоної та спонділової глини в співвідношенні 3:2 відповідно. Для корегування її хімічного складу (по вмісту Fe₂O₃) та властивостей, в шихту додавали 15 мас.% відпрацьованого сорбенту. Для цього його попередньо висушували до постійної маси при температурі 105°C та подрібнювали до отримання фракції ≤ 0,2 мм. В якості органічної добавки використовували активоване вугілля. Скорочений хімічний склад запропонованої шихти є наступним, мас.‰: 55,62 SiO₂, 15,38 Al₂O₃, 3,87 Fe₂O₃ та 4,30 CaO. За числом пластичності, що дорівнює 21, вона належить до середньопластичної сировини.

Формування керамзитових гранул здійснювали на лабораторному екструдері при формувальній вологості керамічної маси 20,5 %. Спучування зразків проводили в інтервалі температур 1100-1150 °C та витримкою 5-10 хв. На рис. 1 представлені фото отриманих зразків керамзитового гравію в розрізі.

Візуальний аналіз отриманих зразків вказує на те, що при температурі 1150 °C та витримці 10 хв, спучування зразку базового складу не відбувається. Для зразку, до складу якого було додано відпрацьований сорбент, за аналогічних умов спостерігається поява поверхневого металічного блиску, що характерно для розкладання слюдистих мінералів. Пориста структура неоднорідна, а стінки пор крихкі та оскловані.

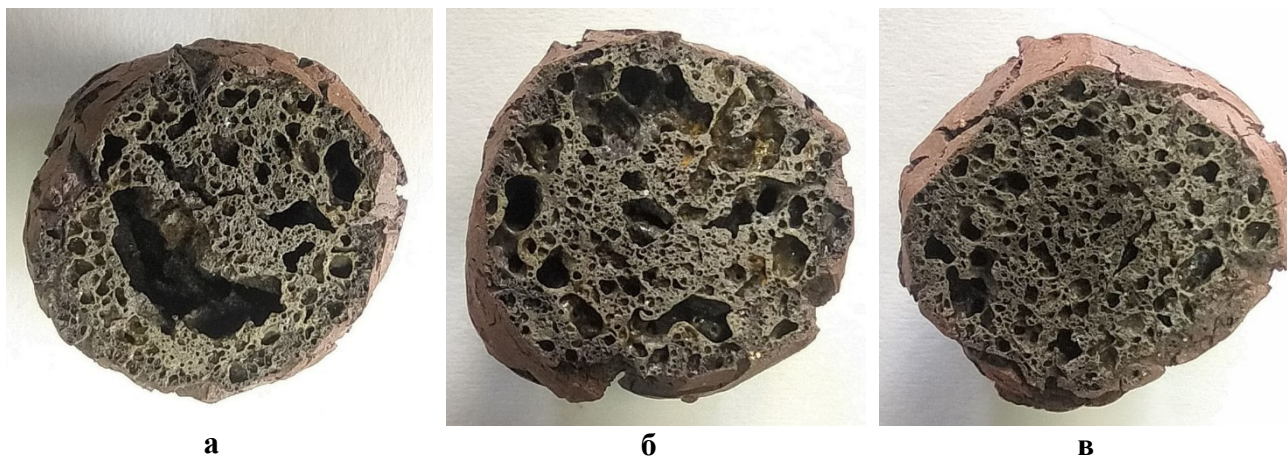


Рис. 1. Отримані зразки керамзитового гравію при різних умовах спучування (а – 5 хв при 1150 °С, б – 10 хв при 1125 °С, в – 5 хв при 1125 °С)

При зменшенні часу спучування на 5 хв (рис. 1а) отриманий керамзитовий гравій має кращу пористу структуру, оплавлення стінок пор майже не спостерігається. Водночас, процеси спучування відбуваються достатньо активно, тому пори переважно крупні, що дозволяє зробити припущення про доцільність зменшення температури спучування. Так, при зниженні температури до 1125 °С, незалежно від часу витримки, керамзит-сирець збільшується в об'ємі вдвічі. Найбільш однорідна та розвинена пориста структура спостерігається для зразку, витримку якого проводили 5 хв (рис. 1в). При наступному зниженні температури до 1100 °С основні фізико-хімічні процеси утворення керамзиту не проходять.

ВИСНОВКИ

У роботі проведено дослідження щодо доцільності використання відпрацьованого залізовмісного силікатного сорбенту в технології виробництва керамзитового гравію на основі глинистої сировини Київської області. Встановлено, що його додавання у кількості 15 мас.% покращує хімічний склад шихти, зокрема встановлює вміст Fe_2O_3 на оптимальному для проходження процесу спучування рівні. Показано, що спучування керамічної маси запропонованого хімічного складу відбувається вже при температурі 1125 °С.

Список літератури:

1. Furuberg, T., Watn, A., & Amundsgård, K. O. (2000). Effects of Leca insulation in roads and railways. *Ground Freezing 2000-Frost Action in Soils* (pp. 203-207). CRC Press. Retrieved from <https://www.taylorfrancis.com/chapters/edit/10.1201/9781003078654-43/effects-leca-insulation-roads-railways-furuberg-watn-amundsg%C3%A5rd>
2. Дорогань, Н. (2023). Питання утилізації відходів промисловості в хімічній технології цементу. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, 34(73), 8–14. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.2.2/02>
3. Федоренко, О.Ю., Самойленко, Н.М., Баранова, А.О., Лісачук, Г.В. & Кривобок, Р.В. (2023). Розробка складу матової поливи з використанням фармацевтичних скловідходів для виробництва кармограніту. *Питання хімії та хімічної технології*, 5, 123-134. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-150-5-123-134>
4. Хоменко, О.С., Срібняк, Н.М., Грецай, С.О., Телющенко, І.Ф., Івченко, В.Д., & Душин, В.В. (2019). Розробка комплексної вигоряючої добавки для виробництва поризованої будівельної кераміки з підвищеною міцністю. *Питання хімії та хімічної технології*, 3, 166-175. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-166-175>
5. Spasonova, L., Subbota I., & Sholom A. (2021). Devising technology for utilizing water treatment waste to produce ceramic building materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1(10(109)), 14–22. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.225256>
6. Bondarieva, A., & Tobilko, V. (2023). Utilization of spent adsorbent in a ceramic matrix. *Engineering Proceedings*, 56(1):138. <https://doi.org/10.3390/ASEC2023-15906>
7. ДСТУ Б.В.2.7-14-94. Будівельні матеріали. Сировина глиниста для виробництва керамзитового гравію та піску. Технічні умови.

УДК: 666.3.046.4:666.7-128

DOI: 10.20535/iwccmm2024302780

ІННОВАЦІЙНІ МЕТОДИ ВИПАЛУ КЛІНКЕРНОЇ ЦЕГЛИ

Олександра БОГАТКОВА

Студентка

КПІ ім. Ігоря Сікорського

Bogatkova.oleksandra@lil.kpi.ua**Марія ЗОТЬКО**

Студентка

КПІ ім. Ігоря Сікорського

zotko.maria@lil.kpi.ua

Анотація. Серед великого асортименту виробів будівельної кераміки клінкерна цегла відрізняється своїми експлуатаційними характеристиками (високою міцністю, довговічністю, стійкістю до впливу атмосферних опадів) та естетичністю. Зважаючи на широке застосування її при будівництві різних споруд, облицюванні фасадів та мощенні доріг, актуальним є дослідження, направлені на пошук альтернативних, більш економічних та екологічних у порівнянні із традиційними, методів випалу керамічної цегли. Метою даної роботи було проведення огляду сучасних інформаційних джерел щодо інноваційних методів випалу керамічної цегли та аналіз їх переваг та недоліків. Розглянуто електроіндукційний та мікрохвильовий способи випалу виробів будівельної кераміки та показана перспективність їх застосування при виготовленні клінкерної цегли. Незважаючи на значні переваги (швидкість, менша енергоємність та екологічність) існують також недоліки, зокрема, дороговизна обладнання та складність масштабування запропонованих технологій на сучасних керамічних заводах. Не дивлячись на це, на сьогоднішній день окремі керамічні підприємства Німеччини та Італії впроваджують розглянуті в роботі інноваційні методи випалу клінкерної цегли.

Ключові слова: клінкерна цегла, тунельна піч, енергоємність виробництва, інноваційні методи випалу, електроіндукційний метод, мікрохвильовий випал

Abstract. Among the large assortment of construction ceramics, clinker brick is distinguished by its operational characteristics (high strength, durability, resistance to atmospheric precipitation) and aesthetics. Taking into account its wide application in the construction of various buildings, facing facades and paving roads, research aimed at finding alternative, more economical and ecological compared to traditional methods of firing ceramic bricks is relevant. The purpose of this work was to review modern information sources on innovative methods of firing ceramic bricks and analyze their advantages and disadvantages. The electro-induction and microwave methods of firing building ceramics are considered and the perspective of their application in the production of clinker bricks is shown. Despite the significant advantages (speed, lower energy consumption and environmental friendliness), there are also disadvantages, in particular, the high cost of equipment and the difficulty of scaling the proposed technologies in modern ceramic factories. Despite this, to date, individual ceramic enterprises in Germany and Italy are implementing the considered innovative methods of firing clinker bricks.

Key words: clinker brick, tunnel kiln, energy intensity of production, innovative firing methods, electric induction method, microwave firing

Клінкерна цегла – один з найміцніших та естетично привабливих будівельних матеріалів. На сьогоднішній день спостерігається стрімке зростання попиту на цей вид продукції. У 2022 році обсяг продажу такої цегли склав \$100 млрд, а прогнози на 2027 рік свідчать, що про подальше його збільшення до \$130 млрд. Така позитивна динаміка обумовлена не лише значним попитом на якісні та довговічні будівельні матеріали, а і посиленою увагою виробників до екологічних аспектів будівництва. Лідерами у виробництві клінкерної цегли є країни Азії, на які припадає 40 % світового ринку. За ними йдуть Європа (30 %), Північна Америка (20 %) та інші регіони (10 %), які мають значні запаси глинистої сировини, необхідної для виготовлення клінкерної цегли, а також розвинену інфраструктуру та технологічні можливості [1].

Унікальні властивості такої цегли роблять її незамінною у багатьох сферах будівництва. Завдяки своїй естетичній привабливості, стійкості до атмосферних впливів та довговічності, вона широко використовується для облицювання фасадів та інтер'єрів. Крім того, різноманітність кольорів, текстур та форм дозволяє створювати унікальні архітектурні рішення, а висока міцність клінкерної цегли робить її чудовим матеріалом для зведення стін, фасадів, несучих колон, арок та інших конструкцій. При цьому стійкість до механічних навантажень, перепадів температур та вологи гарантує надійність та довговічність будівель. Завдяки структурі та експлуатаційним властивостям, яких набуває клінкерна цегла у процесі випалу, вона стійка до стирання, ковзання та атмосферних впливів, що робить її ідеальною для мощення доріг, тротуарів, пішохідних зон, майданчиків та інших поверхонь.

Традиційно випал клінкерної цегли проводять у тунельній печі. Незважаючи на численні переваги, застосування даного виду високотемпературної термічної обробки сирцю, він має ряд суттєвих недоліків. До них можна віднести велику енергоємність процесу, що призводить до високих витрат енергоносіїв, та значну її тривалість. Загалом, час випалу клінкерної цегли може сягати від 8 до 12 годин, що значно уповільнює

виробничий процес та обмежує можливості для нарощування обсягів виробництва. Крім того, згідно даних, представлених в роботі [2] під час випалу однієї тони керамічної цегли у навколишнє середовище в результаті спалювання газоподібного палива відбувається викид тони CO_2 та інших парникових газів, що, як відомо, негативно впливає на зміну клімату. На даний час пропонуються інноваційні альтернативні методи випалу клінкерної цегли, які дозволяють значно покращити екологічні та економічні показники виробництва. До них відносять електроіндукційний метод та мікрохвильовий випал.

Електроіндукційний метод для нагрівання та випалу керамічної цегли оснований на використанні дії електромагнітного поля. Його основними перевагами є скорочення часу випалу до 4 годин та вища енергоефективність процесу в порівнянні з використанням тунельних печей. Це призводить до зниження витрат на виробництво клінкерної цегли та зменшення викидів CO_2 в атмосферу. Крім того, даний метод відрізняється своєю екологічністю, так, як при його реалізації можна використовувати електроенергію з відновлюваних джерел, що дозволить значно зменшити негативний вплив на довкілля. При цьому, слід відмітити, що впровадження електроіндукційної технології випалу потребує значних інвестицій у нове обладнання. Це може бути серйозним економічним бар'єром для багатьох виробників клінкерної цегли. Крім того, на даний момент сучасні електроіндукційні установки не можна використовувати для випалу клінкерної цегли великих розмірів або виробів, які мають складні архітектурні елементи, що дещо обмежує широке використання даного методу [3].

На стадії розробки знаходиться інноваційна технологія випалу клінкерної цегли з використанням мікрохвильового випромінювання. Перевагами даного виду термообробки є її швидкість (до 30 хвилин), економічність та екологічність. До недоліків слід віднести те, що дана технологія знаходиться на стадії дослідження і для впровадження її в промислових масштабах слід продовжувати подальші випробування. Крім того, на ефективність проходження процесу мікрохвильового випалу керамічної цегли, суттєво впливає склад

сировинних компонентів та спосіб підготовки маси, а для одержання продукції високої якості необхідно розробити чітку систему контролю виробництва [4].

Представлені в роботі інноваційні методи випалу клінкерної цегли вже впроваджуються на окремих виробництвах. У Німеччині компанія Xella використовує електроіндукційний випал, що дозволяє їй скоротити викиди CO₂ у навколишнє середовище на 40 % та економити 10 % енергії. В Італії організація Wienerberger застосовує мікрохвильовий випал для виробництва такого виду керамічної продукції, що приводить до економії 25 % енергії та зменшує викиди парникових газів у атмосферу на 20 % [1].

ВИСНОВКИ

Таким чином, зважаючи на зростання попиту на клінкерну цеглу, значну увагу на економічність та екологічність технології її виробництва, а також перспективність впровадження інноваційних методів випалу, розширюються можливості для виробників щодо модернізації існуючих підприємств. Це дозволить їм не тільки збільшити обсяги виробництва керамічної цегли, але й суттєво зменшити негативний вплив на довкілля.

Список літератури:

1. Ltd, R. a. M. (n.d.-b). *Global Clay Brick Market 2024-2028 - Research and Markets*. Research and Markets Ltd 2024. <https://www.researchandmarkets.com/report/clay-building-brick#product--tags>
2. О. Ю. Федоренко, Л. П. Щукіна, М. І. Рищенко, Л. В. Присяжна. (2018) Клінкерні керамічні матеріали на основі природної і техногенної сировини України: монографія: ТОВ «Планета Прінт». – с. 175-185.
3. HLQ Induction Equipment Co.,Ltd. (2020, September 12). *Basic and principle of induction heating, what's induction heating*. <https://dw-inductionheater.com/Basic-Induction-Heating> .
4. Lord, M. (2018, September 13). *Electrifying Industry*. http://books.google.ie/books?id=6DBZuwEACAAJ&dq=Electrifying+industry&hl=&cd=1&source=gs_api

UDC: 666.1.016.1(045)

DOI: 10.20535/iwccmm2024302446

HYDROTHERMAL METHOD OF MAKING GLASS MIXTURE USING HIGH-SILICA RAW MATERIALS

Nataliia ZHDANIUK,Candidate of Technical Sciences (Ph.D.)
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,
zhdanyukn.kpi@gmail.com**Mykola PLEMYANNIKOV,**Candidate of Technical Sciences (Ph.D.)
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,
plemja46@gmail.com**Nataliia KUSA,**Bachelor student
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,
natasha.kusa.hm@gmail.com

Abstract. The paper substantiates the possibility of expanding the raw material base of glass production through the use of high-silica raw materials - tripoli. The main component of glass SiO_2 occurs at the expense of amorphous silica contained in the tripoli. The charge was prepared by a hydrothermal method. Autoclave treatment of the fired mixture was carried out at a temperature of 180 °C for 4 hours at a pressure of 0.5 MPa using Na_2CO_3 . Thermal analysis of the conventional charge showed that dehydration reactions last up to 200 °C, while for the hydrothermal charge dehydration occurs up to 500 °C, which is explained by the release of chemically bound water of siloxane, silanol and silandiol groups. XRD data confirm that the hydrothermal charge at a temperature of 1000 °C is practically amorphized, and at 1200°C all reflexes are absent, indicating a 100 % glassy state. The use of hydrothermal charge allows to reduce the glass melting temperature by 200 °C.

Key words: hydrothermal charge, glass, thermal analysis, tripoli, XRD.

Анотація. У роботі обґрунтовано можливість розширення сировинної бази скляного виробництва за рахунок використання висококремнеземної сировини – трепелу. Основний компонент скла SiO_2 відбувається за рахунок аморфного кремнезему, що міститься в трепелі. Шихту готували гідротермальним методом. Автоклавну обробку випаленої суміші проводили при температурі 180 °C протягом 4 годин при тиску 0,5 МПа з використанням Na_2CO_3 . Термічний аналіз звичайної шихти показав, що реакції дегідратації тривають до 200 °C, тоді як для гідротермічної шихти дегідратація відбувається до 500 °C, що пояснюється виділенням хімічно зв'язаної води силоксанових, силанольних і силандіольних груп. Дані XRD підтверджують, що гідротермальний заряд при температурі 1000 °C практично аморфізований, а при 1200 °C всі рефлекси відсутні, що свідчить про 100 % склоподібний стан. Використання гідротермічної шихти дозволяє знизити температуру плавлення скла на 200 °C.

Ключові слова: гідротермальний заряд, скло, термічний аналіз, трепел, XRD

The charge for glass production was prepared using two methods: hydrothermal and conventional. The composition of the charges was selected so that the welded glass corresponded to conventional container glass in terms of its composition. The charge produced in this way has a number of advantages: high homogeneity, increased reactivity and low-temperature melting [1].

The results of the differential thermal analysis of the charges indicate that phase transformations in the hydrothermal charge occur and end at significantly lower temperatures than in the ordinary charge.

X-ray phase analysis was performed for samples of ordinary and hydrothermal charges heated to a temperature of 600, 800, 1000, 1200 °C. This made it possible to trace their transformation during the heat treatment process. The XRA data confirm that tripoli has a high degree of amorphousness, unlike quartz sand. In the hydrothermal charge, the rate of all reactions is much higher, as evidenced by the decrease in reflexes at lower temperatures compared to the ordinary charge [2]. Thus, the hydrothermal charge at a temperature of 1000 °C is almost amorphous, and at 1200 °C all reflexes are absent, which indicates a 100 % glassy state. In the ordinary charge, even at 1200°C, peaks corresponding to crystalline silica are observed [3].

Visual observation of the stages of glass formation showed that at 1200 °C the hydrothermal charge is practically welded, with only residual «gnats» observed. For the ordinary charge, we observe the partial appearance of a vitreous phase with a large amount of foam in the surface layers and significant bubbles.

CONCLUSIONS

The studies confirmed the advantages of using a hydrothermal charge with tripoli compared to a ordinary charge for the production of container glass. The use of this method allows to reduce the glass melting temperature by 200 °C compared to ordinary melting. In addition, the hydrothermal charge can be compacted, which will significantly improve the environmental friendliness of the glassmaking process.

References:

1. Febriana, E., Mayangsari, W., Yudanto, S. D., Sulistiyono, E., Handayani, M., Firdiyono, F., ... & Soedarsono, J. W. (2024). Novel method for minimizing reactant in the synthesis of sodium silicate solution from mixed-phase quartz-amorphous SiO₂. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 100656. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100656>
2. Plemiannikov, M. M., & Zhdaniuk, N. V. (2024). Novi sklopodibni materialy i metody yikh syntezu. *Khimiia sklopodibnykh materialiv. (In Ukrainian)*.
3. Plemiannikov, M. M., & Zhdaniuk, N. V. (2022). Fizychna khimiia tuhoplavkykh nemetalevykh i sylikatnykh materialiv. *(In Ukrainian)*.

УДК: 666.1.056

DOI: 10.20535/iwccmm2024302715

ЕМІСІЙНІ ВЛАСИВОСТІ СКЛА З ТВЕРДИМ ПІРОЛІТИЧНИМ ПОКРИТТЯМ ПРИ ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Катерина КАРШОК,

Студент,

КПІ ім. Ігоря Сікорського

karpukkata4@gmail.com**Артем ЯЦЕНКО,**

К.т.н., доцент,

КПІ ім. Ігоря Сікорського

ar.iatsenko@gmail.com

Анотація. В роботі досліджено особливості процесу теплової емісії в оточуюче середовище поверхні скла, вкритої твердим піролітичним покриттям на основі SnO_2 . Отримані за контактним (кондуктивним) та безконтактним (пірометричним) методами результати порівнювали зі здатністю до теплової емісії звичайного силікатного скла та поверхні енергозберігаючого скла, яка не містила покриття. Встановлено, що за підвищених температур в інтервалі від $50\text{ }^\circ\text{C}$ до $500\text{ }^\circ\text{C}$ емісійна здатність твердого піролітичного покриття зберігається на низькому рівні, та характеризується низьким коефіцієнтом емісії в межах $\varepsilon_k=0,2\dots0,4$, про що свідчать отримані дані температури його поверхні, отримані пірометричним методом в процесі охолодження зразків від температури $500\text{ }^\circ\text{C}$ до $50\text{ }^\circ\text{C}$. Рекомендовано, у випадку застосування низькоемісійного скла з електропровідним прозорим покриттям в конструкціях ІЧ-випромінювачів, розташовувати сторону скла з піролітичним покриттям в напрямку протилежному від напрямку обігріву, що викликано максимальним коефіцієнтом емісії в ІРС-діапазоні саме зі сторони, яка не містить покриття.

Ключові слова: тверде низькоемісійне покриття, силікатне скло, енергозберігаюче К-скло, ІЧ-випромінювач, ІРС-діапазон.

Abstract. In this work, the process of heat emission into the environment of a glass surface covered with a solid pyrolytic coating based on SnO_2 is investigated. The results obtained by contact (conductive) and non-contact (pyrometric) methods were compared with the ability to thermal emission of ordinary silicate glass and the surface of energy-saving glass, which did not contain a coating. It was established that at elevated temperatures in the range from $50\text{ }^\circ\text{C}$ to $500\text{ }^\circ\text{C}$, the emissivity of the solid pyrolytic coating remains at a low level, and is characterized by a low emission coefficient in the range of $\varepsilon_k=0.2\dots0.4$, as evidenced by the obtained data of its surface temperature, obtained by the pyrometric method in the process of cooling samples from a temperature of $500\text{ }^\circ\text{C}$ to $50\text{ }^\circ\text{C}$. It is recommended, in the case of using low-emission glass with an electrically conductive transparent coating in the construction of IR emitters, to place the side of the glass with a pyrolytic coating in the direction opposite to the direction of heating, which is caused by the maximum emission coefficient in the IRC range of the side that does not contain a coating.

Key words: solid low-emissivity coating, silicate glass, energy-saving K-glass, IR-emitter, IRC-range.

Сучасне енергозберігаюче скло випускається абсолютною більшістю виробників листового флоат-скла світу, таких як Pilkington, Saint-Gobain, Guardian, AGC, EuroGlass та ін. [1]. Спрощено класифікується на листове флоат-скло з «твердим» низькоемісійним покриттям, за яким закріпилась тривіальна назва «К-скло», за торговою маркою такого скла «K-glass» від виробника Pilkington, та листове флоат-скло з «м'яким» низькоемісійним покриттям з тривіальною назвою «І-скло», за відповідною торговою маркою «I-glass» від того ж виробника. В порівнянні зі звичайним флоат-склом має порівняно близькі показники зі світлопропускання у видимому діапазоні довжин хвиль, але завдяки наявності тонкошарового низькоемісійного покриття має широку область затримання у довгохвильовій ІЧ-частині оптичного спектру [2].

Застосування твердого покриття у якості функціонального не обмежується лише енергозбереженням для скління віконних прорізів приміщень. Таке покриття у випадку нанесення на тканину, полімерну плівку чи інші матеріали може блокувати проходження теплової частини спектру, маскуючи тепловий об'єкт, який знаходиться за цим матеріалом [3]. Низькоемісійне скло вкрите тонким шаром напівпровідника SnO_2 є досить розповсюдженим матеріалом не лише у будівництві, для створення енергозберігаючих вікон, такі стекла використовують у складі рідкокристалічних екранів та touch-screen дисплеїв, у фотоелектричних елементах в радіоелектроніці (фоторезистори, кристали світловипромінювальних діодів, напівпровідникові лазерні випромінювачі та ін.), у фотовольтаїці (сонячні елементи та батареї), в прозорих тепловиділяючих покриттях на елементах різних оптичних систем, в авіа-, судо- та автобудівній індустрії у якості скла із захистом від запотівання та обмерзання тощо [2-4].

Властивості такого скла добре вивчені та описані в інтервалі температур від $-20\text{ }^\circ\text{C}$ до $40\text{ }^\circ\text{C}$, за температурних умов оточуючого середовища його найчастішої експлуатації. Проте, в літературі недостатньо розкриті нюанси процесів теплопередачі такого скла при підвищених температурах: понад $50\text{ }^\circ\text{C}$

і впритул до температур початку початку інтервалу пластичної деформації ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Достатні дані механізмів теплопередачі вивчено та висвітлено лише для звичайного силікатного скла [5]. Тому метою даного дослідження обрано вивчення особливостей процесів тепловіддачі в оточуюче середовище поверхні скла, вкритою твердим низькоемісійним покриттям на основі SnO_2 .

З широкого переліку систем, які використовують для створення прозорих функціональних покриттів на поверхні скла, металоксидні прозорі покриття на основі SnO_2 відрізняються збільшеним коефіцієнтом заломлення, який в залежності від довжини хвилі може становити $\eta \geq 1,8$ [6], високою електропровідністю (питомий поверхневий електричний опір такого покриття на одиницю площі сягає значень $\rho \leq 10\text{ Ом}$, що наближується до значень опору металів) [7], високу світлопропускання у видимій частині спектру $T \geq 90\%$, та низьку в довгохвильовій його частині, а саме в ІРС: $T \rightarrow 0\%$ [7-9]. Цей комплекс характеристик і визначив область застосування скла з розглянутим покриттям.

Нові та потенційні області застосування такого скла, наприклад, створення безспіральних ІЧ-випромінювачів та нагрівальних елементів, високотемпературної оптики та розробок оборонного характеру пов'язані з необхідністю додаткового дослідження властивостей такого скла з твердим низькоемісійним покриттям при підвищених температурах, а саме, в першу чергу, вивчення випромінюючої здатності його поверхні та процесів передачі теплоти оточуючому середовищу.

Для дослідження було обрано низькоемісійне скло торгової марки «Planibel G» виробника AGC у максимально наявному номіналі 6 мм. Чим більша товщина скла, тим більш яскраво буде виражена різниця у властивостях теплопередачі для протилежних його поверхонь. Одна поверхня не містить покриття і далі позначатиметься «О», інша – вкрита твердим низькоемісійним покриттям на основі SnO_2 і далі позначатиметься «К». Для порівняння використане звичане віконне флоат-скло 6 мм завтовшки, того ж виробника.

З наявних літературних даних [8] відомо, що верхню межу стійкості до термічної деструкції покриттів такого типу є температури близькі до 500 °С, що і стало причиною вибору зазначеної температурної межі дослідження.

Методика дослідження передбачала рівномірний прогрів зразків скла, розмірами 50 x 50 мм, розміщених догори певною поверхнею «О» або «К» на керамічних підкладках в муфельній печі до температури 500 °С, з ізотермічною витримкою протягом 30 хв і наступним вилученням зразків та розміщенням їх на поверхні теплоізоляційного вогнетриву. Момент вилучення зразків з камери муфельної печі фіксували як початок експерименту з дослідження процесу передачі теплоти від нагрітих зразків з одієї з їх поверхні до оточуючого зразки середовища.

Отримані експериментальних дані по зміні температури кожної з однаково прогрітих поверхонь двома методами: безконтактним (пірометричним), в діапазоні теплового ІРС-випромінення з довжиною хвилі $\lambda = 8\div 14$ мкм за допомогою ІЧ-пірометрів Venetech GM1651 та Venetech GM550E, які використовували по чергово для оцінки коефіцієнту емісії поверхонь і контролю похибки вимірювання; та контактним (кондуктивним) методом – за допомогою цифрового мілівольтметра UNI-T з підключеною термопарою типу ХА. Загальний вигляд експериментального стенду наведений на рис. 1.



Рис. 1. Дослідження температури поверхні зразків: а – контактним (кондуктивним) методом; б – безконтактним (пірометричним) методом

Як видно з експериментальних даних, представлених у вигляді залежностей зміни температур поверхонь скла в процесі охолодження, виміряних двома різними методами (рис. 2), характер тепловіддачі для поверхні без покриття («О») є подібним до такого для поверхні скла, вкритого твердим низькоемісійним покриттям на основі SnO_2 («К»), але відрізняється за розташуванням над віссю абсцис.

Отримані результати свідчать, що тепловіддача випромінюванням найбільша з поверхні без покриття («О»), в порівнянні з поверхнею скла, вкритою твердим низькоемісійним покриттям на основі SnO_2 («К»). що добре узгоджується з даними коефіцієнтів емісії: $\varepsilon_o=0,8\dots0,9$ для поверхні силікатного скла, та $\varepsilon_k=0,2\dots0,4$ для каситериту (SnO_2) [9,10]. Конвекційна ж складова тепловіддачі з поверхні скла вкритого твердим низькоемісійним покриттям на основі SnO_2 («К») вища за таку для поверхні без покриття («О»), що є закономірним з точки зору закону збереження енергії: якщо емісійна складова тепловіддачі буде зменшена, а характер конвекційної складової лишатиметься незмінним, тоді частина енергії, яка ускладнена до передачі оточуючому середовищу через випромінювання буде збільшувати градієнт температур (рушійну силу) конвекційної складової, хоча, в загальна сума і не буде повністю компенсована.

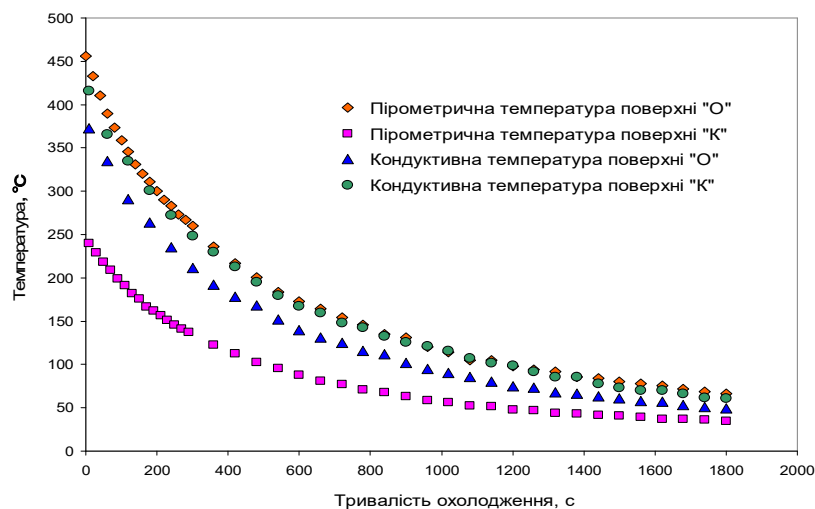


Рис. 2. Зміна температури поверхонь скла в процесі охолодження, виміряна різними методами

Залежності отримані для контрольного зразку листового 6 мм флоат-скала підтверджують дані, отримані для поверхні «О» без покриття низькоемісійного скла і для уникнення нагромадження експериментальних даних не представлені на рис. 2. Подальші дослідження властивостей скла з твердими піролітичними покриттями заплановано провести в рамках майбутньої магистерської дисертації.

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження закономірно підтверджують енергоефективні властивості скла з твердим низькоемісійним покриттям на основі SnO_2 не тільки при низьких (від $-20\text{ }^\circ\text{C}$ до $40\text{ }^\circ\text{C}$), але й при високих (від $50\text{ }^\circ\text{C}$ до $500\text{ }^\circ\text{C}$) температурах і дають пояснення чому є важливим заповнення низькотеплопровідним осушеним інертним газом не тільки камер енергозберігаючих склопакетів, об'єм яких контактує безпосередньо з поверхнею скла з низькоемісійним покриттям, але й в міжелементного простору оглядових та захисних вікон та оптичних систем, які застосовуються в високотемпературних технологічних процесах і призначені для захисту органів зору спостерігача або сенсорів цифрових камер. До того ж показано, що у випадку застосування низькоемісійного скла з електропровідним прозорим покриттям стороною, яка повинна слугувати ІЧ-випромінювачем має бути саме сторона «О», яка не містить покриття, та характеризується високим коефіцієнтом емісії в ІРС-діапазоні.

Список літератури:

1. Каталог виробників енергозберігаючого листового скла. (nd). https://www.busel.ua/ua/products/energo_steklo.html
2. Племянніков, М. М., & Жданюк, Н. В. (2024). Нові склоподібні матеріали і методи їх синтезу. Склоподібні матеріали і вироби. Функціональні покриття. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/65150>
3. Afre, R. A., Sharma, N., Sharon, M., & Sharon, M. (2018, January 1). Transparent Conducting Oxide Films for Various Applications: A Review. REVIEWS ON

ADVANCED MATERIALS SCIENCE, 53(1), 79–89. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0006>

4. М. М. Племянніков, А. П. Яценко, І. В. Пилипенко, Б. Ю. Корнілович (2018). Інноваційні технології у виробництві спеціального та побутового скла . <https://htks.kpi.ua/files/Books/Glass.pdf>
5. Племянников М.М., Крупа А.А. Хімія та теплофізика скла. Навчальний посібник. - К.: НТУУ «КПІ» 2000. - 559 с
6. Giani, E., & Kelly, R. (1974). A Study of SnO₂ Thin Films Formed by Sputtering and by Anodizing. Journal of the Electrochemical Society, 121(3), 394. <https://doi.org/10.1149/1.2401823>
7. Хрипко, С. Л. (2016). Модифікування структур системи кремній – пористий кремній – нанорозмірні плівки оксидів (SiO₂, SnO₂, ZnO) для пристроїв електронної техніки. Дисертація На Здобуття Наукового Ступеня Доктора. http://ena.lp.edu.ua:8080/bitstream/ntb/35868/3/diser_khrypko_s.l.pdf
8. Iatsenko, A., Mishchenko, A., & Kornilovych, B. (2019, October 31). Investigation of thermal stability, optical properties, phase and chemical composition of transparent conductive tin oxide films deposited by pyrolytic method on silica float glass. Technology Audit and Production Reserves, 5(3(49)), 10-14. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2019.182863>
9. Pulker, H., & Pulker, H. (1999, March 29). Coatings on Glass. Elsevier. http://books.google.ie/books?id=ho2pYhOiEMcC&printsec=frontcover&dq=9.%09Pulker+H.K.+Coatings+on+Glass+2nd+Edition&hl=&cd=1&source=gbs_api
10. Aukkaravittayapun, S., Wongtida, N., Kasecwatin, T., Charojrochkul, S., Unnanon, K., & Chindaudom, P. (2006, February). Large scale F-doped SnO₂ coating on glass by spray pyrolysis. Thin Solid Films, 496(1), 117-120. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.259>

УДК: 666.3-135.016

DOI: 10.20535/iwccmm2024302605

ТЕРМОЗАХИСНІ КЕРАМІЧНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

Ольга ФОМЕНКО,

Студентка

КПІ ім. Ігоря Сікорського

olya_fomenko_2013@ukr.net**Антоніна БОНДАРЄВА,**

PhD., асистент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

a.bondariewa@kpi.ua**Вікторія ТОБІЛКО,**

К.т.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

vtobilko@gmail.com

Анотація. Одержання термозахисних керамічних покриттів для захисту металічних деталей, які використовуються в умовах високих температур, зокрема, у енергетичній та аерокосмічній галузях, є одним із важливих завдань неорганічного матеріалознавства. Найпоширенішими серед них є матеріали на основі оксиду цирконію, наприклад, $ZrO_2-Y_2O_3$. Незважаючи на їх широке використання, наразі багато уваги приділяється розробці покриттів, які містять крім вказаних оксидів сполуки інших рідкоземельних металів. Метою даної роботи було проведення огляду сучасної наукової літератури щодо впливу різних модифікаторів на експлуатаційні властивості захисних керамічних покриттів. Розглянуто переваги та недоліки легування оксиду цирконію різними рідкоземельними металами. Встановлено, що додавання таких оксидів, як SeO_2 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Gd_2O_3 , до складу покриттів на основі ZrO_2 призводить до значного зменшення теплопровідності, підвищення термічної та корозійної стійкості покриттів. Приведені дані вказують на перспективність проведення досліджень, спрямованих на одержання термозахисних керамічних покриттів і потребують подальшого вивчення. Показано, що для підвищення термічної стійкості, в'язкості та фазової стабільності таких покриттів розробляють матеріали нового покоління на основі танталатів.

Ключові слова: термозахисні керамічні покриття, оксиди рідкоземельних металів, модифікування оксиду цирконію, термічна стійкість матеріалів

Abstract. The development of thermal protective ceramic coatings to protect metal parts used in high-temperature environments, particularly in the energy and aerospace industries, is one of the most important tasks of inorganic materials science. The most common among them are materials based on zirconium oxide, such as $ZrO_2-Y_2O_3$. Despite their widespread use, current research is focusing on the development of coatings incorporating compounds of additional rare earth metals, in addition to these oxides. The aim of this work was to review the current scientific literature on the effect of various modifiers on the performance properties of protective ceramic coatings. The advantages and disadvantages of alloying zirconium oxide with various rare earth

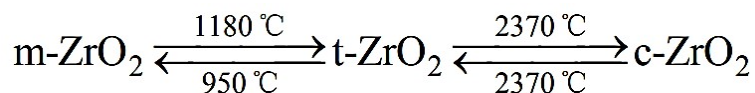
metals are considered. The addition of various oxides, including CeO_2 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , and Gd_2O_3 , to ZrO_2 -based coatings has been found to result in a significant decrease in thermal conductivity, accompanied by an increase in thermal and corrosion resistance. These findings suggest the potential for further research into the development of thermal protective ceramic coatings. It has been demonstrated that the thermal stability, toughness, and phase stability of such coatings can be enhanced by developing a new generation of tantalate-based materials.

Key words: thermal protective ceramic coatings, oxides of rare earth metals, modification of zirconium oxide, thermal stability of materials

Термостійкі керамічні покриття на основі оксидів цирконію завдяки своїм унікальним властивостям, а саме, стійкості до корозії, високих температур, окислення, зношування, є перспективними матеріалами для захисту від руйнування металевих поверхонь різних механізмів та деталей, які використовуються в екстремальних умовах, наприклад, в енергетичній та аерокосмічній галузях [1].

При розробці таких покриттів слід враховувати, що вони повинні бути термостійкими у діапазоні температур від 1873 К до 2473 К [1]. На даний час найвища температура, а саме, 2273 К, при якій матеріали на основі оксидів цирконію зберегли свою стійкість та міцність, була досягнута на вході в газову турбіну [2]. Проте, при тривалій роботі в умовах високих температур можливе спікання, фазові перетворення, сольова корозія, а також утворення оксидного шару між покриттям та матеріалом, що призводить до зниження терміну експлуатації такого роду конструкційних матеріалів.

Завдяки своїм унікальним фізичним властивостям, зокрема, температурі плавлення (2973 К), теплопровідності (2,0-2,4 Вт/м·К), коефіцієнту лінійного теплового розширення ($9,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) та високій твердості (14 ГПа) ZrO_2 може знаходитися тривалий час у середовищі з температурою 1473 К або вище [3]. Оксид цирконію може перебувати у трьох різних фазах, які відрізняються будовою кристалічної решітки, а саме: $m\text{-ZrO}_2$, $t\text{-ZrO}_2$ та $c\text{-ZrO}_2$, які мають моноклінну, тетрагональну та кубічну сингонії відповідно. Температури фазових перетворень між ними наведено на схемі:



На даний час розроблені і широко використовуються покриття на основі оксиду цирконію, модифікованого оксидами рідкісноземельних металів. Такі матеріали відрізняються нижчою теплопровідністю, вищою стійкістю до корозії, підвищеною міцністю з'єднання з поверхнею металу, зносостійкістю, стійкістю до спікання та тривалим терміном експлуатації [4].

У процесі циклічного нагрівання та охолодження кераміки на основі ZrO_2 відбувається алотропна кристалічна трансформація із зміною об'єму, що призводить до внутрішніх напружень та руйнування покриття. Для зменшення теплопровідності та підвищення фазової стабільності таких матеріалів проводять модифікування оксиду цирконію оксидами церію (CeO_2) та неодиму (Nd_2O_3). При цьому, незважаючи на переваги такої обробки, у порівнянні з широкоживаними покриттями на основі $ZrO_2-Y_2O_3$, експлуатаційні властивості яких вивчені достатньо добре, не спостерігається зменшення ознак температурного спікання [5].

Крім того, використання для заміни оксиду ітрію в складі термозахисних керамічних покриттів таких сполук, як Al_2O_3 , CeO_2 , Gd_2O_3 , Sc_2O_3 , TiO_2 , які перешкоджають фазовим перетворенням оксиду цирконію, можна отримати матеріали із підвищеною термічною стабільністю та зносостійкістю [6, 7].

У свою чергу, легування оксиду цирконію оксидами CeO_2 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Gd_2O_3 , призводить до значного зменшення теплопровідність покриття у порівнянні із $ZrO_2-Y_2O_3$ [8]. При додаванні таких модифікаторів, як Al_2O_3 та Dy_2O_3 , зменшується енергія кристалічної решітки та збільшується коефіцієнт теплового розширення. Це обумовлено тим, що частина іонів Zr^{4+} замінена легуючим рідкоземельним оксидом, в результаті чого утворюється твердий розчин замісного типу, який відіграє роль стабілізатора тетрагональної структури ZrO_2 . Введення оксидів Gd_2O_3 та Yb_2O_3 до складу $ZrO_2-Y_2O_3$ позитивно впливає на фазову стабільність покриття [9], а використання Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , La_2O_3 , Sc_2O_3 та інших оксидів для часткової заміни Y_2O_3 у складі покриттів значно підвищує їх термодозірну стійкість [10].

Захисні покриття на основі ZrO_2 - Y_2O_3 , модифікованого Yb_2O_3 - Gd_2O_3 , в присутності розплавлених неорганічних сполук, наприклад, оксиду ванадію та сульфату натрію, при підвищенні температури до 1273 К зменшують стійкість до корозії за рахунок утворення YVO_4 , що, в свою чергу, приводить до фазових перетворень оксиду цирконію та утворення тріщин на покритті і зменшенні терміну їх служби [11].

ВИСНОВКИ

Показано, що розробка термозахисних керамічних покриттів на основі оксиду цирконію є актуальним та важливим завданням сучасного неорганічного матеріалознавства.

Встановлено, що модифікування таких матеріалів оксидами рідкоземельних металів приводить до значного покращення їх експлуатаційних властивостей.

Проте, для підвищення термічної стійкості, в'язкості та фазової стабільності таких покриттів розробляють матеріали нового покоління на основі танталатів, які вважаються найперспективнішими у даній сфері [4].

Список літератури:

1. Vasile, B. Ş., Bîrcă, A. C., Surdu, V., Neacşu, I. A., & Nicoară, A. (2020). Ceramic Composite Materials Obtained by Electron-Beam Physical Vapor Deposition Used as Thermal Barriers in the Aerospace Industry. *Nanomaterials*, 10(2), 370. <https://doi.org/10.3390/nano10020370>
2. Wu, S., Zhao, Y., Li, W., Liu, W., Wu, Y., & Liu, F. (2021). Research progresses on ceramic materials of thermal barrier coatings on gas turbine. *Coatings (Basel)*, 11(1), 79. <https://doi.org/10.3390/coatings11010079>
3. Wei, Z., Meng, G., Chen, L., Guang-Rong, L., Liu, M., Zhang, W., . . . Li, C. (2022). Progress in ceramic materials and structure design toward advanced thermal barrier coatings. *Journal of Advanced Ceramics (Print)*, 11(7), 985–1068. <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0581-7>
4. Mehboob, G., Liu, M., Xu, T., Hussain, S., Mehboob, G., & Tahir, A. (2020). A review on failure mechanism of thermal barrier coatings and strategies to extend their

- lifetime. *Ceramics International*, 46(7), 8497–8521. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.200>
5. Wang, Y., Wang, X., Wang, X., Yang, Y., Zhang, C., Sun, W., Ma, Y., Cui, Y., Wang, L., & Yao, D. (2020). Effect of CeO₂ on the microstructure and properties of Plasma-Sprayed AL₂O₃-ZrO₂ ceramic coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29(10), 6390–6401. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-05147-4>
6. Kuo, J., Liu, S., & Wang, X. (2018). Low-thermal-conductivity and high-toughness CeO₂-Gd₂O₃ co-stabilized zirconia ceramic for potential thermal barrier coating applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(11), 3986–3993. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.065>
7. Wang, J., Sun, J., Jing, Q., Liu, B., Zhang, H., Yu, Y., Jun, Y., Dong, S., Zhou, X., & Cao, X. (2018). Phase stability and thermo-physical properties of ZrO₂-CeO₂-TiO₂ ceramics for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(7), 2841–2850. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.019>
8. Boissonnet, G., Chalk, C., Nicholls, J., Bonnet, G., & Pedraza, F. (2020). Phase stability and thermal insulation of YSZ and erbia-yttria co-doped zirconia EB-PVD thermal barrier coating systems. *Surface & Coatings Technology/Surface and Coatings Technology*, 389, 125566. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125566>
9. Bobzin, K., Zhao, L., Öte, M., & Königstein, T. (2017). Effect of long-term heat-treatment at 1150 °C on the microstructure and properties of thermal barrier coatings based on ZrO₂ – 4 mol.% Y₂O₃ – 1 mol.% Gd₂O₃ – 1 mol.% Yb₂O₃. *Surface & Coatings Technology/Surface and Coatings Technology*, 318, 142–146. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.055>
10. Bahamirian, M., Hadavi, S., Farvizi, M., Rahimipour, M. R., & Keyvani, A. (2019). Phase stability of ZrO₂ 9.5Y₂O₃ 5.6Yb₂O₃ 5.2Gd₂O₃ compound at 1100 °C and 1300 °C for advanced TBC applications. *Ceramics International*, 45(6), 7344–7350. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.018>
11. Song, D., Song, T., Paik, U., Lyu, G., Kim, J., Yang, S. C., & Jung, Y. G. (2020). Hot-corrosion resistance and phase stability of Yb₂O₃-Gd₂O₃-Y₂O₃ costabilized zirconia-based thermal barrier coatings against Na₂SO₄ + V₂O₅ molten salts. *Surface & Coatings Technology/Surface and Coatings Technology*, 400, 126197. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126197>

УДК: 666.1

DOI: 10.20535/iwccmm2024302545

ЯВИЩЕ МАГНЕТИЗМУ У ЗАЛІЗОВМІСНИХ СТЕКЛАХ**Микола ПЛЕМЯННИКОВ,**

К.т.н, доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

plemja46@gmail.com**Наталія ЖДАНЮК,**

К.т.н, ст. викл.

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

zhdanyukn.kpi@gmail.com**Валентина СОЛОМЧЕНКО,**

Студентка

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

v.solomchenko245@gmail.com

Анотація. Предметом дослідження є розплави силікатів, що утворюють скло, яке після кристалізації може набувати магнітні властивості. За основу було взяте силікатне скло, що містить велику кількість оксидів заліза. Для вибору вірогідного подальшого хімічного складу були проаналізовані діаграми стану систем, що вміщують оксиди SiO_2 , FeO , CaO , MgO , Al_2O_3 . Були апробовані склади, що відповідають мінімальній евтектичній температурі. Було синтезовано 5 зразків стекел. Для зниження температури варіння були додані матричні легкоплавкі стекла системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$. Варіння скла відбувалося при температурі 1300°C протягом 2 годин. Одержані стекла досліджувалися методом диференціального термічного аналізу. Встановлена схильність стекел до кристалізації. За результатами рентгенофазового аналізу констатується утворення після кристалізації мінералу магнетит, який обумовлює появу магнітних властивостей. Це підтверджується запропонованим новим методом дослідження за допомогою Q-метра.

Ключові слова. Діаграма стану. Евтектика. Оксиди заліза. Скло. Варіння. Кристалізація. Магнетизм. Магнетит.

Abstract. The subject of research is silicate melts that form glass, which after crystallization can acquire magnetic properties. The basis was silicate glass, which contains a large amount of iron oxides. State diagrams of systems containing SiO_2 , FeO , CaO , MgO , Al_2O_3 oxides were analyzed to select the likely further chemical composition. Compositions corresponding to the minimum eutectic temperature were tested. 5 variants of glasses were synthesized. To lower the boiling temperature, matrix low-melting glasses of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$ system were added. Boiling of glass took place at a temperature of 1300°C for 2 hours. The obtained glasses were studied by the method of differential thermal analysis. The tendency of glasses to crystallization is established. According to the results of the X-ray phase analysis, the formation of the mineral magnetite after crystallization is established, which determines the appearance of magnetic properties. This is confirmed by the proposed new research method using the Q-meter.

Keywords. State diagram. Eutectics. Iron oxides. Glass. Cooking. Crystallization. Magnetism. Magnetite.

Сполуки заліза у сучасному склоробстві постають як дещо суперечливі компоненти скла. У більшості випадків вони є небажаними. Навіть, при невеликому їх вмісті (частки відсотків) скло набуває небажаного забарвлення, а при великому вмісті заліза (до 10 і більше відсотків) скло стає непрозорим і чорним. Як виняток для першого випадку, – це виготовлення скляної тари, забарвленої у коричневий або зелений колір. У другому випадку – це виготовлення лицювальні плитки або глазури чорного кольору.

Для першого випадку, коли постає проблема набуття того чи іншого забарвлення або його приглушення, теоретичні засади зводяться до окисно-відновних умов скловаріння. Відомо, що залізо може перебувати у двох валентних станах, і встановлюється динамічна рівновага: $\text{FeO} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$. Її стан залежить в першу чергу від редокс потенціалу процесу варіння, температури варіння, концентрації оксидів, хімічного складу самого скла [1].

У другому випадку, при великій кількості заліза, проблема значно ускладнюється. Існує гіпотеза, що залізо може виконувати двояку роль – сіткоутворювача, коли воно знаходиться в тетраедричній координації по кисню і замінює кремній у структурі аніонів, утворюючи фері-силікати, і модифікатора, утворюючи фєро-силікати [2]. В цьому разі іони заліза мають октаедричну координацію по кисню і відіграють ту ж роль, що інші модифікатори. З наведеної гіпотези можна дійти висновку, що Fe_2O_3 підвищує, а FeO знижує в'язкість силікатного розплаву. Ця думка знаходить і експериментальне підтвердження. Можливість згаданої рівноваги обумовлює суттєву нестабільність процесу варіння [1]. Значний інтерес представляє дослідження силікатних та алюмосилікатних розплавів, що містять оксиди заліза. Саме до цих розплавів ставляться доменні шлаки, шлаки сталеплавильного виробництва та кольорової металургії, і навіть розплави, одержувані з урахуванням багатьох відходів гірничодобувної промисловості [2–5].

Дослідження фізичних властивостей матеріалів, що містять магнітні наночастинки, є одним з інноваційних напрямків сучасної фізики магнітних явищ. Оксидні стекла, що містять парамагнітні включення, приваблюють увагу як матеріали, з яких можливо створити магнітовпорядковані частинки мікроскопічних розмірів. Як правило, вони утворюються в склі при значній концентрації 3d чи 3d і 4f елементів.

В даній роботі зроблена спроба визначити можливість одержання стекел з підвищеним вмістом заліза та вивчити деякі їх властивості, і в першу чергу – набуття магнітних властивостей. На першому етапі ставилося на меті знайти склад Fe-вмісного скла, що мав би відносно невисоку температуру варіння у порівнянні з промисловими традиційними стеклами.

Аналіз діаграм стану двокомпонентних систем $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ і $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ свідчить про наступне. В першому випадку найбільш легкоплавка евтектика має температуру 1173 °С, у другому – 1455 °С (рис. 1).

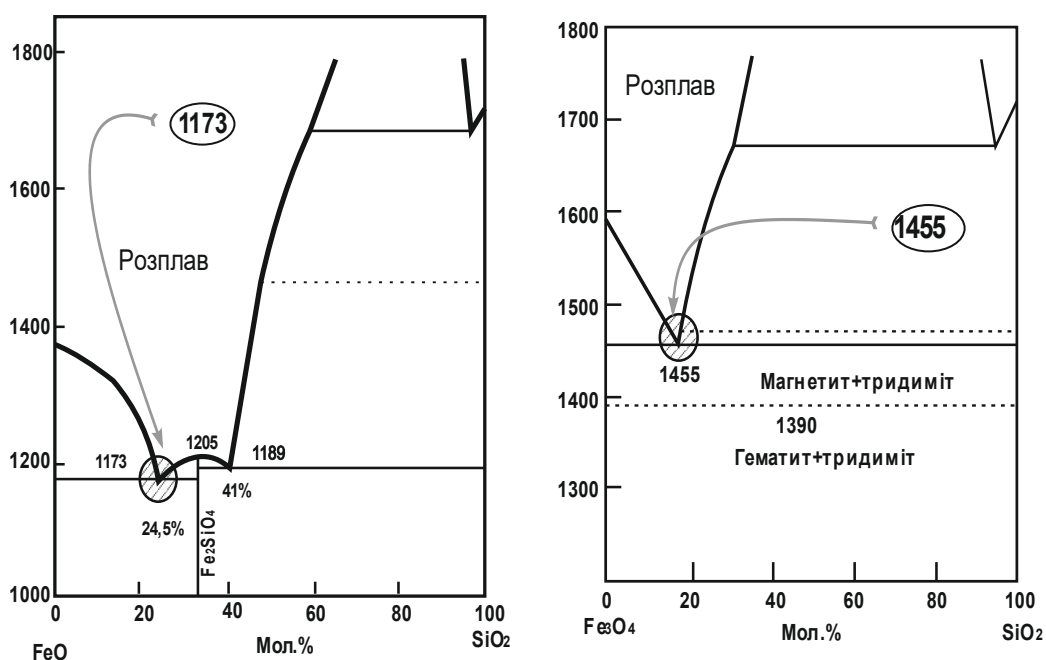


Рис. 1. Бінарні системи: оксиди заліза – кремнезем

За таких обставин перший базовий склад №1 буде зорієнтований на систему $\text{SiO}_2\text{-FeO}$. Далі, ідучи шляхом збільшення числа компонентів, були проаналізовані діаграми стану систем, в яких до базових компонентів $\text{SiO}_2\text{-FeO}$

додавалися в різних комбінаціях оксиди CaO, MgO, Al₂O₃. В кожному разі вибирався склад скла, якому відповідає мінімальна евтектична температура.

Вибрані базові склади стекол були перераховані на масові відсотки, які наведені в табл.1.

Таблиця 1 – Склади базових стекол

№ зразка	Система	T _{евт.} °C (min)	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
1	SiO ₂ -FeO	1173	75	25	-	-	-
2	SiO ₂ -FeO-CaO	~1200	40	40	20	-	-
3	SiO ₂ -FeO-MgO	<1200	57	38	-	5	-
4	SiO ₂ -FeO-CaO-MgO	1150	40	37,8	13	9,2	
5	SiO ₂ -FeO-CaO-MgO-Al ₂ O ₃	1220	16,8	52,9	8,1	7,5	14,7

Для варіння скла використовувалися наступні компоненти шихти: аморфний кремнезем, ферум(II) оксид, кальцій карбонат, магній оксид та алюміній оксид. Варіння відбувалося в силітовій електропечі за температури 1300°C протягом 2 годин. Посудини для варіння – шамотні тиглі ємністю 200 мл. Умови варіння – відновні.

Результати варіння насамперед оцінювалися візуально. Шихта № 1 та № 3 скла не дала. У першому випадку мав місце майже не спечений порошок. У другому випадку утворився міцний запечений камнеподібний зразок. Склади №№ 2, 4, 5 утворили непрозоре скло чорного кольору. Треба відзначити, що найбільш легкоплавке і більш кондиційне скло утворилося для складу №2.

У подальшому синтезувалися так звані композиційні стекла на основі попередніх базових стекол та легкоплавкого матричного скла. Це скло мало наступний склад (у масових відсотках): Al₂O₃ - 27,8 %; B₂O₃ - 46,6 %; K₂O - 25,6 %. Компонентами шихти були технічний глинозем, борна кислота, поташ. Кінцевий хімічний склад композиційних стекол наведений в табл. 2.

Таблиця 2 - Кінцевий вміст оксидів, мас.%

№ зразка	FeO+Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	K ₂ O

1	12,5	4,2	-	-	23,2	38,8	21,3
2	5,9	5,9	3,0	-	23,7	39,7	21,8
3	9,3	6,2	-	0,8	23,3	39,0	21,4
4	5,9	5,6	1,9	1,4	23,7	39,7	21,8
5	2,4	7,7	1,2	1,1	25,9	39,8	21,9

Зразки були досліджені за допомогою диференційного термічно аналізу (ДТА). Результати ДТА наведені на рис. 2. Практично всі досліджувані склади відрізняються підвищеною схильністю до кристалізації. Причому для деяких складів кількість таких піків досягає трьох, що свідчить про складний полімінеральний характер кристалізації.

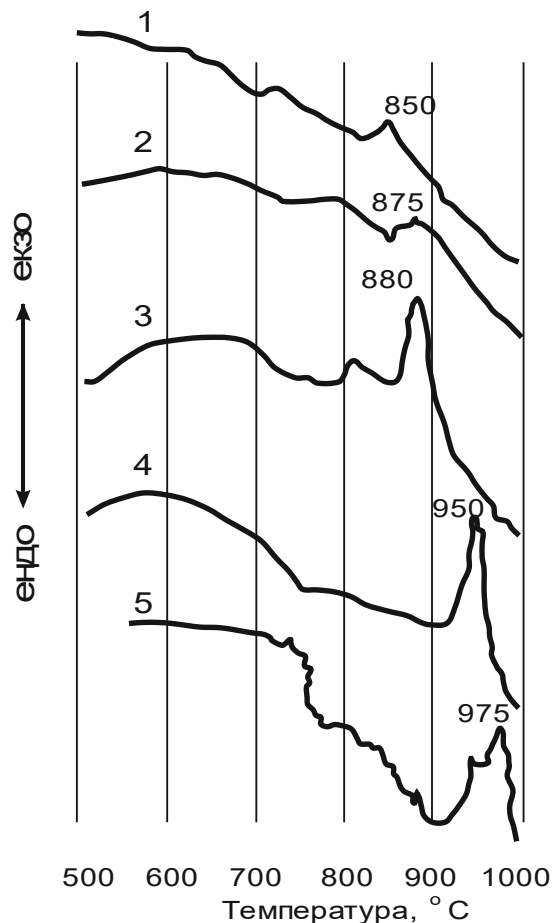


Рис. 2. Результати ДТА досліджуваних стеклол

Наявність екзотермічних ефектів свідчить про високу кристалізаційну здатність і вірогідність утворення склокристалічних матеріалів, які можуть набути магнітних властивостей.

У роботі також були вивчені магнітні властивості зразків та запропоновано новий метод їх вимірювання, а саме магнітної проникності, за допомогою Q-метра. Куметри використовуються для виміру індуктивності, ємності, тангенса кута діелектричних втрат і повного опору електричних кіл. Дія куметру заснована на резонансному методі вимірів: при резонансі напруги в коливальному контурі, що складається з послідовно ввімкнутих індуктивності і ємності, напруга на індуктивності або ємності в Q раз більше напруги, що подається на контур. На рис. 3 зображена схема коливального контуру для виміру добротності котушок індуктивності.

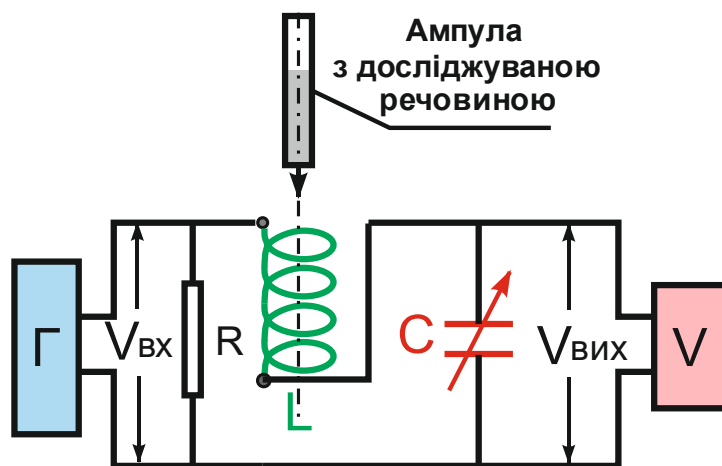


Рис. 3. Схема куметру для виміру добротності котушок індуктивності
 Г - генератор синусоїдальної напруги; V - електронний вольтметр;
 R - активний опір; L - котушка індуктивності; C - конденсатор змінної ємності;
 $U_{вх}$ - вхідна напруга; $U_{вих}$ - вихідна напруга

Налаштувавши за допомогою регульованої ємності (конденсатора) C коливальний контур, що включає індуктивність L і ємність C у резонанс, одержують $Q = U_{вих}/U_{вх}$. При незмінній напрузі на вході $U_{вх}$ вольтметр V проградуєований в одиницях добротності.

Основним параметром котушки індуктивності є її індуктивність. Індуктивність котушки пропорційна лінійним розмірам котушки, магнітній проникності сердечника і квадрату числа витків намотування.

$$L = \mu_0 \cdot \mu \cdot S \cdot N^2 / l$$

де: μ_0 – магнітна постійна, μ – відносна магнітна проникність матеріалу сердечника, S – площа перетину сердечника, l – довжина середньої лінії сердечника, N – число витків

Добротність коливального контуру досягає свого максимального значення за умов резонансу. При цьому для кожної частоти виконується умова:

$$L \cdot C = \text{const}$$

Будь яка зміна параметрів L або C призведе до зменшення добротності контуру Q . Зміна L котушки індуктивності може бути заподіяна внесенням в її порожнину сердечника з парамагнітного, діамагнітного або феромагнітного матеріалу. Якщо відносна магнітна проникність матеріалу сердечника $\mu \neq 1$, то зміниться індуктивність L і буде втрачено стан резонансу. При цьому впаде добротність контуру. Відносну магнітну проникність матеріалу можна буде побічно оцінити за виразом:

$$\Delta Q = \frac{Q_0 - Q}{Q_0} \cdot 100, \%$$

де Q_0 – добротність контуру з котушкою, заповненою повітрям ($\mu \approx 1$), Q – добротність контуру з котушкою, заповненою речовиною ($\mu \neq 1$).

Можна використати й більш коректний метод. При внесенні в якості сердечника матеріалу з пара- або феромагнітними властивостями індуктивність збільшиться на ΔL і стан резонансу буде втрачено. Але її можна знову поновити, зменшивши ємність конденсатора C на ΔC .

Тоді відносна магнітна проникність матеріалу сердечника буде дорівнювати:

$$\mu = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

Магнітні властивості досліджувалися за новою розробленою методикою. В результаті експериментальних випробувань було знайдено відносну зміну добротності контуру (рис. 4) та відносну магнітну проникність (рис. 5).

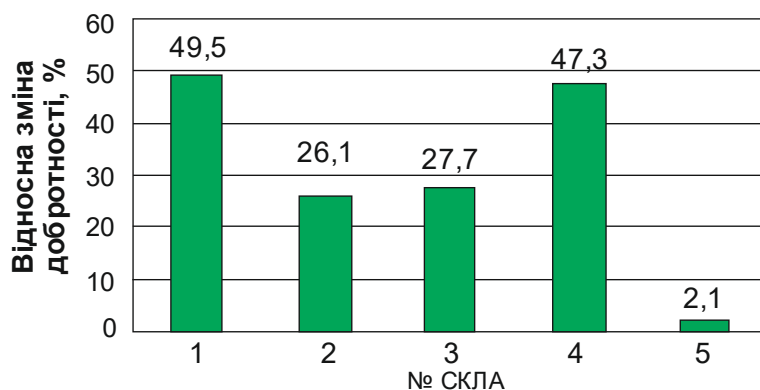


Рис. 4. Відносна зміна добротності контуру

Як свідчать результати, композиційні стекла за значенням відносної магнітної проникності відрізняються феромагнітними властивостями. Особливим магнетизмом відрізняються стекла № 1 та № 4. Вони притягуються магнітом.

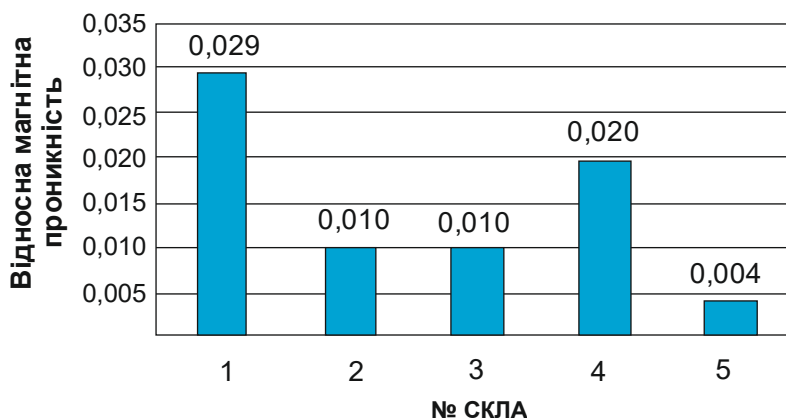


Рис.5. Відносна магнітна проникність скла

Результати добре узгоджуються з теоретичними дослідженнями діаграм стану: у склі № 1 мають утворюватися мікрокристали магнетиту ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), а у склі № 4 магнетизм може бути викликаний утворенням магнезіофериту ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Композиційне скло №1, що показало максимальні магнітні прояви було досліджено методом рентгено-фазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-3М (рис. 6).

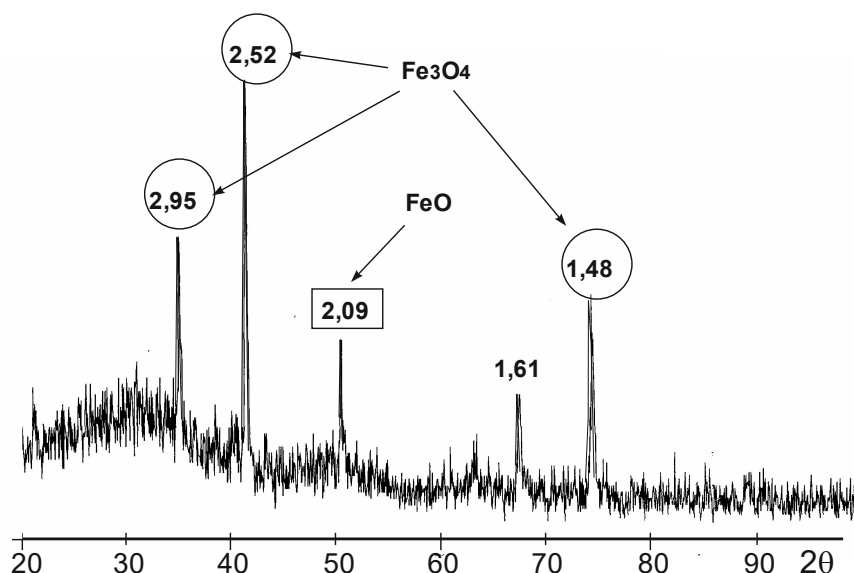


Рис. 6. Дифрактограма композиційного скла № 1

Перед дослідженням скло проходило термообробку з метою його кристалізації, шляхом повільного підвищення температур в інтервалі 500-700°C протягом 3 годин в нейтральних умовах (атмосфері повітря). Аналіз результатів РФА підтвердив присутність двох кристалічних фаз: магнетиту (Fe_3O_4) та вюститу (FeO). Також помітне широке гало, що свідчить про наявність великої частки склофаз.

ВИСНОВКИ

В роботі досліджені силікатні розплави, що містять оксиди заліза. Показано, що з них можуть бути виготовлені магнітні матеріали, які можуть набути широкий попит в різних пристроях високих технологій. У роботі також запропоновано новий метод їх вимірювання, а саме магнітної проникності, за допомогою Q-метра. Аналіз результатів РФА підтвердив присутність у стеклах кристалічної фази - магнетиту (Fe_3O_4), що обумовлює магнітні властивості стекол.

Список літератури:

1. Plemiannikov, M., & Zhdaniuk, N. (2023). Determination of the influence of temperature, concentration of ferric oxides and oxidative conditions of glass boiling on the

- displacement of the equilibrium of ferric oxides $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{FeO}$. *Technology audit and production reserves*, 3(1/71), 10-14. doi: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.283267>
2. Племянніков, М., & Жданюк, Н. (2020). Вивчення можливості утилізації відходів металургійних виробництв для отримання склокристалічних матеріалів. *Norwegian Journal of development of the International Science*, (42-1), 51-58.
 3. Племянніков, М. М., & Жданюк, Н. В. (2021). Феросилікатні склокристалічні матеріали на основі відходів рудозбагачення. *Питання хімії та хімічної технології*. 2(135), 31-37. DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-95-103
 4. Жданюк, Н., & Племянніков, М. (2020). Утилізація відходів металургійних виробництв по скляній технології. *Екологічні проблеми навколишнього середовища та раціонального природокористування в контексті сталого розвитку. III Міжнародна науково-практична конференція. (жовтень 2020 р.)*.
 5. Zhdaniuk, N. V., & Plemiannikov, M. M. (2024). Recycling of ore processing waste using glass technology. *Publishing House «Baltija Publishing»*. DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-382-8-8>

UDC: 544.2+544.7

DOI: 10.20535/iwccmm2024302366

THE CERAMIC-LIKE SYNTHETIC COMPOSITE BASED ON FE/MN OXIDES AND $MnCO_3$ AS ADSORBENT FOR THE REMOVAL OF TOXIC ANIONS, SUCH AS ARSENITE AND SELENITE

Natalia CHUBAR,

Ph.D.

Utrecht University, The Netherlands,

natalia.chubar@gmail.com**Malgorzata SZLACHTA,**

Ph.D., Dr. Habil.

Wrocław University of Science and Technology, Poland

malgorzata.szlachta@pwr.edu.pl**Vasyl GERDA,**

Ph.D.

Utrecht University, The Netherlands

vasyl.gerda@gmail.com

Abstract. This work presents the synthesis and characterization of the ceramic-like inorganic composites based on Fe/Mn oxides and Mn(II) carbonate, and explores their application in adsorptive removal of toxic anions from water. The composites of several Fe-to-Mn ratios were prepared via the urea-supported hydrothermal precipitation approach and further treated at 80 and 300 °C. The obtained materials were tested for their adsorptive removal of the list of target (for water treatment) anions. The sample having the best performance (the greatest affinity for) to arsenite (H_3AsO_3) and selenite ($HSeO_3^-$) was chosen and further investigated as anion exchanger for these anions. The molecular-mechanism of As(III) and Se(IV) adsorption was studied by a number of spectroscopic methods. The possibility of using the best composite sample (based on Fe^{3+}/Mn^{3+} oxides and $MnCO_3$) under dynamic adsorption conditions (industrial choice of adsorption technology) was confirmed by testing the material performance in adsorption columns.

Key words: composite based on Fe/Mn oxides and $MnCO_3$; inorganic anion exchangers; adsorption; urea-supported hydrothermal synthesis; arsenite; selenite; water purification.

Анотація. У цій роботі представлено синтез і характеристику керамікоподібних неорганічних композитів на основі оксидів Fe/Mn і карбонату Mn(II), а також досліджено їх застосування для адсорбційного видалення токсичних аніонів з води. Композити з декількома співвідношеннями Fe-Mn були виготовлені за допомогою методу гідротермального осадження з підтримкою сечовини та додатково оброблені при 80 та 300 оС. Отримані матеріали досліджено на адсорбційне видалення переліку цільових (для водопідготовки) аніонів. Зразок, що має найкращі характеристики (найбільшу спорідненість до) до арсеніту (H_3AsO_3) і селеніту ($HSeO_3^-$), був обраний і додатково досліджений як аніонообмінник для цих аніонів. Молекулярний механізм адсорбції As(III) і Se(IV) досліджено низкою спектроскопічних методів. Можливість використання найкращого зразка композиту (на основі оксидів Fe^{3+}/Mn^{3+} та $MnCO_3$) в умовах динамічної адсорбції

(промисловий вибір технології адсорбції) підтверджена випробуванням характеристик матеріалу в адсорбційних колонках.

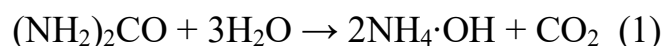
Ключові слова: композит на основі оксидів Fe/Mn і MnCO_3 ; неорганічні аніоніти; адсорбція; гідротермальний синтез за допомогою сечовини; арсеніт; селеніт; очищення води.

Over the last decades, natural and synthetic complex metal oxides and composites on their basis are widely explored in high technologies (catalysis, energy, medicine etc.) due to their well-known advantages compared to the respective individual metal oxides. The first two commercially available anion exchanges were based on individual metal oxides: Al_2O_3 (activated alumina) and Fe_2O_3 (granular ferric hydroxide); they came into water market in 2004-2006 to solve the problem of the (first of all) arsenic contamination in drinking water. Since then, the society and most drinking water plants demand new anion exchangers having better performance and a broader spectrum of applicability. Trying to satisfy these request/expectations, adsorption material scientists have also switched their attention to complex metal oxides. It was proved that adsorption characteristics of such inorganic composites exceed those of individual metal oxides.

Responding to the needs above, we decided to develop several series of inorganic composites based on two-metal oxides and to find their application in adsorptive removal of specific anions, whose maximum contents is strictly controlled by the World Health Organization (WHO) via establishing maximum permissible concentrations (MPC) in drinking water. One of the series of such complex structure ceramic-like adsorbents (that we produced) were the composites based on Fe/Mn oxides. Thus, the goal of our research was to: synthesize new inorganic anion exchangers based on oxides of Fe and Mn; verify their performance to the list of anions using the quick one-point sorption tests; select the most appropriate pairs: adsorbent-adsorbate; characterize the structure/surface of the best samples; investigate their adsorption properties deeper in static and dynamic conditions; reveal the molecular-level mechanism using several spectroscopy methods. Note: The physical and physico-chemical properties to be provided to such ceramic-like composite (as studied in this work) for application in adsorption technology must be different (opposite) compared to that used for traditional application of ceramics (clay

tile and brick, china tableware, refractory linings, and industrial abrasives). Here, we look for porous materials with highly reactive surface, capable for selective removal of specific ions from water.

The Fe/Mn oxide-based composites were produced by the urea-supported hydrothermal synthesis in autoclave {versoclave of the type 3E/3.0 It (60 bar. N 5896) using an Autoclave Suurmond BV (Büchi Glas Uster AG, Switzerland)} [1]. We anticipated that this synthetic method will endow with the wanted properties to the materials, in particular: porosity, heterogeneity, high surface reactivity and a variety of surface adsorption sites. The preparation approach is grounded on the decomposition of urea $\{CO(NH_2)_2\}$ which results in the release of OH^- and CO_2 in solution {both of which will contribute to the desired material chemical composition (metal oxides) and properties} according to the reaction (1):



In a typical synthesis, a mixture of the precalculated quantities of powders of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$ and $CO(NH_2)_2$ (0.12, 0.12 and 0.64 mol, respectively) were dissolved in 2800 mL of distilled water. The solution was placed in a 3000 mL autoclave and maintained at $120^\circ C$ for 24 h at the rotation of 750 rpm. The autoclave was switched off and left to cool down to the ambient temperature. The formed precipitate was filtered; thoroughly washed with distilled water and rinsed with alcohol. Finally, the materials were dried first at $22^\circ C$ and then at $80^\circ C$ and $300^\circ C$. This way, the six samples composed of Fe and Mn oxides were prepared: Fe1/Mn2-80; Fe1/Mn2-300; Fe1/Mn1-80; Fe1/Mn1-300; Fe2/Mn1-80; Fe2/Mn1-300, where 80 or 300 is the treatment temperature; 1 or 2 is the ratio of Fe-to-Mn in the initial precursor [1-4].

We did not plan a deep characterization of all samples. Instead, we first run the quick adsorption (one-point) tests for the following anions: $H_2AsO_4^-$, H_3AsO_3 , SeO_4^{2-} , $HSeO_3^-$, $H_2PO_4^-$, F^- , Br^- , BrO_3^- , H_3BO_3 , $HCrO_4^-$, and then selected the best sample (from the list of the six composites) for each of these anions, taking into account that the material shall be stable enough in water. Having applied such a search approach, we continued working with the composite of the Fe-to-Mn ratio of

1:1, treated at 300°C, as this material demonstrated a very competitive removal of As(III) and Se(IV) and excellent performance (easy-to-use) in dynamic sorption [1–4].

The structure and surface chemistry of the selected composite were characterized using X-ray diffraction patterns (XRD), N₂ adsorption/desorption isotherms, thermogravimetric analysis (TGA), infra-red spectroscopy (FTIR), zeta-potential measurements, potentiometric titration, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) [1, 2]. Table 1 presents the main properties of the Fe/Mn oxide-based composite used in this work [2]. Figure 1 shows the morphology in SEM picture (A) and the XRD patterns of the material [2]. The XRD detected the highly crystalline phases in the Fe/Mn oxide-based adsorbent: rhodochrosite, MnCO₃ (JCPDS Card 83-1763) and subordinate maghemite, γ -Fe₂O₃ (JCPDS: Card 24-81), Figure 1; in addition, it contained the amorphous phases of Fe³⁺ and Mn³⁺ hydrous oxides as confirmed by the FTIR and XPS spectra [1].

Table 1. The physico–chemical properties of the Fe–Mn based adsorbent [2].

Reproduced/adapted from [Szlachta M., Chubar N. (2013) The application of Fe-Mn hydrous oxides based adsorbent for removing selenium species from water. *Chem. Eng. J.* 217, 159-168.] Copyright [2024] [Elsevier]

BET surface area (m ² /g)	124	Apparent density (g/cm ³)	1.4
Pore volume (cm ³ /g)	0.095	TGA weight % loss at 105 °C	4.28
Average pore diameter (nm)	2.51	TGA weight % loss at 450-1000 °C	12.92
Particle size d ₅₀ (μm)	17.0	pH _{pzc}	4.5
True density (g/cm ³)	4.1	Anion exchange capacity (mgeq/g)	3.73

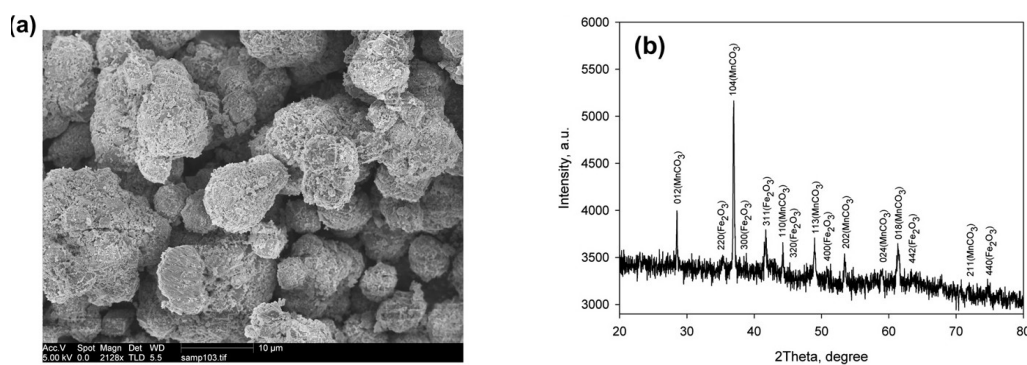


Fig. 1. The SEM image (a) and XRD patterns (b) of the composite based on Fe-Mn hydrous oxides [2]. Reproduced/adapted from [Szlachta M., Chubar N. (2013) The application of Fe-Mn hydrous oxides based adsorbent for removing selenium species from water. *Chem. Eng. J.* 217, 159-168.] Copyright [2024] [Elsevier]

The sorption properties of the Fe/Mn oxide-based composite to arsenite and selenite were thoroughly characterized under static (isotherms; kinetics; effect of pH, adsorbent dose and competing anions) and dynamic (in columns) experimental conditions [1, 2]. Figure 2 reflects the adsorption capacities of the material to arsenite and selenite determined from the equilibrium adsorption isotherms built within the pH range of the purifying drinking water (pH = 6.5-8.5) [1, 2]. The very competitive and attractive adsorption {almost pH independent for As(III)} is correlating with the high rate kinetics of the removal and a minor influence of the competing anions [1, 2].

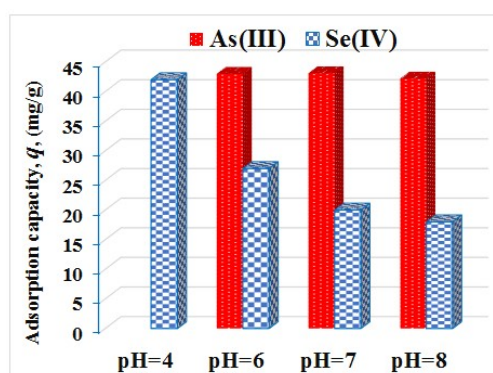


Fig. 2. The adsorption capacities of the Fe/Mn oxide-based composite to As(III) and Se(IV) drawn from the equilibrium isotherms shown in [1, 2]. The new figure built using the data of [1, 2]

The experimental data were described (fitted) well to the Langmuir model (isotherms) and the pseudo-order adsorption kinetics, both of which indicate the chemisorption of the As(III) and Se(IV) uptake. The molecular-level mechanism of the selenite adsorption on the Fe/Mn oxide-based composite was studied using Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) [3]. This allowed us to discover the type of the inner-sphere surface complexation of HSeO_3^- on the Fe/Mn oxide-based adsorbent, as well as the phases of this composite involved in the uptake at various pH values, see details in [3].

CONCLUSIONS

The new ceramic-like composite based on Fe/Mn oxides and MnCO_3 was developed using the urea-supported hydrothermal precipitation method. The structure and surface chemistry of this material {consisting of the highly crystalline phases of rhodochrosite (MnCO_3) and subordinate maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), as well the amorphous hydrous oxides of Fe^{3+} and Mn^{3+} } were characterized, and its adsorption properties to aqueous As(III) and Se(IV) anions were determined under the static and dynamic experimental conditions. The inorganic composite adsorbent demonstrated a very competitive and technologically attractive (pH independent for aqueous As^{3+} within the relevant pH range) removal capacity of HSeO_3^- and H_3AsO_3 ranged 18-41 mg[Se]/g and 40-42 mg[As]/g, respectively. The removal rate of these anions by the Fe/Mn oxide-based composite was one of the highest compared to the literature, which makes this material a promising anion exchanger for industrial scale application.

The Fe/Mn oxide-based composite is the mechanically strong sample, stable in water and easy-to-use under dynamic adsorption in columns without granulation. It is capable to purify several hundreds of bed volumes of water solutions containing Se(IV). Such outstanding adsorptive properties of the investigated composite are due to the chemisorption mechanism of Se(IV) removal, realized via the formation of bidentate binuclear (corner-sharing) ^2C complexes of HSeO_3^- to the Fe/Mn oxides

octahedra. The amorphous Fe^{3+} oxides were the main selenite removal phases followed by the amorphous Mn^{3+} oxides. Due to the presence of the above compounds, both the highly crystalline phases (MnCO_3 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) did not contribute to the anion uptake.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was funded by the King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Saudi Arabia, via the Global Collaborative Research program (award № KUK-C1-017-12 to Utrecht University). The EXAFS/XANES research at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) at the Dutch-Belgian beamline (DUBBLE) was financed by Dutch Research Council (NWO) in 2011.

References:

1. Szlachta M., Gerda V., Chubar N. (2012) Adsorption of Arsenite and Selenite Using an Inorganic Ion Exchanger Based on Fe-Mn Hydrous Oxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 365(1), 213. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.023>
2. Szlachta M., Chubar N. (2013) The Application of Fe-Mn Hydrous Oxides Based Adsorbent for Removing Selenium Species from Water. *Chem. Eng. J.*, 217, 159. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.100>
3. Chubar N., Gerda V., Szlachta M. (2014) Mechanism of Selenite Removal by a Mixed Adsorbent based on Fe-Mn Hydrous Oxides Studied using X-ray Absorption Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 13376. <https://doi.org/10.1021/es503606j>
4. Chubar N., Szlachta M., Gerda V. (2023) Extended X-ray Absorption Fine Structure Revealed the Mechanism of Arsenate Removal by the Fe/Mn Oxide-based Composite under Conditions of Fully Saturated Sorption Sites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 15, 44572. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c10999>

УДК: 666.29

DOI: 10.20535/iwccmm2024300774

ЛЕГКОПЛАВКІ ПОЛИВИ НА ОСНОВІ МІСЦЕВИХ СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ВТОРИННИХ РЕСУРСІВ

Ірина СУББОТА,

К.т.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

0503850107@ukr.net**Лариса СПАСЬОНОВА,**

К.х.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

lar_spas@yahoo.com**Олексій ШУМЕЙКО,**

Студент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

alexshym2003@gmail.com

Анотація. Поливи є декоративним покриттям на поверхні керамічних виробів. Покриваючи кераміку тонким склоподібним шаром, створюють додатковий захист на лицьовій або експлуатованій поверхні матеріалу. Глазування підвищує довговічність кераміки, твердість, морозостійкість, опір агресивним середовищам, знижує водопоглинання, а також дозволяє змінювати зовнішній вигляд кераміки: колір, фактуру, рельєф. Завдяки застосуванню полив у керамічній промисловості значно розширено асортимент продукції.

Вивчено можливість отримання легкоплавких нефритованих покриттів полив для керамічної плитки з використанням відходів скловиробництва - суміші віконного і тарного скла, білоглиноземистих відходів і трепелу. Досліджувані глазурні покриття містили склобою (40-60 %), глиноземовмісних відходів (7-14 %), трепелу (25-30 %) і технічної бури (1-10 %), які випалювались при температурі 900-1020 °С. Досліджено вплив складу сировинного матеріалу на в'язкість, температурний режим випалу глазури, термічну стійкість, коефіцієнт термічного розширення та морозостійкість виробів і зроблено висновок про можливість отримання легкоплавких блискучих глазурованих покриттів на основі склобою з додаванням глиноземовмісних відходів і трепелу.

Ключові слова: глазування, кераміка, поливи, склоподібне покриття, склобій, трепел.

Abstract. Glaze is a decorative coating on the surface of ceramic products. By covering the ceramics with a thin glassy layer, they create additional protection on the front or used surface of the material. Glazing increases the durability of ceramics, hardness, frost resistance, resistance to aggressive environments, reduces water absorption, and also allows you to change the appearance of ceramics: color, texture, relief. Thanks to the use of glazing in the ceramics industry, the range of products has been significantly expanded.

The possibility of obtaining low-melting non-fritted coatings for ceramic tiles using glass production waste - a mixture of window and container glass, white alumina waste and trepel was studied. The studied glaze coatings contained cullet (40-60%), alumina-containing waste (7-14%), tripe (25-30%) and technical borax (1-10%), which were fired at a temperature of 900-1020 °C.

The effect of the composition of the raw material on the viscosity, temperature regime of glaze firing, thermal stability, coefficient of thermal expansion and frost resistance of the products was studied, and a conclusion was made about the possibility of obtaining low-melting, shiny glazed coatings based on cullet with the addition of alumina-containing waste and tripe.

Key words: glazes, ceramics, glazing, vitreous coating, broken glass, trepel.

Різні компоненти у складі полив дозволяють надавати їм тих чи інших властивостей кінцевого матеріалу, наприклад, оксиди, що пігментують, дозволяють фарбувати поливи в різні кольори. При розробці нового складу покриття поливами важливим було зниження собівартості за рахунок скорочення кількості дорогих фрит, що вводяться, використання широко поширених і доступних сировинних матеріалів, а також застосування виробничих відходів [1, 2].

Використання вторинних ресурсів [3] та місцевих джерел сировини при розробці покриттів з полив з метою розширення асортиментів та збільшення обсягу виробництва будівельних матеріалів є актуальним завданням. Це дозволяє скоротити транспортні витрати, при доставці місцевої сировини замість імпортової або яку привозять з інших регіонів.

У цій роботі вивчено можливість отримання легкоплавких нефритованих покриттів полив для керамічної плитки.

При синтезі полив як основний сировинний компонент використовували відходи скляного виробництва, що складаються з суміші віконного і тарного скла, білоглиноземисті відходи і трепел. Хімічний склад сировинних компонентів наведено у таблиці 1.

За даними рентгенофазового аналізу склобій є рентгеноаморфним, а глиновмісні відходи складаються з $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ та домішок гідроксидів металів Fe, Ca, Mg, Ti. Трепел містить кварц, глиноземисті матеріали, слюду, карбонат кальцію.

Відомо, що при вмісті склобою більше 60 % різко знижується температура розливу полив і зростає схильність покриття до цеку. Це зумовлено збільшенням вмісту лугів, що мають найбільше значення термічного коефіцієнта лінійного розширення.

Таблиця 1 – Хімічний склад сировинних компонентів

Найменування	Вміст оксидів, мас. %									в.п.п.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Бій скла віконне тарне	71,24	2,17	0,19	-	6,52	4,04	0,34	0,99	14,51	-
	67,47	6,61	2,79	-	7,52	0,63	-	1,03	13,95	-
Глинозем-вмісні відходи	0,78	61,14	0,2	0,1	0,54	0,91	-	-	-	35,95
Трепел	83,6	5,4	3,4	-	0,6	1,0	-	-	-	0,6

Поливи на основі відходів скла мають невисоку мікротвердість. Введення біловипалювальних глиноземовмісних відходів сприяло запобіганню осідання глазурної суспензії, а також збільшенню мікротвердості покриття. Вміст глиноземовмісних відходів становить 14-15 %. Збільшення кількості відходів скла в складах, що вивчаються, призводить до підвищення температури розливу глазури.

При введенні в досліджувані склади трепелу відбувається розширення температурного інтервалу випалу глазурного покриття.

Досліджувані глазурні покриття містили 40–60 % склобою, 7–14 % глиноземовмісних відходів, 25–30 % трепелу і 1–10 % технічної бури.

Приготування глазури проводили спільним помелом вихідних компонентів у кульових млинах. Щільність глазурної суспензії становила 1,6–1,65 г/см³. Вологість – 40...45%.

Висока в'язкість глазурної суспензії обумовлена наявністю у складі пластичних глиноземовмісних відходів. Додавання до складу 0,1–0,5 % кремнефтористого натрію дозволило зменшити в'язкість глазурної суспензії.

Температура випалу глазури становила 900–1020 °С.

Рентгенофазовий аналіз покриття показав, що основними кристалічними фазами є діоксид кремнію та гематит.

Було вивчено технологічні характеристики отриманих полив на основі склобою. Керамічні плитки, покриті поливою, досліджували на морозостійкість, термічну стійкість, коефіцієнт термічного розширення.

Глазуровані вироби витримували до 300 циклів поперемінного заморожування та відтавання, термостійкість становила понад 200 °С.

Висока морозостійкість та термостійкість глазурованих виробів обумовлена близькими значеннями коефіцієнта термічного лінійного розширення поливи та кераміки.

ВИСНОВКИ

1. У роботі проведено аналіз можливості використання вторинних ресурсів (відходи віконного і тарного склобою) та глиноземовмісних відходів і трепелу для виготовлення легкоплавких нефритованих покриттів керамічної плитки для розширення асортименту і збільшення обсягів виробництва будівельних матеріалів.

2. Рентгенофазовим аналізом досліджено основні кристалічні фази полив, що становили в основному діоксид кремнію та гематит. Вивчено вплив складу сировинного матеріалу на в'язкість, температурний режим випалу глазурі, термічну стійкість, коефіцієнт термічного розширення та морозостійкість виробів.

3. Результати проведених досліджень показали можливість отримання легкоплавких блискучих глазурованих покриттів на основі склобою з додаванням глиноземовмісних відходів і трепелу.

Список літератури:

1. Лісачук Г.В., Білостоцька Л.О., Щукіна Л.П. (2011). Ресурсозберігаюча технологія глазурованої стінової кераміки на основі низькосортної сировини. *Кераміка: наука і життя*. 4 (14). 13-22.
2. Лісачук Г.В., Щукіна Л.П., Білостоцька Л.О. (2012). Створення термостійких склокристалічних покриттів по кераміці. *Вісник НТУ «ХП»*. 32. 125-129.
3. Я.М. Пітак, Г.В. Лісачук, М.А. Чиркіна, О.Я. Пітак, І.А. Чиркіна (2012). Використання відходів виробництва хромоксидних вогнетривів у виготовленні кольорових полив. *Збірник наукових праць ПАТ „УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”*. Харків. 112. 256-260.

УДК: 666.1.017:620.19

DOI: 10.20535/iwccmm2024302509

ОГЛЯД ОСТАННІХ ДОСЯГНЕНЬ В ОБЛАСТІ ІОНООБМІННОГО ЗМІЦНЕННЯ СКЛА

Ігор ПИЛИПЕНКО,

К.х.н,

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

i.pylypenko@kpi.ua

Анотація. Хімічне зміцнення скла – це передовий метод, який суттєво покращує міцність та стійкість скляних виробів до механічних пошкоджень. Цей процес ґрунтується на генеруванні стискаючих напружень на поверхні скла за допомогою іонного обміну. Найпоширеніший метод передбачає заміну іонів натрію в склі на іони більшого розміру, такі як калій. Завдяки цьому скло стає значно стійкішим до подряпин, ударів та інших видів деформації. Хімічно зміцнене скло знаходить широке застосування в різних галузях промисловості, зокрема в авіаційній, автомобільній, будівельній та електронній. Його використовують для виготовлення екранів мобільних пристроїв та інших елементів, де критично важливими є стійкість до пошкоджень та надійність. Незважаючи на значний прогрес у цій сфері, дослідники продовжують працювати над вдосконаленням методів хімічного зміцнення. До актуальних напрямків досліджень належать: оптимізація складів стекл, вдосконалення хімії розплавів солей та розробка нових економічно ефективних методів хімічного модифікування.

Ключові слова: хімічне зміцнення, іонний обмін, міцність скла, стійкість до пошкоджень, дифузія іонів, поверхня скла.

Abstract. Chemical strengthening of glass is an advanced method that significantly improves the strength and resistance of glass products to mechanical damage. This process is based on the generation of compressive stresses on the glass surface using ion exchange. The most common method involves replacing the sodium ions in the glass with larger ions such as potassium. Thanks to this, the glass becomes much more resistant to scratches, impacts and other types of deformation. Chemically strengthened glass is widely used in various industries, including aviation, automotive, construction, and electronics. It is used to manufacture mobile device screens and other elements where damage resistance and reliability are critical. Despite significant progress in this field, researchers continue to work on improving chemical strengthening methods. Current areas of research include: optimization of glass compositions, improvement of the chemistry of salt melts, and development of new cost-effective methods of chemical modification.

Key words: chemical strengthening, ion exchange, glass strength, damage resistance, ion diffusion, glass surface.

Хімічне зміцнення скла є одним з основних процесів, за допомогою якого напруження стиснення генеруються на поверхні скла. Цей термін найчастіше використовується для опису ефектів іонного обміну, а саме K^+/Na^+ , K^+/Li^+ або Na^+/Li^+ в натрієвих та літєвих стеклах, відповідно.

Хімічно зміцнені лобові стекла для автомобілів вперше були виготовлені компанією General Motors починаючи з 1960-х років, але вони не були комерційно успішними, головним чином через високу вартість, в той час як звичайне загартоване скло набуло широкого вжитку. Не зважаючи на вищу вартість, хімічно зміцнене скло знайшло численні застосування в авіаційному, морському, військовому, автомобільному та архітектурному секторах [1-3]. А його широке застосування в електронних дисплеях зробили його присутність більш відчутною в повсякденному житті. Останніми роками це зростання попиту призвело до того, що великі виробники спеціальних стекел запустили ряд комерційних продуктів зміцненого скла, наприклад Gorilla® від Corning®, Dragontrail™ від AGC та інші.

Іонний обмін зазвичай є найбільш поширеним хімічним процесом зміцнення. Такий процес передбачає заміну іонів, які містяться у склі на іони більшого розміру з розплавів відповідних солей. Коли (Рис. 1) більший іон знаходиться в поверхневому шарі, він викликає залишкові напруження стиску на поверхні скла, які ущільнюють наявні дефекти.

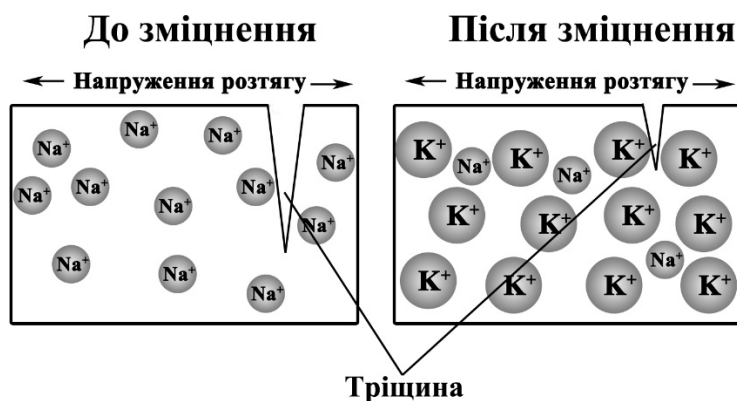


Рис. 1. Схематичне зображення іонообмінного зміцнення поверхні скла

Оскільки іонний обмін є процесом, заснованим на дифузії, він залежить від температури та часу. Зазвичай він набагато повільніший і, отже, приблизно в 2-6 разів дорожчий, ніж звичайне термічне зміцнення (загартування). Ступінь стискуючих напружень, спричинених включенням більших іонів, визначається здебільшого коефіцієнтом лінійного розширення структурної сітки, тоді як глибина такого шару обмежена кінетикою внутрішньої дифузії. Рядом робіт

продемонстровано, що іони зазвичай обмінюються протягом 2–24 годин при температурі щонайменше 100 °С нижче температури T_g , щоб уникнути будь-якої деформації, яка може бути викликана розм'якшенням скла [4].

Зазвичай, іонообмінне зміцнення включає в себе Li^+ - або Na^+ -вмісні стекла, в яких іони замінюються на Na^+ або K^+ , відповідно. Враховуючи занадто високу вартість, іони Rb^+ або Cs^+ використовуються вкрай рідко [5]. Крім того, занадто великий розмір йонів (Rb^+ та Cs^+) призводить до повільної дифузії в поверхневих шарах скла. Швидкість внутрішньої дифузії сильно залежить від типу скла. Найвищі показники зазвичай зустрічаються для стекол, які містять алюміній або цирконій [1]. Досить високий вміст лугів також є важливим фактором, оскільки хімічне зміцнення вимагає значного ступеню іонного обміну, тоді як змішані (містять 2 і більше лужних компонента) стекла мають позитивний вплив на швидкість дифузії.

Як правило, стекла, які мають мольне співвідношення $R_2O/Al_2O_3 \approx 1$, мають високу швидкість дифузії, що пов'язана з низькою часткою немісткових атомів кисню. Аналогічно, в роботі [6] вказано, що вищі компресійні напруги можна досягти для складів стекол, які мають більш розвинену структурну сітку (силоксанових зв'язків). Те ж саме стосується інших незначних за вмістом компонентів складів скла, таких як MgO [7].

Хімія розплавів солей також має значний вплив на кінетику іонного обміну. Встановлено постійно прогресуюче забруднення розплавів солей компонентами самого скла, яке сповільнює кінетику іонного обміну. Також існують ознаки того, що деякі складові солей, такі як іони лужноземельних металів або іони OH^- , мають схожий вплив на процеси іонного обміну.

Ефективність процесів іонного обміну, а також утворення залишкових напружень стиску залежать від декількох основних факторів, головними з яких є:

- а) залежність коефіцієнта дифузії від температури;
- б) час обміну (витримки в розплаві солей);
- в) характер взаємодії поверхня скла-розплав солі;

- г) хімія розплаву солей;
- д) склад скла;
- е) пара іонів, які обмінюються;
- д) вплив температури на в'язкість і структурну релаксацію.

Залежно від цих факторів, товщина стискаючого шару може варіюватися від десятків до декількох сотень мікронів. Напруження розтягування зазвичай варіюються від 20 до 60 МПа і залежать від величини поверхневого стискання, коефіцієнта дифузії й товщини зразка. Що стосується характеру руйнування, то він залежить від тих самих факторів, оскільки це пряма функція величини стягуючих напружень всередині. Коли відбувається руйнування, зазвичай утворюються досить великі гострі фрагменти. Однак, таку небезпеку можна мінімізувати, приклеюючи тонку пластикову плівку на скляну поверхню. Хоча більшість хімічно зміцнених стекол можна різати механічно або лазером, новоутворені краї мають набагато меншу міцність, оскільки вони позбавлені стискаючого навантаження [3].

Відомий також більш складний двоступеневий процес обміну іонами, за допомогою якого перший обмін використовується для індукування стискаючих навантажень, а другий або знову вводить початковий іон, або вносить новий в зовнішній поверхневий шар. Цей двоступеневий іонний обмін використовується для виготовлення стекол з інженерним профілем стресу (ESP) [8], за допомогою яких іон, такий як K^+ , вводиться до скла, що містить натрій, а наприкінці іони Na^+ знову вводяться до поверхневого шару. В результаті поверхня стає слабкою, а тріщини можуть рости і навіть ставати помітними до того, як вони будуть зупинені компресійною зоною дещо нижче поверхні скла, тобто таке скло не залежить від розмірів поверхневих дефектів. Ці стекла були розроблені для використання в архітектурних цілях і призначені для попередження користувачів перед безпосереднім руйнуванням.

Останнім часом була проведена робота з посилення ефекту обробки стекол водою, що є ще одним видом іонного обміну. В роботі [9] показано, що значне зміцнення досягається при залишкових стискаючих навантаженнях, які

було досягнуто в результаті обміну H_3O^+ на іони Na^+ . Аналогічно, авторами роботи [10] продемонстровано зміцнення скловолокна шляхом обробки водяною парою. Ефект зміцнення також пояснюється з точки зору обміну іонами H_3O^+ та релаксацією навантажень на поверхні [11]. Вплив води на характеристики поверхні скла також є важливим та вивчений у багатьох роботах [12].

Розроблені методи іонообмінного зміцнення без застосування стандартного занурення зразків скла у розплави солей. Так, авторами роботи [13] запропоновано наносити суспензію на основі нітрату калію та оксиду алюмінію методом розпилення на поверхню скла з подальшою термічною обробкою скла при 400-480 °C і змиванням залишків суспензії з поверхні.

Показано, що попередня обробка стекол за допомогою ультразвуку в деіонізованій воді або розчинах кислот має позитивний ефект на інтенсивність іонного обміну та дозволяє одержати зразки з більшими величинами міцності при згині [14].

Іонообмінний механізм зміцнення в останні роки застосовують не тільки для листового скла. Так, ряд робіт присвячений зміцненню поверхні поливи керамічної плитки [15], склокерамічних матеріалів [16] та інших.

ВИСНОВКИ

Останніми роками ступінь зміцнення оксидних стекол значно покращився, хоча теоретичні межі, які перевищують 20 ГПа ще не вдалося досягнути. Багато проблем ще залишається в області зміцнення тонких номіналів скла, з якими викликає найбільше труднощів. Загалом, перше поліпшення, яке має бути досягнуто, стосується якості листового скла, оскільки дефекти не тільки погіршують міцність, але і сильно обмежують здатність термічно зміцнювати скло з товщиною менше 1,5 мм через тріщини.

Для хімічного зміцнення скла слід додатково оптимізувати склад скла з точки зору покращення дифузії, накопичення напружень та стійкості до контакту самого скла, де час, необхідний для іонного обміну, залишається

основною лімітуючою стадією. Більш глибоке розуміння особливостей будови структурної сітки скла під час процесу зміцнення повинно допомогти знайти шляхи як збільшити швидкості дифузії і подальші накопичення стискаючих напружень, а також як зменшити термічну релаксацію як компроміс між високою температурою іонного обміну і низькою швидкістю релаксації напружень. Хімія розплавів солей також дуже важлива. Необхідним є краще розуміння ефекту «отруєння» забруднювачами із самого скла, а склад соляної ванни слід коригувати відповідно до кожного типу скла окремо. Крім того, для розробки автоматизованих процесів потрібні інновації, що дозволять зменшити витрати на цей процес.

Список літератури:

1. Berneschi, S., Righini, G. C., & Pelli, S. (2021). Towards a glass new world: the role of ion-exchange in modern technology. *Applied Sciences*, 11(10), 4610.
2. Petrov, D., Bragina, L., & Demydchuk, L. (2021). Features of glass plate hardening by the ion exchange method. *Key Engineering Materials*, 887, 34-39.
3. Nunes, B., Pinho, I., Cruz Fernandes, J., Almeida, R. M., & Santos, L. F. (2023). Mechanical properties of ion-exchanged alkali aluminosilicate glass. *International Journal of Applied Glass Science*, 14(1), 155-164.
4. Gridi, O., Hamidouche, Z. M., Kermel, C., & Leriche, A. (2022). Mechanical and sandblasting erosion resistance characterization of chemical strengthened float glass. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 61(3), 229-240.
5. Nuritdinov, I., Eshbekov, A. A., & Tuymanov, B. N. (2023). Formation of Waveguide Layers on the Surface of K8 Glass Produced by Thermoradiation Ion Exchange. *Glass Physics and Chemistry*, 49(3), 281-287.
6. Varshneya, A. K. (2010). Chemical strengthening of glass: lessons learned and yet to be learned. *International Journal of Applied Glass Science*, 1(2), 131-142.
7. Prieto-Blanco, X., & Montero-Orille, C. (2021). Theoretical modelling of ion exchange processes in glass: advances and challenges. *Applied Sciences*, 11(11), 5070.
8. Green, D. J., Tandon, R. M. S. V., & Sglavo, V. M. (1999). Crack arrest and multiple cracking in glass through the use of designed residual stress profiles. *Science*, 283(5406), 1295-1297.

9. Fett, T., Guin, J. P., & Wiederhorn, S. M. (2005). Stresses in ion-exchange layers of soda-lime-silicate glass. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 28(6), 507-514.
10. Lezzi, P. J., Seaman, J. H., & Tomozawa, M. (2014). Strengthening of E-glass fibers by surface stress relaxation. *Journal of non-crystalline solids*, 402, 116-127.
11. Roy, B., Rosin, A., Gerdes, T., & Schafföner, S. (2023). Transient subsurface hardening of soda–lime–silica glass by superheated steam. *Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 64(6), 185-196.
12. He, H., & Yu, J. (2023). Effect of adsorbed water on mechanical and mechanochemical properties of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, 100189.
13. Kim, S. W., Im, H. T., Lee, J. E., Kim, H. S., Kim, J. H., & Hwang, J. (2021). Physical properties of chemically strengthened thin glass prepared by the spray method using an original KNO₃–Al₂O₃ slurry. *Materials Chemistry and Physics*, 259, 123942.
14. Atılgan, S., Özben, N., Sökmen, İ., Wondraczek, L., & Akman, S. (2020). Effect of surface cleaning prior to chemical strengthening process of glass. *International Journal of Applied Glass Science*, 11(4), 720-729.
15. Barbi, S., Mugoni, C., Montorsi, M., & Siligardi, C. (2019). Chemical hardening of glazed porcelain tiles. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(5), 2853-2862.
16. Li, X. C., Li, D., Zhang, S. F., Jing, L., Zhou, W. H., He, L., & Meng, M. (2022). Effect of Li⁺/Na⁺ exchange on mechanical behavior and biological activity of lithium disilicate glass-ceramic. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 126, 105036.

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Збірник тез XIII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції

*В авторській редакції
Надруковано з оригінал-макета замовника*

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Свідоцтво про державну реєстрацію: серія ДК № 5354 від 25.05.2017 р.
просп. Берестейський, 37, м. Київ, 03056

Підп. до друку 12.08.2024. Формат 60×84¹/₁₆. Папір офс. Гарнітура Times.
Спосіб друку – електрографічний. Ум. друк. арк. 14,18. Обл.-вид. арк. 21,65.
Поз. 24-3-3-012. Наклад 20 пр. Зам. № 24-57.

Видавництво «Політехніка» КПІ ім. Ігоря Сікорського
вул. Політехнічна, 14, корп. 15
03056, м. Київ
тел. (044) 204-81-78