

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

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

**Збірник матеріалів
XIV Міжнародної науково-практичної
WEB-конференції**

24–25 квітня 2025 р.



Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2025

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

1. **Тобілко В.Ю.** **голова редакційної колегії**
к.т.н., доц., завідувач кафедри хімічної технології кераміки та скла
2. **Миронюк О.В.** д.т.н., доц., завідувач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
3. **Свідерський В.А.** д.т.н., проф., науковий керівник кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
4. **Черняк Л.П.** д.т.н., проф., професор кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
5. **Пашенко Є.О.** д.т.н., с.н.с., зав. відділом, інститут надтвердих матеріалів НАНУ ім. В.Н. Бакуля
6. **Мельник Л.І.** к.т.н., доцент, доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
7. **Токарчук В.В.** к.т.н., доц., доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
8. **Бондарева А.І.** PhD, асист. кафедри хімічної технології кераміки та скла
9. **Коваленко Ю.О.** **секретар редакційної колегії** PhD, асистент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
10. **Дорогань Н.О.** **технічний секретар Секція 1**
к.т.н., доц., ст. викладач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
11. **Баклан Д.В.** **технічний секретар Секція 2**
PhD, асистент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
12. **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 матеріалів XIV Міжнар. наук.-практ. WEB-конф. (24–25 квіт. 2025 р.) / уклад.: Ю.О. Коваленко, О.В. Миронюк, Л.І. Мельник. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2025. – 265 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 works of
XIV International Scientific-Practical
WEB-conference**

24–25 April 2025



Kyiv
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
2025

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

- | | | |
|-----|---------------------|--|
| 1. | V. Tobilko | Head of editorial board
Candidate of Technical Sciences (Ph.D.), Associate professor, acting Head of the Department of Chemical Technology of Ceramics and Glass |
| 2. | O. Myronyuk | Doctor of Technical Sciences, Associate professor, Head of the Department of Chemical Technology of Composite Materials |
| 3. | V. Svidersky | Doctor of Technical Sciences, Prof., scientific director of the Department of Chemical Technology of Composite Materials |
| 4. | L. Chernyak | Doctor of Technical Sciences, Prof., professor of the Department of Chemical Technology of Composite Materials |
| 5. | Ye. Paschenko | Doctor of Technical Sciences, SRO, chief of Department, V. Bakul Institute for Superhard Materials, NASU |
| 6. | L. Melnyk | Candidate of Technical Sciences (Ph.D.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Composite Materials |
| 7. | <u>V. Tokarchuk</u> | Candidate of Technical Sciences (Ph.D.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Composite Materials |
| 8. | A. Bondareva | Ph.D., Teachibg assistant of the department of chemical technology of ceramics and glass |
| 9. | Yu. Kovalenko | Editorial board secretary Ph.D., Assistant Professor of the department of chemical technology of composite materials |
| 10. | D. Baklan | Section 1 technical secretary
Ph.D., Assistant Professor of the department of chemical technology of composite materials |
| 11. | N. Dorogan | Section 2 technical secretary
Candidate of Technical Sciences (Ph.D.), Seniour Lecturer of the department of chemical technology of composite materials |
| 12. | I. Pylypenko | Section 3 technical secretary
Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Seniour 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 14th International Scientific and Practical WEB Conference (April 24–25, 2025) / compilers : Yu.O. Kovalenko, O.V. Myronyuk, L.I. Melnyk. – Kyiv : Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Publ. house "Polytechnica", 2025. – 265 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

3MICT

ЗМІСТ

СЕКЦІЯ 1

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ

Z. Yong, D. Baklan, O. Myronyuk, P. Leung CARBON NANOTUBE-BASED SUPERHYDROPHOBIC COATINGS	11
Л. Мельник, В. Свідерський, Є. Колобовнікова ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ, МОДИФІКОВАНИХ ВІДСІВАМИ АНДЕЗИТУ	20
А. Лазюта БІОРОЗКЛАДНІ ПОЛІМЕРИ З ГІДРОКСИПАТИТОМ ДЛЯ МЕДИЧНИХ ЦІЛЕЙ: СУЧАСНИЙ СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ	27
О. Миронюк, Д. Маковський ОДЕРЖАННЯ ІНФУЗОВАНИХ ПОВЕРХОНЬ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК	33
Л. Мельник, В. Лазаренко, В. Максимчук ВИКОРИСТАННЯ ЧЕРВОНОГО ІШЛАМУ ЯК ФУНКЦІОНАЛЬНОГО НАПОВНЮВАЧА У ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТАХ	38
Л. Мельник, Т. Береговий, В. Лазаренко, В. Максимчук, ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З ДОДАВАННЯМ ЗОЛИ ВІНОСУ ТЕС	44
А. Наумчик, О. Миронюк ОСОБЛИВОСТІ ЗМОЧУВАННЯ ВИСОКОГІДРОФОБНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ДІАТОМІТУ	52
Л. Мельник, В. Свідерський, Т. Рудник АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ПІДХОДІВ ДО СТВОРЕННЯ СТИМУЛ-ЧУТЛИВИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЬ ДЛЯ БІОМЕДИЧНИХ ЗАСТОСУВАНЬ	58
П. Тихонов, О. Миронюк МІНЕРАЛЬНІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ З РОЗЧИНІВ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ СПОЛУК: СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ	68
К. Шведчикова, І. Ткаченко, В. Шевченко СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ІЗОМЕРНОГО ФТОРОВАНОГО АРОМАТИЧНОГО ПОЛІАЗОМЕТИНУ	78
V. Strashenko, A. M. Rodin, O. Myronyuk OWENS-WENDT CHARACTERIZATION OF WATER REPELLENT TEXTURES OBTAINED ON POLYMER FILMS	86
S. Khlystun, O. Myronyuk RECENT PROGRESS IN BIO-BASED POLYLACTIDE FILM FORMING EMULSIONS DEVELOPMENT	91
D. Baklan, A. Bilousova, O. Myronyuk, E. Vanagas EVALUATION OF COPPERHYDROXYAPATITE ADDITIVE ON FEMTOSECOND LASER ABLATION OF CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS	98

А. Савчук, Н. Сова, Я. Курипта ВПЛИВ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ НА ПРОЦЕС БАГАТОРАЗОВОЇ ПЕРЕРОБКИ ПВХ КОМПОЗИТІВ	105
А. Білоусова, Д. Баклан, О. Миронюк ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ФОРМУВАННЯ СТАБІЛЬНИХ ПЛА-ДИСПЕРСІЙ	112
А. Лебеденко, Д. Найдова, А. Білоусова ОЦІНКА УФ-СТІЙКОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ПЛА З ВИКОРИСТАННЯМ НАТУРАЛЬНИХ ПЛАСТИФІКАТОРІВ	118
М. Вортман, Ж. Коптева, Г. Коптева, В. Лемешко, В. Шевченко ОЛІГОЕТЕРГУАНІДИНІЄВІ КОМПЛЕКСИ ЗІ СРІБЛОМ НА ОСНОВІ АЛКІЛЗАМІСНИХ ОЛІГОМЕРІВ	125

СЕКЦІЯ 2

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ, НЕМЕТАЛЕВИХ І СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

В. Глуховський МІЦНІСТЬ КОМПОЗИТУ ЯК ФУНКЦІЯ ВЗАЄМОДІЇ ЇЇ КОМПОНЕНТІВ У ЗОНІ КОНТАКТУ	136
О. Goncharuk, L. Golovko, O. Kaglyak, A. Bondarchuk HIGH-PERFORMANCE DRUM-TYPE ABRASIVE TOOLS EQUIPPED WITH INTERCHANGEABLE CUTTING ELEMENTS WITH SHM	147
Л. Дремова, Н. Струтинська, І. Гринюк СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ГІДРОКСИАПАТИТІВ З ZrO_2	156
Я. Якименко, І. Луцюк, З. Боровець, С. Шпонтан ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТІОСУЛЬФАТУ КАЛЬЦІЮ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ	163
О. Олексішина, Е. Яновська, І. Савченко ПІДВИЩЕННЯ СОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ УКРАЇНСЬКОЇ САПОНІТОВОЇ ГЛИНИ ЩОДО ІОНІВ $Fe(III)$, $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$ ШЛЯХОМ АКТИВАЦІЇ УЛЬТРАЗВУКОМ ТА ПОДАЛЬШОЇ ХІМІЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІМЕРАМИ	169
Є. Комащенко, Н. Струтинська, О. Лівіцька СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИТІВ ЛЕГОВАНИХ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТІВ З ФЕРИТОМ МАГНІЮ	178
Н. Дорогань, В. Свідерський, Л. Черняк, О. Шнирук, В. Пахомова АСПЕКТИ РОЗШИРЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ ВИРОБНИЦТВА ЦЕМЕНТУ	186
А. Сугоняко, Д. Монжеран, О. Сікорський ОГЛЯД ЗАСОБІВ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ІРЖАВОЇ АРМАТУРИ В ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЯХ	197

А. Письменна, Д. Монжеран, О. Сікорський ВЛАСТИВОСТІ ТА СКЛАД РЕМОНТНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ МОСТІВ	203
Д. Кондратюк, Д. Монжеран, О. Сікорський СПОСОБИ ВІДНОВЛЕННЯ ОГОЛЕНОЇ ІРЖАВОЇ АРМАТУРИ В БЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЯХ	209

СЕКЦІЯ 3

КЕРАМІЧНІ ТА СКЛОПОДІБНІ МАТЕРІАЛИ

А. Макудера, С. Лакиза, А. Копань, В. Шмибельський ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ СКЛАДНО-КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ZrO_2 ДЛЯ СТВОРЕННЯ НОВІТНІХ ТЕПЛОЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ	217
І. Суббота, Л. Спасьонова, В. Черепейник, М. Яковчук ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ЗОЛИ ВУГІЛЬНИХ ТЕС ПРИ ВИРОБНИЦТВІ КЕРАМІЧНОЇ ЦЕГЛИ	226
І. Пилипенко СУЧАСНІ ІННОВАЦІЇ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ЛИСТОВОГО СКЛА ФЛОАТ-МЕТОДОМ	234
В. Соломченко, М. Зотько, В. Тобілко СКЛОБІЙ РІЗНИХ ВИРОБНИЦТВ ЯК АЛЬТЕРНАТИВНА СИРОВИНА ДЛЯ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ	250
В. Макогон, В. Тобілко, А. Бондарєва ВПЛИВ ДЕФЛОКУЛЯНТІВ РІЗНОГО ТИПУ НА РЕОЛОГІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІЧНОГО ШЛІКЕРУ ДЛЯ САНІТАРНО-ТЕХНІЧНОЇ КЕРАМІКИ	255
Н. Жданюк, О. Племянніков, П. Уразовська ПІНОСКЛО НА ОСНОВІ СКЛОБОЮ ЛИСТОВОГО СКЛА	260

СЕКЦІЯ 1

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ

УДК: 667.6

DOI: 10.20535/iwccmm2025326606

CARBON NANOTUBE-BASED SUPERHYDROPHOBIC COATINGS

Zuo YONG,

PhD student

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

zuo.yong@lkl.kpi.ua

Denys BAKLAN,

PhD, Teaching Assistant

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

d.baklan@kpi.ua

Oleksiy MYRONYUK,

D. of Techn. Sci., Associate professor

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

[електронна пошта автора@домен](mailto:електронна_пошта_автора@домен)

Puiki LEUNG,

PhD, Professor

Chongqing University China,

p.lung@cqu.edu.cn

Abstract: *This study focuses on the development of superhydrophobic coatings based on carbon nanotubes (CNTs), which exhibit unique structural and physicochemical properties. The research includes film materials with both aligned and non-aligned CNT structures prepared by various deposition techniques, such as chemical vapor deposition (CVD), spray coating, dip coating, and electrospinning. The primary objective is to analyze current strategies for fabricating CNT-based superhydrophobic surfaces, identify key parameters influencing the water-repellent performance, and evaluate the scalability and environmental compatibility of these approaches. The main finding highlights the effectiveness of both aligned and randomly distributed CNT films in achieving the Cassie-Baxter wetting regime, with contact angles exceeding 150° and low sliding angles. The study demonstrates that functionalization with hydrophobic groups, combination of CNTs with other nanomaterials, and optimized deposition parameters can significantly enhance surface hydrophobicity while extending the functionality of the coatings. These improvements include mechanical durability, self-cleaning ability, anti-icing behavior, and antifouling performance. The results underscore the potential of CNT-based superhydrophobic coatings for practical applications in fields such as energy, construction, transportation, and biomedical engineering.*

Key words: *Superhydrophobicity, Carbon Nanotubes (CNTs), Coatings, Surface Roughness, Low Surface Energy, Anti-icing, Self-cleaning, Anti-fouling, Water-Repellent*

Superhydrophobicity is a remarkable property that describes the extreme water repellency of certain surfaces. It is quantitatively measured by the contact angle

(CA), which is the angle formed between the tangent to the liquid droplet and the surface at the contact point. Surfaces with contact angles greater than 150° are classified as superhydrophobic, exhibiting not only high contact angles but also low sliding angles (SA), typically less than 10° , allowing water droplets to roll off easily. This behavior is a result of a synergistic combination of high surface roughness and low surface energy, which reduces the liquid-solid contact area and minimizes adhesion forces between the surface and the liquid. Superhydrophobicity has gained considerable interest due to its potential applications in various fields, including self-cleaning materials, anti-fouling coatings, anti-icing technologies, and water-repellent fabrics [1-5]. The principles underlying superhydrophobicity have been extensively studied, with most attention focusing on the Cassie-Baxter wetting model. This model describes the situation where the liquid rests on top of the surface roughness, creating a composite interface of air and solid. In this state, the liquid droplet is supported by the surface topography, which significantly reduces the contact area between the liquid and the solid, thereby minimizing adhesive forces and promoting droplet mobility.

Nature has often been the inspiration for creating artificial superhydrophobic surfaces, particularly the lotus leaf (*Nelumbo nucifera*), as shown in the Figure 1, which exhibits excellent water-repellent properties due to its unique micro- and nanoscale surface structure combined with hydrophobic wax-like coatings [6, 7]. The creation of synthetic superhydrophobic surfaces typically involves the design of hierarchical micro- and nanostructures, often combined with the modification of surface chemistry to reduce the surface energy. This can be achieved through various means, including the deposition of hydrophobic molecules or the incorporation of hydrophobic polymers into the material matrix. Among the various materials explored for superhydrophobic coatings, carbon nanotubes (CNTs) have emerged as a particularly promising candidate due to their unique structural, mechanical, and chemical properties. CNTs are cylindrical structures composed of rolled-up graphene sheets, which possess extraordinary strength, electrical conductivity, and large surface areas. These properties make CNTs highly suitable for the creation of

superhydrophobic surfaces, as they provide the necessary nanoscale roughness that is critical for achieving the Cassie-Baxter wetting state. CNTs are highly tunable, both in terms of their surface chemistry and their ability to form networks or composite structures, which further enhances their potential for superhydrophobic applications. The high aspect ratio and large surface area of CNTs contribute to the formation of intricate micro- and nanoscale textures that can significantly enhance the water-repellent properties of a surface. When CNTs are incorporated into coatings, they can facilitate the formation of a hierarchical roughness that not only increases the surface area but also aids in the retention of air within the surface structure, thus promoting the Cassie-Baxter state.

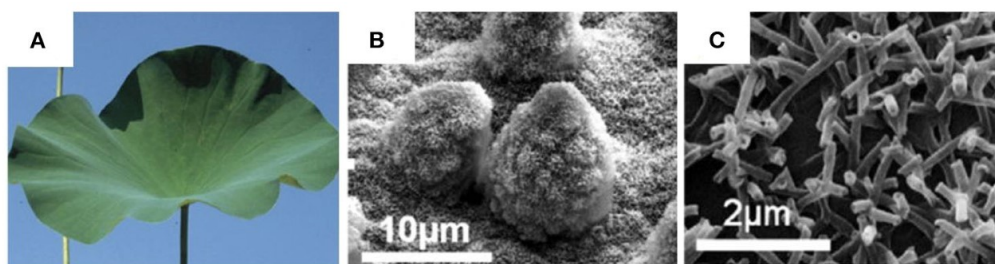


Fig. 1. Digital images and scanning electron microscopy (SEM) images of different natural species that display hydrophobic properties [8]: (A–C) *Nelumbo nucifera* (lotus)

A variety of techniques have been developed to integrate CNTs into superhydrophobic coatings, each with its advantages and limitations. Chemical vapor deposition (CVD) is one of the most widely used methods for directly growing CNTs onto substrates, offering precise control over the alignment and density of CNTs [9–11]. However, CVD is often limited by the scalability and cost-effectiveness of the process. Alternatively, solution-based techniques, such as electrospinning, dip-coating, and spray-coating, offer more versatile and cost-efficient alternatives for large-scale production. These methods enable the incorporation of CNTs into polymer matrices or the formation of CNT-based composite coatings, enhancing not only the water-repellent behavior but also the mechanical durability and environmental stability of the coatings. Hybrid coatings that combine CNTs with other nanomaterials, such as silica nanoparticles, graphene oxide, or metal oxide

nanoparticles, have also demonstrated enhanced performance, including improved anti-fouling, anti-corrosion, and self-healing properties.

Aligned carbon nanotube (CNT) films particularly those fabricated as vertically aligned CNT forests (VACNTs) or anisotropic CNT films (ACNTs), have shown significant promise in the development of superhydrophobic surfaces due to their unique structural characteristics and the high aspect ratio of individual nanotubes. These films provide a platform for achieving superior water-repellent properties by combining micro/nanoscale surface roughness with low surface energy materials. Various strategies have been developed to enhance the superhydrophobic performance of CNT-based films, including functionalization with fluorocarbon compounds, the introduction of hierarchical structures, and the deposition of additional coatings to improve surface stability and durability. Lau et al. [12] were among the pioneers in fabricating superhydrophobic CNT forests by modifying vertically aligned CNTs (VACNTs) with a polytetrafluoroethylene (PTFE) coating using the chemical vapor deposition (CVD) method, the SEM images of the surfaces as shown in the Figure 2. The resultant surface exhibited outstanding water repellency, with advancing and receding contact angles (CAs) of 170° and 160° , respectively.

Non-aligned CNT films present a versatile and scalable approach to creating superhydrophobic surfaces, leveraging the inherent properties of carbon nanotubes without the complex alignment procedures required for VACNTs or ACNT films. These films are typically fabricated through techniques like spray coating, dip-coating, spin coating, or electrospinning, wherein CNTs are either randomly dispersed on a substrate or incorporated within a matrix material, often a polymer [13, 14]. The key to achieving superhydrophobicity with non-aligned CNT films lies in creating sufficient surface roughness and maintaining a low surface energy. The random arrangement of CNTs inherently provides a degree of nanoscale roughness. This can be further enhanced by controlling the concentration of CNTs in the coating solution, the deposition parameters, and the post-treatment processes. Moreover, the choice of matrix material plays a crucial role. Polymers with intrinsically low surface

energies, such as fluoropolymers, or those that can be easily modified to reduce surface energy, are commonly employed [15]. Non-aligned CNT films are typically created using spray coating, dip-coating, spin coating, or electrospinning to randomly disperse CNTs (often with a polymer binder) onto a substrate, followed by surface modification techniques like fluorination, alkylation, or plasma treatment to lower surface energy and enhance superhydrophobic properties. Xu et al. [14] demonstrated

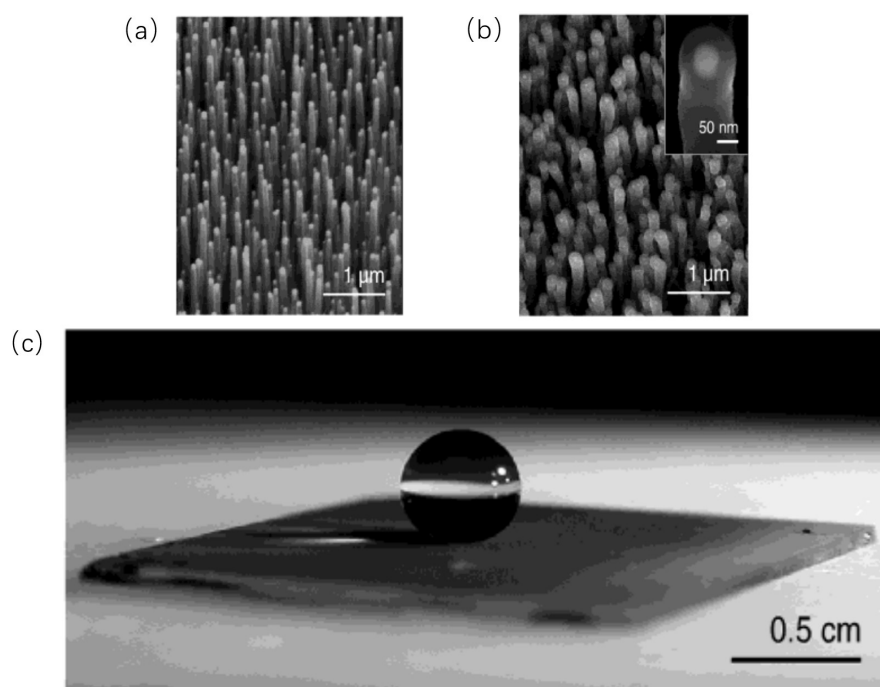


Fig. 2. SEM images of carbon nanotube forests [12]: a – As-grown forest prepared by PECVD with nanotube diameter of 50 nm and a height of 2 μm; b – PTFE-coated forest after HFCVD treatment; c – an essentially spherical water droplet suspended on the PTFE-coated forest

a significant advancement in the fabrication of superhydrophobic surfaces using a simple method involving non-aligned, alkyl-modified multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs), as shown in Figure 3. The left column presents low magnification images, the right column shows high magnification, and the inset displays the highest magnification. And the shapes of water droplets on the films surfaces correspond to contact angles of 155°, 163°, and 159°, respectively. The resulting films exhibited excellent water repellency, with contact angles (CA) exceeding 150° and sliding angles below 5°. Notably, these impressive properties were achieved without the need for spatially aligned nanotube structures, demonstrating that double-structured roughness and reduced surface energy from grafted alkyl chains are sufficient. Films

prepared from chloroform suspensions, showed a maximum CA of 163° . The work underscores the scalability and industrial potential of this approach, offering a cost-effective solution for producing superhydrophobic surfaces with applications in anti-contamination and water-repellent coatings. This research not only simplifies the production process but also expands the practical usability of advanced materials.

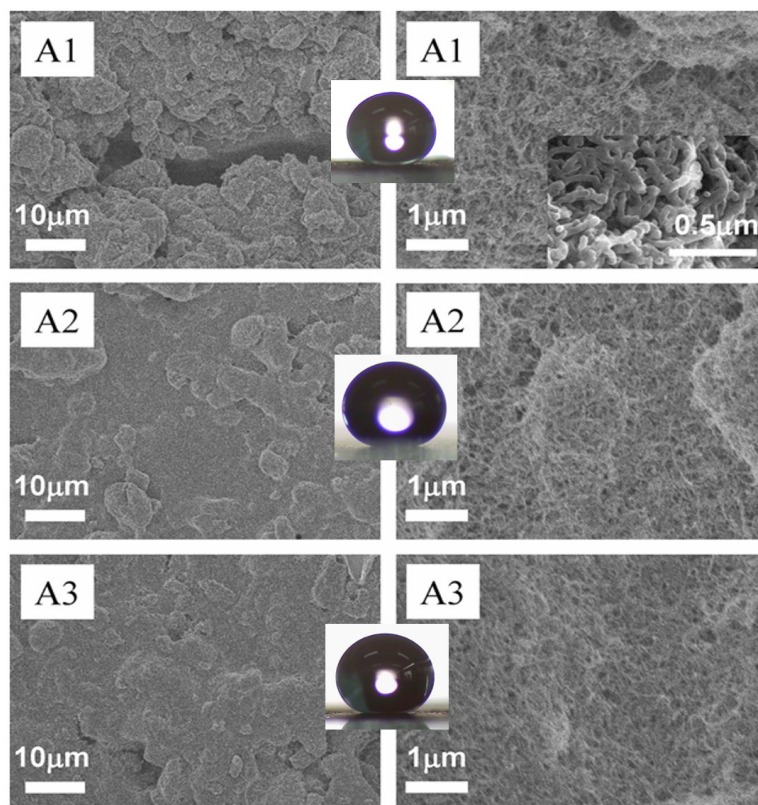


Fig. 3. SEM micrographs of the surfaces of MWCNT (COOC₁₈H₃₇)_n films, prepared from suspensions of water (A1), chloroform (A2), and dimethylbenzene (A3) [14].

CONCLUSIONS

CNT-based superhydrophobic coatings offer diverse applications across industries, leveraging their ability to repel water. In anti-icing technologies, they minimize ice formation on surfaces like aircraft wings and wind turbines. For self-cleaning materials, these coatings facilitate easy removal of dirt and dust from building facades and solar panels via rainwater. As anti-fouling coatings, they prevent organism accumulation on ship hulls, reducing drag. Water-repellent fabrics benefit from these coatings, enhancing comfort and functionality in apparel, while biomedical applications utilize them to prevent bacterial adhesion on devices, minimizing infection risks. Future research in CNT-based superhydrophobic coatings

will likely focus on integrating CNTs with advanced materials like graphene, silica, or metal oxides to enhance performance and create multifunctional coatings. Simultaneously, efforts will be directed towards developing sustainable and environmentally friendly fabrication techniques, emphasizing green solvents, reduced energy consumption, and minimized waste. Addressing scalability and durability challenges remains critical, driving innovation in CNT dispersion, coating stability through crosslinking or hybridization, and the creation of self-healing materials for widespread adoption. CNT-based superhydrophobic coatings represent a promising area of research with significant potential for various applications. While challenges remain, ongoing advancements in fabrication techniques, material integration, and durability enhancement are poised to make these coatings more viable for commercial use, contributing to innovations in self-cleaning surfaces, anti-icing technologies, and beyond.

References:

1. Ma, M., & Hill, R. M. (2006). Superhydrophobic surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(4), 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2006.06.002>
2. Kulinich, S. A., Farhadi, S., Nose, K., & Du, X. W. (2010). Superhydrophobic surfaces: Are they really Ice-Repellent? *Langmuir*, 27(1), 25–29. <https://doi.org/10.1021/la104277q>.
3. Jeevahan, J., Chandrasekaran, M., Joseph, G. B., Durairaj, R. B., & Mageshwaran, G. (2018). Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. *Journal of Coatings Technology and Research*, 15(2), 231–250. <https://doi.org/10.1007/s11998-017-0011-x>.
4. Myronyuk, O., Baklan, D., Yong, Z., & Rodin, A. M. (2022). Complex destruction of textured water-repellent coatings under the influence of UV and water flow. *Materials Today Communications*, 33, 104509. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104509>.
5. Lafuma, A., & Quéré, D. (2003). Superhydrophobic states. *Nature Materials*, 2(7), 457–460. <https://doi.org/10.1038/nmat924>.
6. Roach, P., Shirtcliffe, N. J., & Newton, M. I. (2007). Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter*, 4(2), 224–240. <https://doi.org/10.1039/b712575p>.
7. 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>.
8. Zulficar, U., Thomas, A. G., Matthews, A., & Lewis, D. J. (2020). Surface engineering of ceramic nanomaterials for separation of Oil/Water mixtures. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00578>.
9. Bronikowski, M. J. (2006). CVD growth of carbon nanotube bundle arrays. *Carbon*, 44(13), 2822–2832. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.022>.
10. Zhang, L., & Resasco, D. E. (2009). Single-Walled Carbon nanotube pillars: a superhydrophobic surface. *Langmuir*, 25(8), 4792–4798. <https://doi.org/10.1021/la8040264>.

11. Li, S., Li, H., Wang, X., Song, Y., Liu, Y., Jiang, L., & Zhu, D. (2002). Super-Hydrophobicity of Large-Area Honeycomb-Like aligned carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(36), 9274–9276. <https://doi.org/10.1021/jp0209401>
12. Lau, K. K. S., Bico, J., Teo, K. B. K., Chhowalla, M., Amaratunga, G. a. J., Milne, W. I., McKinley, G. H., & Gleason, K. K. (2003). Superhydrophobic Carbon nanotube forests. *Nano Letters*, 3(12), 1701–1705. <https://doi.org/10.1021/nl034704t>
13. Peng, M., Liao, Z., Qi, J., & Zhou, Z. (2010). Nonaligned carbon nanotubes partially embedded in polymer matrixes: a novel route to superhydrophobic conductive surfaces. *Langmuir*, 26(16), 13572–13578. <https://doi.org/10.1021/la101827c>
14. Xu, D., Liu, H., Yang, L., & Wang, Z. (2006). Fabrication of superhydrophobic surfaces with non-aligned alkyl-modified multi-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 44(15), 3226–3231. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.030>
15. Shim, M., Kam, N. W. S., Chen, R. J., Li, Y., & Dai, H. (2002). Functionalization of carbon nanotubes for biocompatibility and biomolecular recognition. *Nano Letters*, 2(4), 285–288. <https://doi.org/10.1021/nl015692j>

Список літератури:

1. Ma, M., & Hill, R. M. (2006). Superhydrophobic surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(4), 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2006.06.002>
2. Kulinich, S. A., Farhadi, S., Nose, K., & Du, X. W. (2010). Superhydrophobic surfaces: Are they really Ice-Repellent? *Langmuir*, 27(1), 25–29. <https://doi.org/10.1021/la104277q>
3. Jeevahan, J., Chandrasekaran, M., Joseph, G. B., Durairaj, R. B., & Mageshwaran, G. (2018). Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. *Journal of Coatings Technology and Research*, 15(2), 231–250. <https://doi.org/10.1007/s11998-017-0011-x>
4. Myronyuk, O., Baklan, D., Yong, Z., & Rodin, A. M. (2022). Complex destruction of textured water-repellent coatings under the influence of UV and water flow. *Materials Today Communications*, 33, 104509. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104509>.
5. Lafuma, A., & Quéré, D. (2003). Superhydrophobic states. *Nature Materials*, 2(7), 457–460. <https://doi.org/10.1038/nmat924>.
6. Roach, P., Shirtcliffe, N. J., & Newton, M. I. (2007). Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter*, 4(2), 224–240. <https://doi.org/10.1039/b712575p>.
7. 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>.
8. Zulfiqar, U., Thomas, A. G., Matthews, A., & Lewis, D. J. (2020). Surface engineering of ceramic nanomaterials for separation of Oil/Water mixtures. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00578>.
9. Bronikowski, M. J. (2006). CVD growth of carbon nanotube bundle arrays. *Carbon*, 44(13), 2822–2832. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.022>.
10. Zhang, L., & Resasco, D. E. (2009). Single-Walled Carbon nanotube pillars: a superhydrophobic surface. *Langmuir*, 25(8), 4792–4798. <https://doi.org/10.1021/la8040264>.
11. Li, S., Li, H., Wang, X., Song, Y., Liu, Y., Jiang, L., & Zhu, D. (2002). Super-Hydrophobicity of Large-Area Honeycomb-Like aligned carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(36), 9274–9276. <https://doi.org/10.1021/jp0209401>
12. Lau, K. K. S., Bico, J., Teo, K. B. K., Chhowalla, M., Amaratunga, G. a. J., Milne, W. I., McKinley, G. H., & Gleason, K. K. (2003). Superhydrophobic Carbon nanotube forests. *Nano Letters*, 3(12), 1701–1705. <https://doi.org/10.1021/nl034704t>
13. Peng, M., Liao, Z., Qi, J., & Zhou, Z. (2010). Nonaligned carbon nanotubes partially embedded in polymer matrixes: a novel route to superhydrophobic conductive surfaces. *Langmuir*, 26(16), 13572–13578. <https://doi.org/10.1021/la101827c>

14. Xu, D., Liu, H., Yang, L., & Wang, Z. (2006). Fabrication of superhydrophobic surfaces with non-aligned alkyl-modified multi-wall carbon nanotubes. Carbon, 44(15), 3226–3231. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.030>
15. Shim, M., Kam, N. W. S., Chen, R. J., Li, Y., & Dai, H. (2002). Functionalization of carbon nanotubes for biocompatibility and biomolecular recognition. Nano Letters, 2(4), 285–288. <https://doi.org/10.1021/nl015692j>

СУПЕРГІДРОФОБНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Цзо ЮН

Аспірант

Денис БАКЛАН

Доктор філософії, асистент

Олексій МИРОНЮК

Д.т.н., доцент,

Пуйкі ЛЕНГ

Доктор філософії, професор

Анотація: Це дослідження зосереджено на розробці супергідрофобних покриттів на основі вуглецевих нанотрубок (ВНТ), які демонструють унікальні структурні та фізико-хімічні властивості. Дослідження охоплюють плівкові матеріали як з вирівняними, так і з неvirівняними структурами ВНТ, виготовлені різними методами осадження, такими як хімічне осадження з парової фази (CVD), напилення, нанесення покриття зануренням і електроспінінг. Основна мета — проаналізувати поточні стратегії виготовлення супергідрофобних поверхонь на основі ВНТ, визначити ключові параметри, що впливають на водовідштовхувальні властивості, і оцінити масштабованість і екологічну сумісність цих підходів. Основний висновок підкреслює ефективність як вирівняних, так і випадково розподілених плівок CNT у досягненні режиму змочування Кессі-Бакстера з контактними кутами понад 150° і низькими кутами ковзання. Дослідження демонструє, що функціоналізація гідрофобними групами, поєднання ВНТ з іншими наноматеріалами та оптимізовані параметри осадження можуть значно підвищити гідрофобність поверхні, розширюючи функціональність покриттів. Ці покращення включають механічну довговічність, здатність до самоочищення, захист від зледеніння та ефективність захисту від обростання. Результати підкреслюють потенціал супергідрофобних покриттів на основі УНТ для практичного застосування в таких сферах, як енергетика, будівництво, транспорт і біомедична інженерія.

Ключові слова: супергідрофобність, вуглецеві нанотрубки (ВНТ), покриття, шорсткість поверхні, низька поверхнева енергія, захист від зледеніння, самоочищення, захист від обростання, водовідштовхувальний засіб

УДК: 67.06 : 666.9.022.1

DOI: 10.20535/iwscmm2025325813

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ, МОДИФІКОВАНИХ ВІДСІВАМИ АНДЕЗИТУ

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

Єлизавета КОЛОБОВНИКОВА,

Студентка 1 курсу магістратури, ХТФ

КПІ ім. Ігоря Сікорського

kolobovnikova.elizaveta@iit.kpi.ua

Анотація. У роботі представлено результати дослідження використання відсівів андезиту як мінерального наповнювача в полімерних композиційних матеріалах. Об'єктом дослідження виступають полімерні композити на основі латексів Latex 2012 і Policril 590, а предметом - вплив концентрації відходів андезиту на теплофізичні характеристики цих матеріалів. Метою дослідження є обґрунтування доцільності вторинного використання техногенних відходів андезиту для створення композитів з підвищеною теплопровідністю. У роботі на основі дифрактограми наповнювача розраховано розмір кристалітів, досліджено залежності теплопровідності від температури, густини та пористості при різній концентрації андезиту (65 і 90 мас.%). Встановлено, що при високому вмісті наповнювача формуються ефективні теплопровідні шляхи, які забезпечують зростання теплопровідності навіть за умов підвищеної пористості. Отримані результати підтверджують доцільність залучення андезитових відходів до складу ПКМ та відкривають нові можливості для їх використання в матеріалах конструкційного й теплоізоляційного призначення.

Ключові слова: андезит, відходи, вулканічні матеріали, латекс, наповнювач, полімерні композити, пористість, теплопровідність.

Одним із перспективних напрямків повторного використання техногенних відходів гірничої промисловості є застосування відсівів андезиту як функціонального наповнювача в полімерних композиційних матеріалах. Андезит – це вулканічна порода з високою твердістю (7 за Моосом) і густиною (2,5-3,0 г/см³), що складається переважно з кремнезему (SiO₂ 57-63 %), плагіоклазу, піроксену та рогової обманки. Під час механічної обробки породи

утворюється значна кількість пилоподібних відходів, які можуть спричиняти екологічне навантаження, але водночас мають потенціал як активні або інертні мінеральні наповнювачі в композиційних системах.

Незважаючи на фізико-хімічні властивості андезиту, на сьогодні кількість наукових публікацій, присвячених його використанню саме у полімерних композиційних матеріалах, є вкрай обмеженою. Дослідники лише дотично згадують про його потенціал, зважаючи на аналогію з іншими вулканічними матеріалами – такими як пемза, перліт, туф, які ефективно зарекомендували себе як наповнювачі в полімерних матрицях. Зокрема, пемза дозволяє регулювати щільність композитів і покращувати їх адсорбційні властивості [1], тоді як перліт, завдяки своїй пористій структурі, сприяє підвищенню теплоізоляційних характеристик у системах на основі АБС, ПЕ, ПЛА/ПВА [2]. Вулканічний попіл у поліпропіленовій матриці покращує теплові та механічні властивості, що підтверджено в оглядовій статті [3].

На відміну від полімерної галузі, дослідження щодо застосування відсівів андезиту у виробництві цементу та бетонів вже мають широку доказову базу. У роботі [4] узагальнено результати численних досліджень, які демонструють, що андезитовий пил може бути використаний як мінеральна добавка до цементу завдяки вмісту активних оксидів ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$) та здатності проявляти пуцоланову активність, подібно до золи-виносу. Було встановлено, що при заміні до 15% цементу на андезитовий пил поліпшуються показники міцності та довговічності бетонів, зокрема підвищується щільність структури та знижується водопоглинання. У роботі [5] показано вплив андезитового пилу на механічні характеристики цементних композицій. Автори вказують, що заміна частини цементу (10–20 %) на відсів андезиту дозволяє зменшити екологічне навантаження без втрати міцності, особливо при використанні тонкодисперсного матеріалу, здатного утворювати щільну структуру. В роботі [6] порівнюється ефективність андезиту як вторинного в'язучого з іншими мінеральними добавками, зокрема метакаоліном та мікрокремнеземом. Таким чином, існуючі літературні джерела демонструють високу ефективність

використання андезитових відходів у цементних системах, але відсутність системних досліджень у полімерних композитах створює наукову нішу для подальших розвідок. Беручи до уваги фізико-хімічні характеристики андезиту та позитивний досвід використання інших вулканічних матеріалів, було обґрунтовано доцільність проведення експериментальних досліджень впливу відсівів андезиту на теплофізичні властивості полімерних композитів. Зокрема, досліджено теплопровідність композитів на основі латексів типу Latex 2012 і Policril 590 з різними концентраціями наповнювача – 65 мас.% і 90 мас.%.

Метою даного дослідження є комплексна наукова оцінка ефективності використання відсівів андезиту як інертного мінерального наповнювача в складі полімерних композиційних матеріалів з урахуванням теплофізичних параметрів, структурної організації композиту, пористості та взаємодії з полімерною матрицею. Основна увага приділяється вивченню впливу концентрації наповнювача на формування теплопровідних шляхів у матеріалі, з урахуванням зміни густини та мікроструктури, а також визначенню балансу між теплопровідністю і пористістю композитів. Дослідження має на меті надати експериментальне обґрунтування доцільності утилізації техногенних відходів андезиту в галузі створення функціональних ПКМ, що відповідають сучасним вимогам енергоефективності та ресурсозбереження.

На першому етапі виконано рентгенівський дифракційний аналіз (XRD) для оцінки розміру кристалітів андезиту. За формулою Шеррера [7] встановлено, що середній розмір кристалітів становить 110,0 нм (табл. 1), що свідчить про достатню впорядкованість структури матеріалу. Водночас, значення теплопровідності андезиту становить 0,212 Вт/м·К, що вказує на його потенціал як помірного теплоізолятора.

Таблиця 1 – Розрахунок розміру кристалітів на основі дифрактограми

Матеріал	$2\theta, ^\circ$	FWHM, β , рад	Розмір кристаліту, D, нм	Середній розмір кристаліту (нм)	Теплопровідність, Вт/м·К
Відсів андезиту	26,5	0,7	116,6	110,0	0,212
	32,0	0,8	103,3		

Подальший аналіз теплопровідності композитів засвідчив, що за концентрації 90 мас.% у матриці Latex 2012 при температурі 150 К коефіцієнт теплопровідності сягає 1,6 Вт/м·К, з подальшим зниженням до 0,8 Вт/м·К у діапазоні 200–375 К. При меншій концентрації (65 мас.%) теплопровідність є нижчою та становить близько 0,8 Вт/м·К при 150 К (рис. 1). Аналогічна динаміка спостерігається і для системи з Policril 590. Це свідчить про зростання теплопровідності зі збільшенням вмісту наповнювача, особливо при низьких температурах, завдяки формуванню безперервної теплопровідної структури з частинок андезиту.

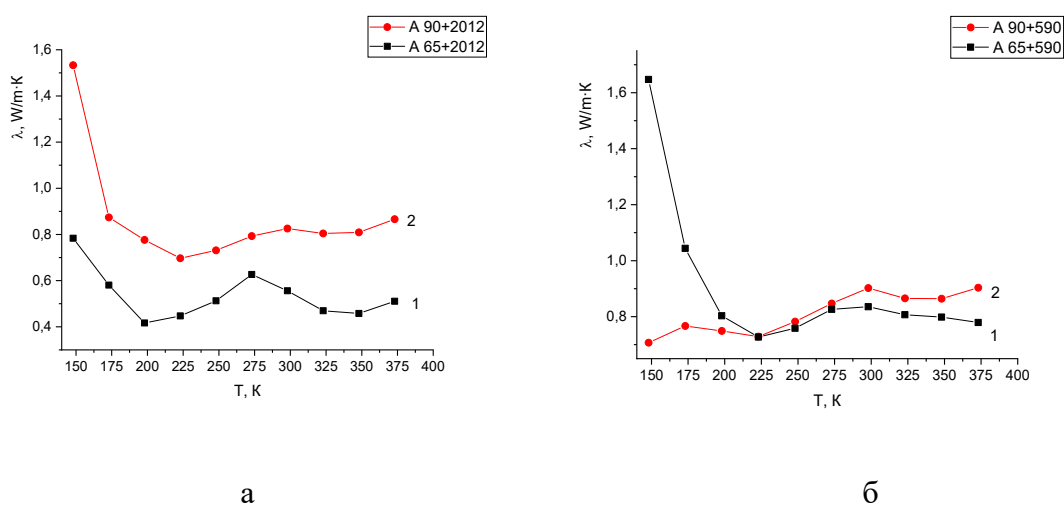


Рис. 1. Залежності коефіцієнта теплопровідності від температури для систем з відсівами андезиту на основі Latex 2012 (а) та Policril 590 (б) при концентрації наповнювача: 1 – 65 мас.%, 2 – 90 мас.%

Вивчення зв'язку між теплопровідністю та густиною матеріалу показало, що зі зростанням концентрації андезиту з 65% до 90% густина зростає з 1,52 до 2,02 г/см³, а теплопровідність – з 0,56 до 0,82 Вт/м·К (рис. 2). Така залежність демонструє, що щільніше пакування частинок у композиті забезпечує кращу передачу тепла, зменшуючи кількість полімерної фази з нижчою теплопровідністю.

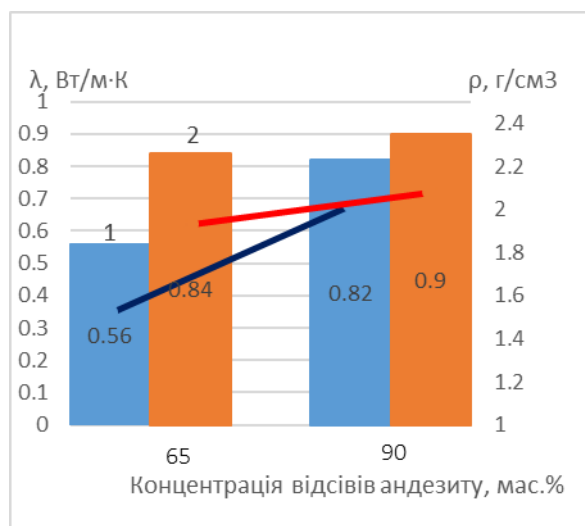


Рис. 2. Залежності коефіцієнта теплопровідності та густини композитів із відсівами андезиту для систем на основі: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

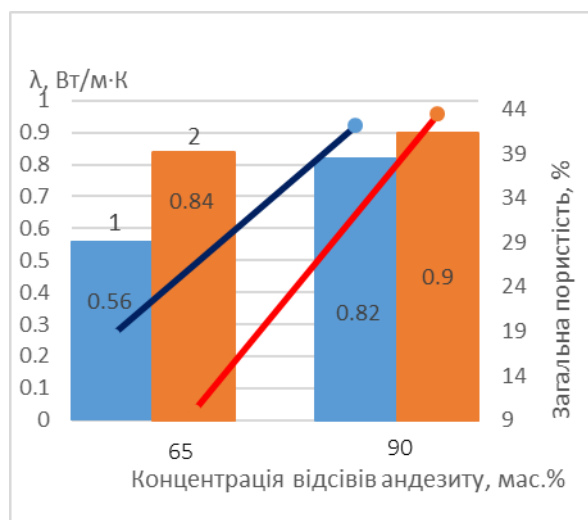


Рис. 3. Залежності коефіцієнта теплопровідності та загальної пористості композитів із відсівами андезиту для систем на основі: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Цікаво, що зростання пористості, яка зазвичай погіршує теплопровідність, у цьому випадку не призводить до зниження ефективності. Для Latex 2012 пористість збільшується з 18,56% до 42,23%, а для Policril 590 – з 9,89% до 43,51% зі зростанням вмісту наповнювача до 90 мас.%. Проте теплопровідність композитів продовжує зростати (Latex 2012: 0,56 → 0,82 Вт/м·К; Policril 590: 0,84 → 0,90 Вт/м·К), що пояснюється формуванням безперервних теплопровідних шляхів, які компенсують негативний ефект пористості (рис. 3).

ВИСНОВКИ

Таким чином, отримані результати експериментального дослідження узгоджуються з теоретичними припущеннями літературного аналізу. Висока твердість, мінералогічна стабільність та здатність формувати розгалужені теплопровідні мережі роблять відсіви андезиту ефективними інертними наповнювачами для створення функціональних полімерних композитів із заданими теплофізичними характеристиками. Збільшення концентрації наповнювача підвищує теплопровідність, густину та забезпечує стабільну

структуру композиту навіть при високій пористості. Це створює наукове підґрунтя для подальшого розвитку технологій утилізації андезитових відходів у полімерній промисловості та розробки нових матеріалів для будівництва, теплоізоляції та промислового застосування.

Список літератури:

1. Akkaya, R. (2013). Uranium and thorium adsorption from aqueous solution using a novel polyhydroxyethylmethacrylate-pumice composite. *Journal of Environmental Radioactivity*, 120, 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.11.015>.
2. Raji, M., Nekhlaoui, S., El Hassani, I.-E. E. A., Essassi, E. M., Essabir, H., Rodrigue, D., Bouhfid, R., & Qaiss, A. e. k. (2019). Utilization of volcanic amorphous aluminosilicate rocks (perlite) as alternative materials in lightweight composites. *Composites Part B: Engineering*, 165, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.098>.
3. Çoban, O., & Yilmaz, T. (2022). Volcanic particle materials in polymer composites: a review. *Journal of Materials Science*. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07664-0>.
4. Handayani, A. F., Rosyidah, D. H., Sulaksitaningrum, R., Susanto, P. B., & Umniati, S. (2023). Andesite waste powder as mineral admixture in concrete: A Review. *E3S Web of Conferences*, 445, 01030. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202344501030>.
5. Özkan, Ş., & Ceylan, H. (2022). The effects on mechanical properties of sustainable use of waste andesite dust as a partial substitution of cement in cementitious composites. *Journal of Building Engineering*, 104959. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104959>.
6. Meng, T., Wei, H., Dai, D., Liao, J., & Ahmed, S. (2022). Effect of brick aggregate on failure process of mixed recycled aggregate concrete via X-CT. *Construction and Building Materials*, 327, 126934. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126934>.
7. Blake, A. J., & Clegg, W. (2009). *Crystal Structure Analysis, Principles and Practice* (2nd ed.). International Union Of Crystallography, Oxford University Press, 251–263.

References:

1. Akkaya, R. (2013). Uranium and thorium adsorption from aqueous solution using a novel polyhydroxyethylmethacrylate-pumice composite. *Journal of Environmental Radioactivity*, 120, 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.11.015>.
2. Raji, M., Nekhlaoui, S., El Hassani, I.-E. E. A., Essassi, E. M., Essabir, H., Rodrigue, D., Bouhfid, R., & Qaiss, A. e. k. (2019). Utilization of volcanic amorphous aluminosilicate rocks (perlite) as alternative materials in lightweight composites. *Composites Part B: Engineering*, 165, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.098>.
3. Çoban, O., & Yilmaz, T. (2022). Volcanic particle materials in polymer composites: a review. *Journal of Materials Science*. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07664-0>.
4. Handayani, A. F., Rosyidah, D. H., Sulaksitaningrum, R., Susanto, P. B., & Umniati, S. (2023). Andesite waste powder as mineral admixture in concrete: A Review. *E3S Web of Conferences*, 445, 01030. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202344501030>.
5. Özkan, Ş., & Ceylan, H. (2022). The effects on mechanical properties of sustainable use of waste andesite dust as a partial substitution of cement in cementitious composites. *Journal of Building Engineering*, 104959. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104959>.
6. Meng, T., Wei, H., Dai, D., Liao, J., & Ahmed, S. (2022). Effect of brick aggregate on failure process of mixed recycled aggregate concrete via X-CT. *Construction and Building Materials*, 327, 126934. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126934>.
7. Blake, A. J., & Clegg, W. (2009). *Crystal Structure Analysis, Principles and Practice* (2nd ed.). International Union Of Crystallography, Oxford University Press, 251–263.

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES MODIFIED WITH ANDESITE SIFTINGS

Elizabeth KOLOBOVNIKOVA

Magistr graduate,

Lubov MELNYK

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,

Valentyn SVIDERSKYI

Doctor of Technical Sciences, Professor,

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Abstract. *This paper presents the results of a study on the use of andesite waste as a mineral filler in polymer composite materials. The object of the study is polymer composites based on Latex 2012 and Policril 590, while the subject is the influence of andesite waste concentration on the thermophysical properties of these materials. The aim of the study is to justify the feasibility of secondary utilization of andesite processing waste for the development of composites with enhanced thermal conductivity. Based on the X-ray diffraction pattern of the filler, the crystallite size was calculated, and the dependencies of thermal conductivity on temperature, density, and porosity were investigated at different filler concentrations (65 and 90 wt.%). It was found that at high filler content, effective thermally conductive pathways are formed, ensuring increased thermal conductivity even under elevated porosity conditions. The results confirm the feasibility of incorporating andesite waste into polymer composites and open new opportunities for its use in construction and thermal insulation materials.*

Key words: andesite, filler, latex, polymer composites, porosity, thermal conductivity, , volcanic materials, waste.

УДК: 615.46:616-089

DOI: 10.20535/iwccmm2025326618

БІОРОЗКЛАДНІ ПОЛІМЕРИ З ГІДРОКСИПАТИТОМ ДЛЯ МЕДИЧНИХ ЦІЛЕЙ: СУЧАСНИЙ СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ

Антоніна ЛАЗЮТА,
Студентка 1 курсу магістратури, ХТФ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
antoninalazuta@gmail.com

Анотація. У роботі представлено огляд сучасних досягнень у створенні біорозкладних полімерних композитів з гідроксиапатитом (ГАП) для медичного застосування. Проаналізовано можливості поєднання синтетичних (PLA, PLGA, PCL, PEEK) та природних полімерів з гідроксиапатитом для створення матеріалів із покращеними механічними та біологічними властивостями. Особливу увагу приділено використанню наночастинок ГАП, природних джерел його синтезу, систем доставки лікарських засобів, імплантатів та 3D-друкованих каркасів для тканинної інженерії. Описано переваги модифікації полімерних матриць домішками Sr^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , а також структурними добавками, такими як фтороапатит або графен. Підкреслено актуальні проблеми галузі — низька механічна стабільність деяких композитів, потреба в масштабованих технологіях 3D-друку та нестача клінічних досліджень. Матеріал буде корисним для фахівців у сфері біоматеріалів, ортопедії, регенеративної медицини та медичного матеріалознавства.

Ключові слова: біорозкладні полімери, гідроксиапатит, тканинна інженерія, імплантати, остеоінтеграція, системи доставки ліків.

У сучасній біомедичній інженерії значна увага приділяється створенню матеріалів, які є не лише біосумісними, а й біорозкладними, що особливо актуально для тимчасових імплантатів та систем доставки лікарських засобів. Поєднання біорозкладаних полімерів із гідроксиапатитом (ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) дозволяє розробити композитні матеріали, які імітують структуру та функції кісткової тканини, забезпечуючи одночасно міцність, остеоіндуктивність і контрольовану біодеградацію.

Метою цього огляду є узагальнення останніх наукових досягнень у створенні біорозкладних композитів на основі синтетичних і природних полімерів у поєднанні з гідроксиапатитом, із акцентом на їхню біосумісність, механічні властивості, біоактивність і перспективи клінічного застосування.

Гідроксиапатит, як головний неорганічний компонент кістки, забезпечує остеокондуктивність, остеоіндуктивність та біоактивність. У той же час, біорозкладні полімери – зокрема полі(молочна кислота) (PLA), полі(гліколева кислота) (PGA), полі(лактид-ко-гліколід) (PLGA), полі(ε-капролактон) (PCL) та поліефіретеркетон (PEEK) – широко використовуються завдяки своїй здатності до контрольованої деградації та оброблюваності. Поєднання цих двох компонентів дозволяє отримати матеріали з покращеними властивостями.

Композити на основі біорозкладних полімерів і гідроксиапатиту демонструють багатофункціональність, що дозволяє їх ефективно застосовувати в низці медичних напрямів. На рисунку 1 узагальнено основні сфери використання таких матеріалів у сучасній медицині. Зображення створено з використанням інструментів штучного інтелекту спеціально для ілюстрації цього оглядового дослідження.

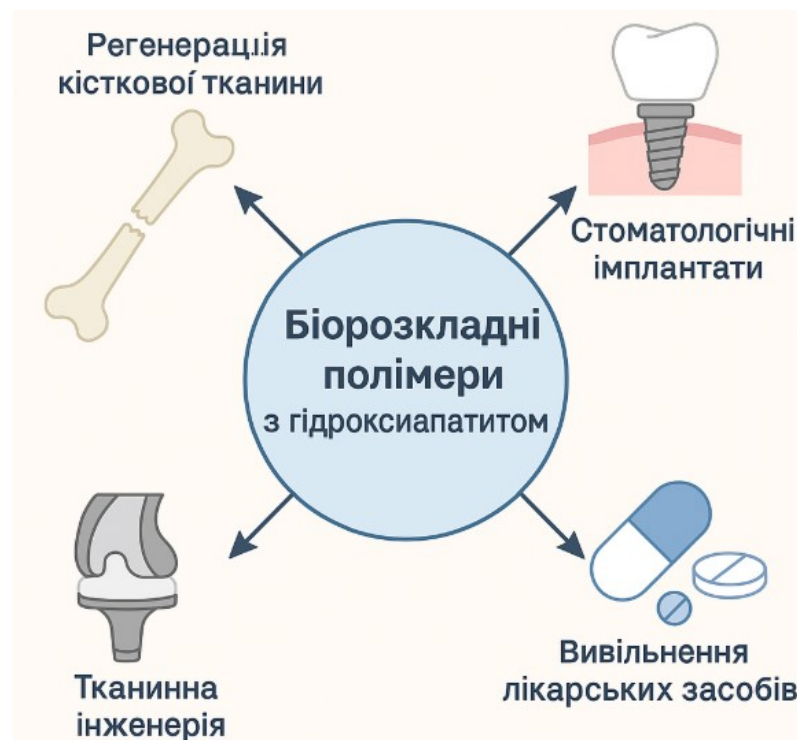


Рис. 1. Основні напрями медичного застосування біорозкладних полімерів з гідроксиапатитом (створено за допомогою ШІ)

Згідно з оглядом Oleksy et al. (2023), наночастинки гідроксиапатиту позитивно впливають на адгезію остеобластів, адсорбцію білків та покращення

механічної міцності композиту, особливо при високому аспектному співвідношенні частинок [1].

Композити на основі PLA/ГАП відзначаються високою біосумісністю *in vivo*. Наявність ГАП у матриці також нейтралізує кислі продукти деградації PLA, що дозволяє уникнути запальних процесів у тканинах [1]. Подальше вдосконалення таких матеріалів привело до створення композитів на основі PLGA з наногідрооксиапатитом, легованим іонами цинку (Zn^{2+}) і стронцію (Sr^{2+}), які сприяють остеointegraції та проявляють добру механічну стабільність [2].

Окремий напрям – біорозкладні магнієві композити з наногідрооксиапатитом і фторапатитом (FA). Такі системи демонструють покращену біоактивність, зменшену корозійну чутливість, формування апатитного шару, збагаченого фтором, а також високу цитосумісність *in vivo* [3].

Поряд із PLA та PLGA, велике значення має PEEK – термостійкий полімер із високою механічною міцністю, який, проте, має обмежену біоактивність через гідрофобність. Введення гідрооксиапатиту, оксиду графену (GO), TiO_2 або MgO дозволяє значно покращити адгезію клітин та біоактивність матеріалу [4-6]. Наприклад, у композиті PEEK/ГАП/GO, обробленому лазером для створення макропористої поверхні (60–200 мкм), було досягнуто суттєвого покращення інтеграції з кістковою тканиною без втрати механічної стабільності [6].

Останні тенденції також передбачають використання природного гідрооксиапатиту, отриманого з риб'ячих лусок, шкаралупи яєць або кісток морських організмів. Такий біогенний ГАП зберігає іони Mg^{2+} і Sr^{2+} , що є важливими для остеогенезу та забезпечує високу біоактивність [1].

У сфері систем доставки ліків ГАП використовують як матрицю для контрольованого вивільнення антибіотиків (наприклад, гентаміцину, ванкоміцину). Було встановлено, що ступінь вивільнення досягає 94–96% за 10 днів, що є позитивним показником пролонгованої дії [1]. Також ГАП

демонструє високу ефективність як носій ДНК у генній терапії: рівень трансфекції перевищує 80%, а енкапсуляція – 85% [1].

У тканинній інженерії активно розробляються 3D-друковані каркаси на основі PCL/ГАП та PLGA/ГАП. Наприклад, PCL/ГАП (70/30 мас.%) використовується для створення пористих решіток із високою біомеханічною ефективністю, а PLGA/ГАП – для отримання матеріалів із високою пористістю та остеоіндуктивністю [1].

Не менш важливою є антибактеріальна активність гідроксиapatиту, модифікованого іонами срібла. Концентрація срібла 0,5 мас.% забезпечує виражену бактерицидну дію без проявів цитотоксичності, що критично для імплантаційних виробів [1].

Отже, біорозкладані полімери з гідроксиapatитом демонструють високий потенціал як структурно-функціональні матеріали для медицини. Вони забезпечують сумісність із тканинами, остеокондуктивність, керовану деградацію та можливість доставки лікарських речовин.

ВИСНОВКИ

Огляд свідчить, що значні досягнення вже зроблені у сфері створення біоактивних, біорозкладаних полімерних композитів з гідроксиapatитом. Водночас залишаються певні наукові прогалини:

- необхідність підвищення механічної стабільності матеріалів при тривалій експлуатації;
- потреба в оптимізації методів синтезу природного ГАП;
- удосконалення 3D-друку складних багатошарових конструкцій;
- розвиток тераностичних систем на основі ГАП (поєднання діагностики та терапії);
- дослідження довготривалої біосумісності та імунної відповіді в організмі.

Подальші міждисциплінарні дослідження дадуть змогу створити нове покоління матеріалів для регенеративної медицини, що поєднуюватимуть екологічність, функціональність і клінічну ефективність.

Список літератури:

1. Oleksy, M., Dynarowicz, K., & Aebisher, D. (2023). Advances in biodegradable polymers and biomaterials for medical applications—A review. *Molecules*, 28(17), 6213. <https://doi.org/10.3390/molecules28176213>
2. Hassan, M., Sulaiman, M., Rehman, I. U., et al. (2022). Biomimetic PLGA/Strontium-Zinc Nano hydroxyapatite composite scaffolds for bone regeneration. *Journal of Functional Biomaterials*, 13(1), 13. <https://doi.org/10.3390/jfb13010013>
3. Vidal, C., Alves, P., Carmezim, M. J., et al. (2022). Fabrication of a biodegradable and cytocompatible magnesium/nanohydroxyapatite/fluorapatite composite by upward friction stir processing. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 129, 105137. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105137>
4. Zheng, J., Kang, J., Sun, C., et al. (2021). Effects of printing path and material components on mechanical properties of 3D-printed polyether-ether-ketone/hydroxyapatite composites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 118, 104475. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104475>
5. Chakraborty, T., Das, A., Biswas, B., et al. (2022). Hydroxyapatite dispersed sulphonated PEEK composite membrane: Synthesis, structural and mechanical characterization. *Journal of Process Mechanical Engineering*, 236(5), 1869–1876. <https://doi.org/10.1177/09544089221076799>
6. Huang, Z., Wan, Y., Zhu, X., et al. (2021). Simultaneous engineering of nanofillers and patterned surface macropores of graphene/hydroxyapatite/polyetheretherketone ternary composites for potential bone implants. *Materials Science and Engineering: C*, 123, 111967. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.111967>

References:

1. Oleksy, M., Dynarowicz, K., & Aebisher, D. (2023). Advances in biodegradable polymers and biomaterials for medical applications—A review. *Molecules*, 28(17), 6213. <https://doi.org/10.3390/molecules28176213>
2. Hassan, M., Sulaiman, M., Rehman, I. U., et al. (2022). Biomimetic PLGA/Strontium-Zinc Nano hydroxyapatite composite scaffolds for bone regeneration. *Journal of Functional Biomaterials*, 13(1), 13. <https://doi.org/10.3390/jfb13010013>
3. Vidal, C., Alves, P., Carmezim, M. J., et al. (2022). Fabrication of a biodegradable and cytocompatible magnesium/nanohydroxyapatite/fluorapatite composite by upward friction stir processing. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 129, 105137. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105137>
4. Zheng, J., Kang, J., Sun, C., et al. (2021). Effects of printing path and material components on mechanical properties of 3D-printed polyether-ether-ketone/hydroxyapatite composites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 118, 104475. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104475>
5. Chakraborty, T., Das, A., Biswas, B., et al. (2022). Hydroxyapatite dispersed sulphonated PEEK composite membrane: Synthesis, structural and mechanical characterization. *Journal of Process Mechanical Engineering*, 236(5), 1869–1876. <https://doi.org/10.1177/09544089221076799>

6. Huang, Z., Wan, Y., Zhu, X., et al. (2021). Simultaneous engineering of nanofillers and patterned surface macropores of graphene/hydroxyapatite/polyetheretherketone ternary composites for potential bone implants. *Materials Science and Engineering: C*, 123, 111967. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.111967>

BIODEGRADABLE POLYMERS WITH HYDROXYAPATITE FOR MEDICAL PURPOSES: CURRENT STATUS AND PROSPECTS OF APPLICATION

Antonina LAZYUTA

PhD student, Chemical technologies Faculty,
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Abstract. *This paper presents a review of current advancements in the development of biodegradable polymer composites with hydroxyapatite (HAp) for medical applications. The combination of synthetic (PLA, PLGA, PCL, PEEK) and natural polymers with HAp is analyzed in terms of improving mechanical and biological performance. Special attention is given to the use of HAp nanoparticles, natural sources of HAp, drug delivery systems, implants, and 3D-printed scaffolds for tissue engineering. The review highlights the advantages of matrix modifications with Sr^{2+} , Zn^{2+} , and Ag^+ ions, as well as structural additives such as fluorapatite and graphene. Key challenges are also discussed, including limited mechanical stability of some composites, the need for scalable 3D printing technologies, and the lack of comprehensive clinical studies. The material is relevant for professionals in biomaterials science, orthopedics, regenerative medicine, and biomedical engineering.*

Keywords: *biodegradable polymers, hydroxyapatite, tissue engineering, implants, osteointegration, drug delivery systems.*

УДК: 66.03

DOI: 10.20535/iwccmm2025326269

ОДЕРЖАННЯ ІНФУЗОВАНИХ ПОВЕРХОНЬ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК

Олексій МИРОНЮК,

Д.т.н., доц.,

КПІ ім. Ігоря Сікорського

o.myronyuk@kpi.ua**Денис МАКОВСЬКИЙ,**

Аспірант,

КПІ ім. Ігоря Сікорського

makovskiy.denis@iill.kpi.ua

Анотація. Інфузовані поверхні (SLIPS — Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces) становлять інтерес як перспективний тип функціональних покриттів завдяки своїм унікальним властивостям: високій здатності до відштовхування рідин, низькій адгезії, самовідновлюваності та стабільності в агресивних середовищах. У роботі розглянуто основні принципи формування SLIPS-покриттів на основі полімерних плівок, що включають два ключові етапи: створення пористої мікро- або нанотекстурованої поверхні та її просочення в'язкою мастильною рідиною. Описано два підходи до формування таких структур. Перший – темплатний метод із використанням лазерної обробки металевих поверхонь для створення негативів текстури з подальшим термоформуванням полімерних плівок. Цей метод демонструє потенціал для масштабованого виробництва завдяки сумісності з існуючими технологіями переробки полімерів. Другий – метод безпосереднього нанесення текстурованих шарів із використанням функціональних частинок (ZnO , TiO_2) та полімерних матриць, що хоча і забезпечує високу ефективність, але ускладнює виробництво через високу вартість реагентів і складність технології. Зроблено висновок, що метод формування SLIPS із використанням лазерно створених темплатів є доцільним для подальших досліджень у напрямку промислового виробництва захисних покриттів на основі полімерних плівок.

Ключові слова: інфузовані поверхні, SLIPS, полімерні плівки, лазерна обробка, термоформування, темплати, мастильні рідини, мікротекстурування

Інфузовані поверхні або SLIPS (від Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces) вперше описані групою Дж. Айзенберг [1]) останнім часом активно досліджуються через їх унікальні властивості – підвищеного відштовхування рідин, включаючи і неполярні, здатності до масовідновлювання, низькими значеннями адгезії. Такі матеріали мають перспективу до широкого застосування в біомедичних пристроях, суднобудуванні та криговідштовхувальних антикорозійних покриттях [2]. Основний принцип

ефекту реалізується при створенні пористої полімерної плівки, її просоченні в'язкими неполярними рідинами, що забезпечує створення двофазної поверхні: рідина зв'язана в нерівностях текстури.

Однією з головних переваг таких покриттів є їхня підвищена довговічність та стабільність навіть у складних експлуатаційних умовах у порівнянні з, наприклад, спорідненою технологією супергідрофобних покриттів. Завдяки особливостям структури і можливості створення на поверхнях полімерних плівок, вони можуть бути пристосовані до різних середовищ і бути високоефективними у захисті від забруднень.

Процес створення SLIPS складається з двох основних етапів: формування пористої поверхні та інфузування мастильною рідиною. Перший етап передбачає створення мікро- або нано пористої структури. Другий етап включає просочування цієї пористої матриці рідиною, яка має бути хімічно сумісною з матеріалом основи, не випаровуватися та зберігати стабільність у різних умовах. Ідеальні мастильні рідини – це фторовані або силіконові масла з низькою поверхневою енергією, що забезпечують довговічність і ефективність покриття.

Головною задачею при створенні SLIPS-текстур на поверхні полімерних плівок є формування придатної текстури поверхні. Одним з небагатьох методів, придатних до масштабування, який дозволяє вирішити цю задачу є метод темплатів, який полягає у створенні негативів потрібних текстур (темплатів) на поверхні металів і наступне використання їх для формування цільових текстур на поверхнях полімерних плівок термопресуванням. Даний метод може значно здешевити виробництво SLIPS на основі полімерних плівок, адже нанесення відбитків може бути масштабованим за рахунок використання валкових пресів на вже існуючих плівках.

Метод лазерної обробки є гарним кандидатом для одержання прецизійних текстур на поверхні металів. Наприклад, в [3] наведено спосіб такої обробки: спочатку алюмінієві пластини очищають у деіонізованій воді, етанолі та ацетоні для видалення пилу та жиру. Далі на поверхні створюють мікро- і

наноструктури за допомогою імпульсного лазера (1064 нм, 20 кГц, 50 мкм, 200 мм/с). Після лазерної обробки зразки промивають у деіонізованій воді ультразвуком і висушують потоком азоту. Для надання супергідрофобних властивостей поверхню занурюють у 1% розчин FAS в етанолі (~40 хв), а потім нагрівають при 150 °C протягом 30 хв. Після цього зразки просочують мастильною рідиною (~10 хв), а потім вертикально витримують (~30 хв) для видалення надлишків і формування рівномірного шару мастила.

Слід зазначити що метод лазерного текстурування, хоча і може бути використаний безпосередньо для формування текстури на поверхні полімерних плівок, потребує модифікації їх хімічного складу а також не є настільки високошвидкісним щоб його кандидатуру можна було розглядати як шлях масштабування технології.

Як альтернатива темплатному методу існує метод безпосереднього одержання плівок з потрібною текстурою на основі частинок. Наприклад, в роботі [4] для забезпечення рівномірної товщини мікроструктурованого шару використовували метод крапельного нанесення: підготовлені розчини ZnO та PDMS наносили на очищене скло та видаляли надлишок за допомогою аплікатора з зазором 300 μm . Далі покриті скляні пластини частково полімеризували в печі при 80 °C протягом 30 хв. Після часткової полімеризації зразки занурювали в дисперсію TiO_2 і піддавали ультразвуковій обробці (30 хв), що сприяло фізичному закріпленню наночастинок на поверхні. Потім зразки діставали з розчину та повністю полімеризували при 80 °C протягом 45 хв. На фінальному етапі на супергідрофобну поверхню наносили силіконове масло, яке рівномірно розтікалося та створювало інфузійний шар.

Проблемою другого методу одержання покриттів є складна процедура нанесення, використання принципово дорогих реагентів, що підвищує собівартість матеріалів та складнощі в досягненні цим методом механічних властивостей, характерних для екструзійних плівок.

Шляхом для вирішення цих проблем може бути використання методу лазерної обробки для створення негативних відтисків структури SLIPS, які

надалі будуть використані для теромоформування поверхні полімерних плівок. Розробка цього підходу зумовить необхідність більш детального розгляду процесів перенесення текстур з поверхні металевих темплатів, мікрореологічних особливостей розплавів полімерів, які працюють в малорозмірних каналах порядку десятків мікрометрів, утворення макромолекулярної псевдокристалічної структури полімерів в таких умовах і вплив цього на остаточний профіль текстури.

ВИСНОВКИ

Показано, що виробництво інфузованих поверхонь є новим і досить перспективним напрямком дослідження. Було розглянуто два методи виробництва інфузованих поверхонь, а саме метод лазерної обробки та метод нанесення плівок з дисперсій. Обґрунтовано що метод лазерної обробки є більш придатним для виробництва інфузованих поверхонь на основі полімерних плівок через послідовні стадії формування металевих негативів та термоформування поверхні цільових плівок цими негативами.

Список літератури:

1. Wong, T., Kang, S. H., Tang, S. K. Y., Smythe, E. J., Hatton, B. D., Grinthal, A., & Aizenberg, J. (2011). Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature*, 477(7365), 443–447. <https://doi.org/10.1038/nature10447>
2. Juuti, P., Haapanen, J., Stenroos, C., Niemelä-Anttonen, H., Harra, J., Koivuluoto, H., Teisala, H., Lahti, J., Tuominen, M., Kuusipalo, J., Vuoristo, P., & Mäkelä, J. M. (2017). Achieving a slippery, liquid-infused porous surface with anti-icing properties by direct deposition of flame synthesized aerosol nanoparticles on a thermally fragile substrate. *Applied Physics Letters*, 110(16). <https://doi.org/10.1063/1.4981905>
3. Pan, W., Ma, J., Yan, D., Xu, W., Chen, Y., Huang, L., & Song, J. (2023). A facile and high-efficient method to fabricate slippery liquid-infused porous surface with enhanced functionality. *Surface and Coatings Technology*, 472, 129897. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129897>
- Kouhpour, A., Goudarzi, S., Eslami, R., & Zarrin, H. (2024). Micro-nano-engineered slippery liquid-infused porous surface coating with highly sustainable superhydrophobicity and omniphobicity. *Progress in Organic Coatings*, 187, 108182. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108182>

References:

1. Wong, T., Kang, S. H., Tang, S. K. Y., Smythe, E. J., Hatton, B. D., Grinthal, A., & Aizenberg, J. (2011). Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature*, 477(7365), 443–447. <https://doi.org/10.1038/nature10447>

2. Juuti, P., Haapanen, J., Stenroos, C., Niemelä-Anttonen, H., Harra, J., Koivuluoto, H., Teisala, H., Lahti, J., Tuominen, M., Kuusipalo, J., Vuoristo, P., & Mäkelä, J. M. (2017). Achieving a slippery, liquid-infused porous surface with anti-icing properties by direct deposition of flame synthesized aerosol nanoparticles on a thermally fragile substrate. *Applied Physics Letters*, 110(16). <https://doi.org/10.1063/1.4981905>
3. Pan, W., Ma, J., Yan, D., Xu, W., Chen, Y., Huang, L., & Song, J. (2023). A facile and high-efficient method to fabricate slippery liquid-infused porous surface with enhanced functionality. *Surface and Coatings Technology*, 472, 129897. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129897>
4. Kouhpour, A., Goudarzi, S., Eslami, R., & Zarrin, H. (2024). Micro-nano-engineered slippery liquid-infused porous surface coating with highly sustainable superhydrophobicity and omniphobicity. *Progress in Organic Coatings*, 187, 108182. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108182>

PRODUCTION OF INFUSED SURFACES BASED ON POLYMER FILMS

Denis MAKOVSKIY

PhD student,

Oleksiy MYRONYUK

Doctor of Technical Sciences, Associate professor,

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Abstract. *Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces (SLIPS) are a promising class of functional coatings due to their unique properties, including high liquid repellency (even for non-polar liquids), low adhesion, self-healing capabilities, and long-term stability in aggressive environments. This paper discusses the main principles of SLIPS fabrication based on polymer films, which typically involves two key steps: the formation of a porous micro- or nanostructured surface and its infusion with a viscous lubricating liquid. Two fabrication approaches are considered. The first is the template-based method, which involves laser texturing of metal surfaces to create negative molds that are subsequently used for thermoforming polymer films. This technique shows strong potential for scalable production, particularly because it is compatible with existing industrial polymer processing technologies. The second approach involves direct deposition of textured layers using functional particles (such as ZnO or TiO₂) embedded in polymer matrices. While this method enables the formation of effective SLIPS layers, it poses challenges related to high material costs and complex processing steps. The study concludes that the use of laser-generated templates for thermoforming SLIPS structures on polymer films is a more practical and scalable approach. This method holds promise for future research focused on the industrial application of SLIPS coatings for protective and anti-fouling purposes.*

Keywords: *SLIPS, infused surfaces, polymer films, laser processing, thermoforming, templates, lubricating liquids, microtexturing*

УДК: 678.067:620.9:628.4

DOI: 10.20535/iwscmm2025325780

ВИКОРИСТАННЯ ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ ЯК ФУНКЦІОНАЛЬНОГО НАПОВНЮВАЧА У ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТАХ

Любов МЕЛЬНИК,

К.т.н., доц.,

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

luba_xtkm@ukr.net

Влада ЛАЗАРЕНКО,

Студентка

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

lazarenko.vlada@lil.kpi.ua

Вероніка МАКСИМЧУК,

Студентка,

КПІ ім. Ігоря Сікорського

maksymchuk.veronika@lil.kpi.ua

***Анотація.** У роботі досліджено вплив червоного шламу, що є відходом глиноземного виробництва, на теплофізичні властивості полімерних композитів на основі водних дисперсій бутадієн-стирольної (Latex 2012) та акрилової (Policril 590). Встановлено, що введення 65–90 мас.% червоного шламу сприяє зростанню теплопровідності композитів у низькотемпературному діапазоні та збереженню стабільних характеристик при підвищенні температури. Показано, що при зростанні пористості та густини матеріалів спостерігається формування безперервної теплопровідної структури. Вибір водних полімерних дисперсій забезпечує ефективну взаємодію з гідрофільним наповнювачем без додаткової хімічної модифікації. Отримані результати підтверджують доцільність використання червоного шламу як функціонального наповнювача та відкривають перспективи застосування таких композитів у будівництві, теплоізоляційних та екологічно орієнтованих матеріалах.*

***Ключові слова:** червоний шлам, полімерний композит, теплопровідність, водна дисперсія, латекс, техногенні відходи.*

Червоний шлам (ЧШ), або бокситовий залишок, є одним з наймасовіших і потенційно небезпечних техногенних відходів алюмінієвої промисловості. Він утворюється внаслідок лужної обробки бокситу в процесі Байєра і характеризується високим вмістом оксидів заліза, алюмінію, титану, а також кремнезему, лужних і лужноземельних металів. Його зберігання у шламосховищах створює значне екологічне навантаження, що зумовлює актуальність розробки технологій його повторного використання. Одним із

перспективних напрямків є застосування червоного шламу як мінерального наповнювача в полімерних композиційних матеріалах, що дозволяє не лише зменшити кількість відходів, а й надати композитам нові функціональні властивості [1].

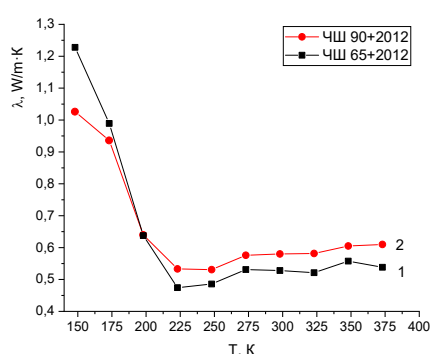
Наявні літературні дані свідчать, що використання ЧШ в полімерних композитах дозволяє покращити механічні, термічні, а в окремих випадках – функціональні властивості матеріалів. Наприклад, у дослідженні гібридних поліестерних композитів із сизалевим волокном [2] було показано, що додавання 20 мас.% червоного шламу значно покращує механічну міцність. Інше дослідження [3] доводить, що 10 мас.% ЧШ в системі епоксидної смоли з бамбуковим волокном покращує як хімічну, так і механічну стійкість

Окрім зміцнення, червоний шлам може надавати композитам спеціальні властивості. У роботі [4] наведено приклад використання композитів на основі ПВС з високим умістом червоного шламу (60–80 %) як ефективного матеріалу для екранування рентгенівського випромінювання. Інше дослідження [5] показало, що навіть невелика кількість шламу (до 10 мас.%) у структурі гідрогелю значно збільшує модуль зберігання і стабільність гідрофільної структури.

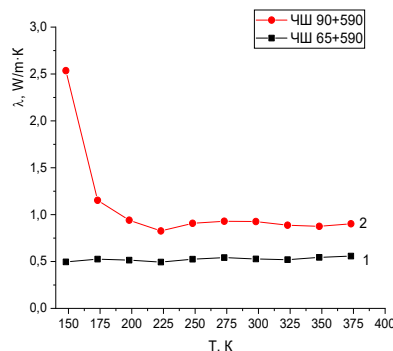
У цьому дослідженні було проаналізовано полімерні композити на основі водних дисперсій сополімерів із додаванням червоного шламу від ПАТ «Запорізький алюмінієвий комбінат» як мінерального наповнювача. Цей шлам характеризується високим вмістом Fe_2O_3 і TiO_2 , а також сукупністю лужних і лужноземельних оксидів ($\text{RO}+\text{R}_2\text{O}$) на рівні 8,62 мас.%, що надає йому потенціалу як функціонального наповнювача. Хімічний та мінералогічний склад цього матеріалу було детально описано в попередніх дослідженнях [6]. Полімерною матрицею виступали водні дисперсії бутадієн-стирольного сополімеру Latex 2012 і акрилового полімеру Policril 590. Вибір саме цих дисперсій зумовлений їх високою сумісністю з гідрофільними частинками, низькою в'язкістю, стабільністю та доброю плівкоутворювальною здатністю.

Детальну характеристику їх властивостей наведено в роботах [7], а технологію приготування зразків описано у [8].

Оскільки структура композитів істотно впливає на їхні теплофізичні характеристики, особливу увагу в цій роботі приділено вивченню теплопровідності композитів із різним вмістом червоного шламу. Зразки готували з концентраціями 65 мас.% і 90 мас.% ЧШ. Вимірювання проводили в діапазоні температур від 150 до 375 К. Установлено, що при низьких температурах теплопровідність композитів з високим вмістом шламу (90 мас.%) є вищою і може сягати 1,52 Вт/(м·К), тоді як для зразків із 65 мас.% значення становить близько 0,93 Вт/(м·К). Із підвищенням температури (до 350–375 К) теплопровідність обох систем знижується й досягає рівня 0,56–0,84 Вт/(м·К), що зумовлено збільшенням теплових коливань полімерної матриці та розривом теплопровідних каналів.



а



б

Рис. 1. Залежності коефіцієнта теплопровідності від температури для систем з ЧШ на основі Latex 2012 (а) та Policril 590 (б) при концентрації наповнювача: 1 – 65 мас.%, 2 – 90 мас.%

Результати також свідчать про те, що при підвищенні вмісту шламу з 65 до 90 мас.% густина композитів зростає з 1,52 до 2,06 г/см³, а теплопровідність підвищується відповідно з 0,56 до 0,82 Вт/(м·К), що підтверджує наявність кореляції між структурною щільністю та ефективністю теплопереносу.

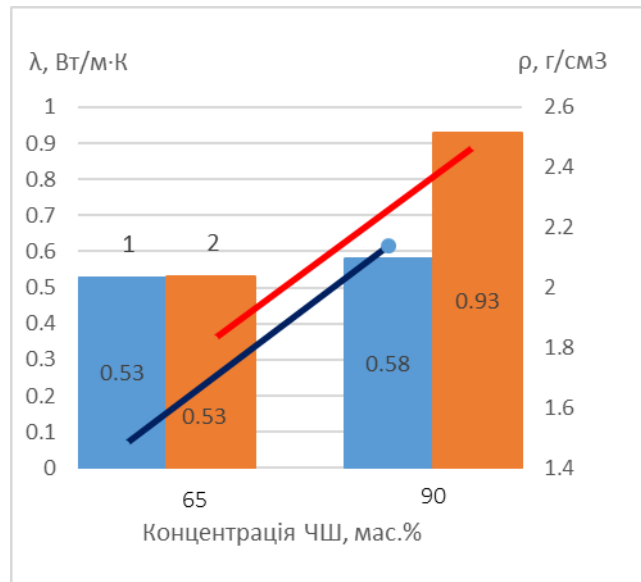


Рис. 2 Залежності коефіцієнта теплопровідності та густини композитів із ЧШ для систем на основі: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Окремо досліджено вплив пористості на теплопровідність. Зі зростанням вмісту ЧШ зростає і пористість – для Latex 2012 з 18,56% до 42,23%, а для Policril 590 – з 9,89% до 43,51%. Незважаючи на загальне правило, що зростання пористості призводить до зниження теплопровідності, у досліджуваних зразках зафіксовано зворотну тенденцію: у системах з високим вмістом червоного шламу спостерігається зростання теплопровідності. Це свідчить про формування в композитах безперервної теплопровідної структури з частинок червоного шламу, яка компенсує вплив порового середовища.

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив ЧШ на теплофізичні властивості полімерних композиційних матеріалів на основі водних дисперсій Latex 2012 та Policril 590. Встановлено, що введення 65–90 мас.% шламу сприяє підвищенню теплопровідності композитів, особливо в низькотемпературному діапазоні, за рахунок формування безперервної теплопровідної структури. Незважаючи на зростання пористості, підвищення густини та вмісту твердої фази забезпечує ефективну передачу тепла. Вибрані водні полімерні дисперсії демонструють високу сумісність із гідрофільним наповнювачем без потреби в хімічній

модифікації. Отримані результати підтверджують доцільність використання червоного шламу як функціонального наповнювача в екологічно безпечних композиційних матеріалах, що можуть знайти застосування в теплоізоляції, будівництві та системах керованого теплопереносу.

Список літератури:

1. Ding, C., Zhang, Y., Zhang, N., Di, X., Li, Y., & Zhang, Y. (2022). A new insight into utilization of red mud in poly(vinyl chloride) composites via surface modification and toughening modulation to attain performance optimization. *Construction and Building Materials*, 333, 127340. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127340>.
2. Vigneshwaran, S., Uthayakumar, M., & Arumugaprabu, V. (2019). Development and sustainability of industrial waste-based red mud hybrid composites. *Journal of Cleaner Production*, 230, 862–868. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.131>.
3. Panda, S., & Behera, D. (2017). Effect of red mud on mechanical and chemical properties of unsaturated polyester-epoxy-bamboo fiber composites. *Materials Today: Proceedings*, 4(2), 3325–3333. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.219>.
4. Shivani, Vishwakarma, J., Dhand, C., M, M. S., Salammal, S. T., Gupta, G. K., Mishra, A., & Dwivedi, N. (2023). Red-Mud, A Golden Waste for Radiation Shielding”: Red-Mud Polymer Composites for High-Performance Radiation-Shielding Components. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 100394. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100394>.
5. Ramírez, A., Gómez, L., Müller, A. J., & Rojas de Gáscue, B. (2022). Characterization and Modification of Red Mud and Ferrosilicomanganese Fines and Their Application in the Synthesis of Hybrid Hydrogels. *Polymers*, 14(20), 4330. <https://doi.org/10.3390/polym14204330>.
6. Melnyk, L.I. (2023). Composite based on copolymer systems - red mud. *Modern science: challenges of today: Collective monograph*. Bratislava, Slovakia. 6-38. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/67229>.
7. Melnyk, L.I., Cherniak, L.P., & Yevpak, V.V. (2024). Composites based on fly ash with different polymer matrixes. *Scientific notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. Series: Technical Sciences*. 2(1), 106-112. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.1.2/18>.
8. Melnyk L. (2024). Formation of composite with variation of dispersity of filler and type of binder. *Technical sciences and technologies*. 1(35), 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).

References:

1. Ding, C., Zhang, Y., Zhang, N., Di, X., Li, Y., & Zhang, Y. (2022). A new insight into utilization of red mud in poly(vinyl chloride) composites via surface modification and toughening modulation to attain performance optimization. *Construction and Building Materials*, 333, 127340. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127340>.
2. Vigneshwaran, S., Uthayakumar, M., & Arumugaprabu, V. (2019). Development and sustainability of industrial waste-based red mud hybrid composites. *Journal of Cleaner Production*, 230, 862–868. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.131>.
3. Panda, S., & Behera, D. (2017). Effect of red mud on mechanical and chemical properties of unsaturated polyester-epoxy-bamboo fiber composites. *Materials Today: Proceedings*, 4(2), 3325–3333. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.219>.

4. Shivani, Vishwakarma, J., Dhand, C., M, M. S., Salammal, S. T., Gupta, G. K., Mishra, A., & Dwivedi, N. (2023). Red-Mud, A Golden Waste for Radiation Shielding”: Red-Mud Polymer Composites for High-Performance Radiation-Shielding Components. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 100394. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100394>.
5. Ramírez, A., Gómez, L., Müller, A. J., & Rojas de Gáscue, B. (2022). Characterization and Modification of Red Mud and Ferrosilicomanganese Fines and Their Application in the Synthesis of Hybrid Hydrogels. *Polymers*, 14(20), 4330. <https://doi.org/10.3390/polym14204330>.
6. Melnyk, L.I. (2023). Composite based on copolymer systems - red mud. *Modern science: challenges of today: Collective monograph*. Bratislava, Slovakia. 6-38. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/67229>.
7. Melnyk, L.I., Cherniak, L.P., & Yevpak, V.V. (2024). Composites based on fly ash with different polymer matrixes. *Scientific notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. Series: Technical Sciences*. 2(1), 106-112. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.1.2/18>.
8. Melnyk L. (2024). Formation of composite with variation of dispersity of filler and type of binder. *Technical sciences and technologies*. 1(35), 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).

USE OF RED SLUDGE AS A FUNCTIONAL FILLER IN POLYMER COMPOSITES

Veronika MAKSYMCHUK

Vlada LAZARENKO

Student,

Lyubov MELNYK

Candidatae of Technical Sciences, Associate professor,

Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

Abstract. *This study investigates the effect of red mud, a waste product of alumina production, on the thermophysical properties of polymer composites based on aqueous dispersions of butadiene-styrene (Latex 2012) and acrylic (Policril 590) polymers. It was found that the introduction of 65–90 wt.% red mud enhances the thermal conductivity of the composites in the low-temperature range and maintains stable performance at elevated temperatures. It is shown that increasing the porosity and density of the materials leads to the formation of a continuous thermally conductive structure. The use of aqueous polymer dispersions ensures effective interaction with the hydrophilic filler without the need for additional chemical modification. The obtained results confirm the feasibility of using red mud as a functional filler and highlight its potential in construction, thermal insulation, and environmentally oriented composite materials.*

Key words: *red mud, polymer composite, thermal conductivity, aqueous dispersion, latex, industrial waste.*

УДК:678.067:662.613.1

DOI: 10.20535/iwccmm2025325774

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З ДОДАВАННЯМ ЗОЛИ ВІНОСУ ТЕС

Любов МЕЛЬНИК,

К.т.н., доц.,

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

luba_xtkm@ukr.net

Тарас БЕРЕГОВИЙ,

Аспірант,

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

pro100taras.beregovoi@gmail.com

Влада ЛАЗАРЕНКО,

Студент

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

lazarenko.vlada@lil.kpi.ua

Вероніка МАКСИМЧУК,

Студент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

maksymchuk.veronika@lil.kpi.ua

***Анотація.** У статті розглянуто перспективи використання золи виносу теплових електростанцій як мінерального наповнювача для полімерних композиційних матеріалів. Обґрунтовано доцільність застосування водних дисперсій полімерів для покращення сумісності з гідрофільною поверхнею золи та забезпечення її рівномірного розподілу в полімерній матриці. Метою дослідження є вивчення впливу концентрації золи на формування порової структури, водопоглинання, питомої поверхні та середнього розміру пор у композитах на основі латексів бутадієн-стирольного марки Latex 2012 та акрилового марки Policril 590. Експериментальні результати показали, що введення золи сприяє утворенню мезопористої структури, з високим рівнем відкритої пористості, особливо у зразках із Latex 2012. Отримані композити мають потенціал застосування в екологічно безпечних конструкційних матеріалах.*

***Ключові слова:** зола виносу, полімерний композит, латекс, пористість, мікроструктура, наповнювач, техногенні відходи.*

Зола теплових електростанцій, що утворюється як побічний продукт при спалюванні вугілля, є одним із найбільш поширених техногенних відходів у світі. Її накопичення спричиняє значне екологічне навантаження, оскільки потребує великих площ для зберігання і може призводити до забруднення

ґрунтів, підземних вод та атмосфери. У зв'язку з цим останніми роками спостерігається зростаючий інтерес до вторинного використання золи, зокрема в галузі створення полімерних композитів, де зола може виконувати функцію наповнювача, забезпечуючи не лише зменшення обсягу відходів, а й поліпшення властивостей кінцевого матеріалу. Хімічний склад золи ТЕС зазвичай включає переважно аморфний діоксид кремнію (SiO_2), оксид алюмінію (Al_2O_3) та оксид заліза (Fe_2O_3), що забезпечує її хімічну активність та потенціал для взаємодії з полімерними матрицями. Типовою формою частинок золи є сферична, а густина залежно від фракції може коливатися від 500 до 900 кг/м^3 , особливо для ценосфер. Такі фізичні властивості сприяють зменшенню ваги композитів та полегшують їх переробку, забезпечуючи рівномірний розподіл частинок у полімері.

Оскільки зола ТЕС має гідрофільну природу, це безпосередньо впливає на її взаємодію з полімерною матрицею. Гідрофільні частинки золи мають схильність до утворення водневих зв'язків, легко змочуються водою, але погано диспергуються в гідрофобних полімерних середовищах, що призводить до агломерації частинок, нерівномірного розподілу в об'ємі композиту та поганої адгезії. Для подолання цих недоліків оптимальним рішенням є використання водних полімерних дисперсій–латексів, зокрема на основі стирол-акрилових, стирол-бутадієнових або чисто акрилових полімерів. Використання саме водних дисперсій має кілька ключових переваг. По-перше, водне середовище є природно сумісним із гідрофільною поверхнею золи, що сприяє кращому змочуванню та стабільнішій дисперсії твердих частинок без потреби в складних фізико-хімічних модифікаціях. По-друге, це дозволяє забезпечити рівномірний розподіл наповнювача по всьому об'єму полімерної плівки або шару, що значно покращує механічні, теплові та діелектричні властивості готового композиту. По-третє, водні дисперсії є екологічно безпечними, оскільки не містять летких органічних розчинників, а сам процес їх нанесення чи змішування може здійснюватися за відносно низьких температур і без використання токсичних реагентів. Таким чином, враховуючи

гідрофільність золи та властивості водних полімерних дисперсій, їх поєднання є логічно обґрунтованим і технологічно доцільним рішенням для створення високоефективних, екологічно безпечних композитних матеріалів.

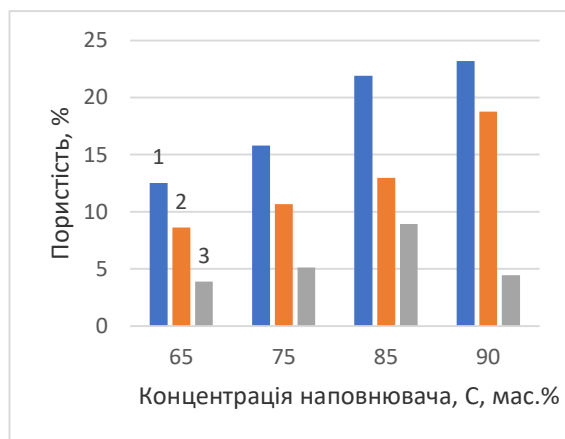
Мета дослідження – встановити структурно-функціональні особливості полімерних композитів на основі водних латексних дисперсій із золою Курахівської ТЕС (зола К) як наповнювачем, зокрема вивчити вплив концентрації золи на формування порової структури, водопоглинання, питому поверхню та мікропористість, а також обґрунтувати доцільність використання таких систем для створення екологічно безпечних композиційних матеріалів з регульованими теплофізичними властивостями.

У контексті різноманітних полімерних матриць, дослідження показують, що зола ТЕС може бути ефективним наповнювачем у композитах на основі епоксидних смол, поліетилену високої щільності (HDPE), поліуретанів, а також інших термопластів та термореактивних полімерів. Кожен тип матриці має свої особливості взаємодії з зольним наповнювачем, що впливає на оптимальну концентрацію золи, необхідні методи модифікації поверхні та очікувані експлуатаційні характеристики матеріалу. Зокрема, у випадку епоксидної смоли введення золи в концентраціях 1, 3, 5, 7 і 10 phr (частин наповнювача на 100 частин смоли) сприяє підвищенню модуля пружності, міцності на розтяг та діелектричних характеристик. Найбільш виражений ефект спостерігається при 10 phr, коли енергоефективність зберігання зростає до 30 разів порівняно з незаповненою матрицею [1]. Для ПЕНТ оптимальною є концентрація золи на рівні 15 мас.%, що забезпечує зростання модуля Юнга приблизно на 200% без значного погіршення інших характеристик. Навіть після 20 тижнів старіння матеріалу зниження міцності становить лише 5–9% [2], що свідчить про високу стабільність властивостей зольних композитів. У жорстких поліуретанових пінопластах додавання золи до 10 мас.% покращує як теплову, так і механічну стійкість, роблячи такі композити придатними для застосування в теплоізоляційних системах [3].

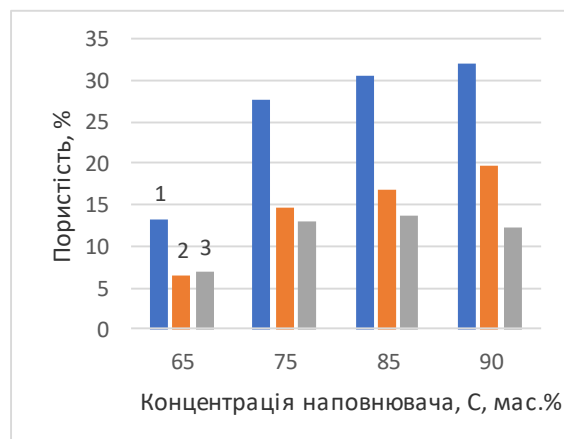
Зола ТЕС, завдяки здатності поглинати сонячне випромінювання в широкому спектрі, забезпечує додатковий захист полімерів від фотодеструкції. Цей ефект важливий для матеріалів, що експлуатуються на відкритому повітрі протягом тривалого часу. Однак, незважаючи на значний потенціал, застосування золи пов'язане з низкою технологічних викликів. Головною проблемою є гідрофільна природа золи, що ускладнює її сумісність із гідрофобними полімерними матрицями. Це потребує застосування попередньої обробки частинок золи. Найпоширенішими методами є використання силанових сполучних агентів, які хімічно зв'язуються як із поверхнею золи, так і з полімером, створюючи стабільну інтерфазну зону [4]. Крім того, перспективними є методи фізичної модифікації, такі як ультразвукова обробка або плазмохімічне травлення, які покращують дисперсність і зменшують ступінь агломерації.

Щоб краще зрозуміти специфіку взаємодії золи Курахівської ТЕС із водними дисперсіями, було проведено дослідження порової структури композитів на основі латексів Latex 2012 і Policril 590 із введенням золи в концентраціях від 65 до 90 мас.%. Аналіз пористості показав, що система з Latex 2012 сприяє утворенню більш розвиненої порової структури. Зокрема, при 90 мас.% золи загальна пористість досягала 32,01%, відкрита – 19,79%, а водопоглинання – 12,7%, що значно перевищує відповідні показники для Policril 590. При цьому густина залишалася в межах 1,36–1,56 г/см³, що є прийнятним для теплоізоляційних матеріалів.

Ізотерми адсорбції азоту, побудовані для систем із золою К, відповідають типу II за класифікацією IUPAC, що свідчить про мезопористу структуру матеріалу. Система «Latex 2012 + зола» має ширший розподіл пор за радіусом із домінуванням пор близько 2 нм, тоді як Policril 590 формує щільнішу й одноріднішу структуру.



Policril 590+ Зола К



Latex 2012+ Зола К

Рис. 1. Залежність загальної (1), відкритої (2) та закритої (3) пористості від концентрації золи в композитах на основі Latex 2012 і Policril 590

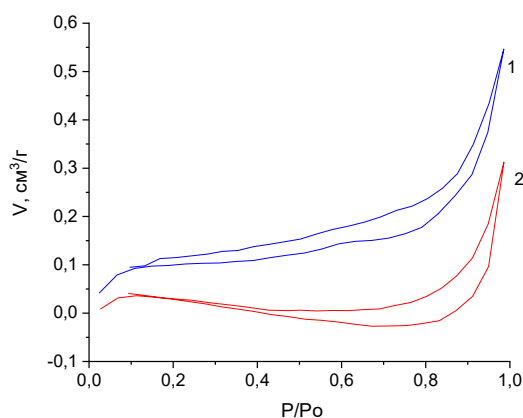


Рис. 2. Ізотерми сорбції азоту для зразків з Latex 2012 (1) і Policril 590 (2)

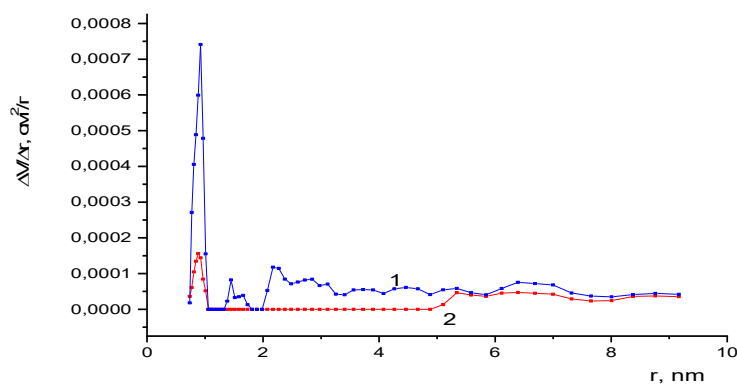


Рис. 3. Розподіл пор за радіусом для зразків з Latex 2012 (1) і Policril 590 (2)

Таблиця 1–Характеристика порової структури

Зразки	Питома поверхня БЕТ, м ² /г	Загальний об'єм пор при P/P ₀ = до 1, см ³ /г	Об'єм мікропор, см ³ /г	Середній розмір пор, нм
Зола К	0,68	$1,10 \cdot 10^{-3}$	0	2,93
Зола К+ Policril 590	0,61	$0,48 \cdot 10^{-3}$	$3,64 \cdot 10^{-4}$	1,58
Зола К + Latex 2012	0,57	$0,79 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$	2,98

За даними БЕТ-аналізу, композит Latex 2012 + зола, має питому поверхню 0,57 м²/г, об'єм мікропор – $1,09 \cdot 10^{-3}$ см³/г і середній розмір пор – 2,98 нм. Введення латексу дещо знижує питому поверхню порівняно з нативною золою, але покращує мікропористу організацію структури, що особливо цінно для функціональних матеріалів.

ВИСНОВКИ

Надмірна концентрація золи у композиті (понад 15%) може призводити до агломерації частинок, утворення порожнин і зниження міцності, однак у латексних дисперсіях ці ефекти частково нівелюються за рахунок високої дисперсійної здатності системи. Застосування золи в композитах на основі водних дисперсій дозволяє не лише зменшити навантаження на довкілля, а й отримати матеріали з регульованими структурними та експлуатаційними характеристиками. Композити на основі Latex 2012 виявили кращі показники розвиненості порової структури порівняно з Policril 590. Отримані матеріали є перспективними для застосування у будівництві, фасадних елементах, акустичних панелях та екологічній упаковці.

Список літератури:

1. Patsidis, A. C., & Souliotis, M. (2023). End-Of-Use Fly Ash as an Effective Reinforcing Filler in Green Polymer Composites. *Polymers*, 15(16), 3418. <https://doi.org/10.3390/polym15163418>
2. Alghamdi M. N. (2022). Performance for Fly Ash Reinforced HDPE Composites over the Ageing of Material Components. *Polymers*, 14(14), 2913. <https://doi.org/10.3390/polym14142913>

3. Kuźnia, M., Magiera, A., Zygmunt-Kowalska, B., Kaczorek-Chrobak, K., Pielichowska, K., Szatkowski, P., Benko, A., Ziabka, M., & Jerzak, W. (2021). FlyAshasanEco-FriendlyFillerforRigidPolyurethaneFoamsModification. *Materials (Basel, Switzerland)*, 14(21), 6604. <https://doi.org/10.3390/ma14216604>
4. Tiwari, S., Srivastava, K., CL, G., & Srivastava, D. (2020). Epoxy/FlyashfromThermalPowerPlant/NanofillerNanocomposite: StudiesonMechanicalandThermalProperties: A Review. *InternationalJournalofWasteResources*, 10(01). <https://doi.org/10.35248/2252-5211.20.10.375>
5. Kasar, A. K., Gupta, N., Rohatgi, P. K., & Menezes, P. L. (2020). A BriefReviewofFlyAshasReinforcementforCompositeswithImprovedMechanicalandTribologicalProperties. *JOM*, 72(6), 2340–2351. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04170-z>
6. Hegde, S., Padmaraj, N. H., Siddesh, V., Sunaya, T. S., AdithyaKini, K., & Sanil, V. K. (2021). Experimentalinvestigationofmechanicalsustainabilityandacousticperformanceoffly ashcenosphere/epoxypolymercomposites. *JournalofKingSaudUniversity - EngineeringSciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2021.11.002>.

References:

1. Patsidis, A. C., & Souliotis, M. (2023). End-Of-UseFlyAshasanEffectiveReinforcingFillerinGreenPolymerComposites. *Polymers*, 15(16), 3418. <https://doi.org/10.3390/polym15163418>
2. Alghamdi M. N. (2022). PerformanceforFlyAshReinforced HDPE CompositesovertheAgeingofMaterialComponents. *Polymers*, 14(14), 2913. <https://doi.org/10.3390/polym14142913>
3. Kuźnia, M., Magiera, A., Zygmunt-Kowalska, B., Kaczorek-Chrobak, K., Pielichowska, K., Szatkowski, P., Benko, A., Ziabka, M., & Jerzak, W. (2021). FlyAshasanEco-FriendlyFillerforRigidPolyurethaneFoamsModification. *Materials (Basel, Switzerland)*, 14(21), 6604. <https://doi.org/10.3390/ma14216604>
4. Tiwari, S., Srivastava, K., CL, G., & Srivastava, D. (2020). Epoxy/FlyashfromThermalPowerPlant/NanofillerNanocomposite: StudiesonMechanicalandThermalProperties: A Review. *InternationalJournalofWasteResources*, 10(01). <https://doi.org/10.35248/2252-5211.20.10.375>
5. Kasar, A. K., Gupta, N., Rohatgi, P. K., & Menezes, P. L. (2020). A BriefReviewofFlyAshasReinforcementforCompositeswithImprovedMechanicalandTribologicalProperties. *JOM*, 72(6), 2340–2351. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04170-z>
6. Hegde, S., Padmaraj, N. H., Siddesh, V., Sunaya, T. S., AdithyaKini, K., & Sanil, V. K. (2021). Experimentalinvestigationofmechanicalsustainabilityandacousticperformanceoffly ashcenosphere/epoxypolymercomposites. *JournalofKingSaudUniversity - EngineeringSciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2021.11.002>.

FORMATION OF THE STRUCTURE OF POLYMER COMPOSITES WITH THE ADDITION OF FLY ASH

Lubov MELNYK
PhD, Associate professor
Taras BEREGOVYI
PhD student

Vlada LAZARENKO

Student

Veronika MAKSYMCHUK

Student

Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

Abstract. *This article explores the prospects of using fly ash from thermal power plants as a mineral filler for polymer composite materials. The feasibility of applying aqueous polymer dispersions is substantiated to improve compatibility with the hydrophilic surface of fly ash and to ensure its uniform distribution within the polymer matrix. The aim of the study is to investigate the effect of fly ash concentration on the formation of pore structure, water absorption, specific surface area, and average pore size in composites based on butadiene-styrene latex (Latex 2012) and acrylic latex (Policril 590). Experimental results demonstrated that the addition of fly ash promotes the formation of a mesoporous structure with a high level of open porosity, particularly in samples containing Latex 2012. The obtained composites show potential for application in environmentally friendly structural materials.*

Keywords: *fly ash, polymer composite, latex, porosity, microstructure, filler, industrial waste.*

УДК: 54.02/.08

DOI: 10.20535/iwccmm2025326594

ОСОБЛИВОСТІ ЗМОЧУВАННЯ ВИСОКОГІДРОФОБНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ДІАТОМІТУ

Артем НАУМЧИК,

Студент

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

naumchyk.artem@lil.kpi.ua

Олексій МИРОНЮК,

Д.т.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

o.myronyuk@kpi.ua

Анотація: У роботі досліджено особливості формування супергідрофобних покриттів на основі діатоміту в акриловій полімерній матриці. Доказано, що завдяки мікро- та наноструктурованій пористій формі діатоміт ефективно створює текстуру, необхідну для досягнення стану Касі, коли крапля рідини частково спирається на повітряні кишені. Визначено, що покриття з вмістом діатоміту від 60 до 85 мас. % забезпечують контактні кути $>150^\circ$ та зберігають високу частку поверхні краплі в контакті з повітрям ($f_2 \approx 0,77-0,81$). Це вказує на стабільні супергідрофобні властивості в широкому концентраційному діапазоні, що дозволяє оптимізувати не лише змочуваність, а й механічні характеристики покриттів. Отримані результати підтверджують ефективність використання діатоміту для створення доступних та функціональних супергідрофобних матеріалів.

Ключові слова: полімер, частинки, діатоміт, змочування, гідрофобність

Аномалія змочування рідинами, тобто значна різниця між кутами змочування на гладкій та текстурованій поверхні, пояснюється виникненням станів Венцля і Касі (стану Касі-Бакстера). В останньому стані крапля рідини не проникає в мікро- або наноструктурні елементи поверхні, а спирається лише на її виступи, між якими залишаються повітряні кишені. Така комбінація твердої поверхні та повітря значно зменшує площу контакту рідини з матеріалом і сприяє збільшенню кута змочування. Саме завдяки цьому ефекту поверхня набуває супергідрофобної властивості — практично не змочується водою, краплі води легко скочуються з неї, забираючи частинки пилу чи бруду [1]. Стан Касі є ключовим у розробці функціональних покриттів зі здатністю до відштовхування рідини.

Математично, стан Касі описується відповідним рівнянням (1)

$$\cos\theta_{\text{app}} = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (1)$$

де $\cos\theta_{\text{app}}$ – кут змочування текстурованої поверхні, град; f_1 – доля поверхні краплі, яка знаходиться в контакті з виступами поверхні твердого тіла; $\cos\theta_1$ – власний кут змочування поверхні твердого тіла; f_2 – доля поверхні краплі, яка знаходиться в контакті з кишнями повітря; $\cos\theta_2$ – кут змочування повітря водою (180°).

Для створення водовідштовхувальних поверхонь можуть використовуватися або упорядковані, тобто одержані методом лазерної абляції, або стохастичні текстури – на основі мікро- і наночастинок. В обох випадках поверхня цих текстур повинна бути гідрофобізована для досягнення вищих значень кута змочування. Перевагою використання стохастичних текстур є їх висока масштабованість, що зумовлює можливість використання даної технології в широкому переліку галузей – від покриття конструкційних матеріалів до конденсаційних систем збирання води.

Діатоміт — це природний кременистий матеріал, що складається з мікроскопічних решток діатомових водоростей [2]. Завдяки своїй унікальній пористій структурі та високій питомій поверхні, він є перспективним матеріалом для створення супергідрофобних покриттів. Основною функцією діатоміту в таких покриттях є формування мікро- та нанорельєфу. Крім того, діатоміт — дешевий, екологічно чистий та легко модифікується гідрофобними агентами [3], що дозволяє створювати ефективні й доступні покриття для захисту від вологи, забруднень або корозії з перспективою застосування в різних галузях — від будівництва до біомедицини.

При розробці структури композиційного матеріалу важливо витримати баланс між високими водовідштовхувальними властивостями (які досягаються при максимальній реалізації рель'єфу частинок за невеликих кількостей полімерної матриці) та механічними властивостями (які покращуються при

підвищенні вмісту матриці). Відповідно, дисперсний матеріал тим більше буде придатний для використання в таких системах чим ширше буде концентраційне вікно збереження супегідрофобних властивостей.

Метою даної роботи є визначення зміни долі міжфазного контакту рідин з поверхнею діатоміт-акрилових систем в залежності від співвідношення компонентів.

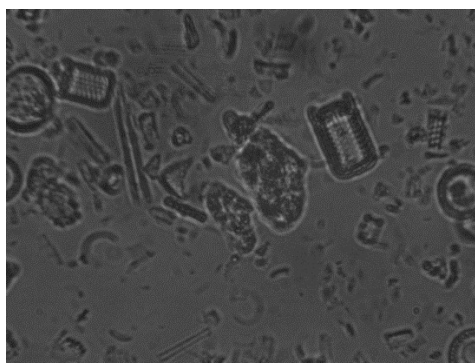
Для досягнення даної мети була досліджена морфологія частинок діатоміту, створені композиції на його основі і акриловій матриці, визначені параметри змочування і розраховані відносні долі поверхні крапель, які знаходяться в контакті з повітряними кишеньками.

Для встановлення параметру f_2 з рівняння Касі використовувався підхід, описаний в роботі [4]. Основою підходу є графічне вирішення рівняння (2), вихідні дані для розрахунків - експериментальні значення кутів змочування пласкої поверхні полімеру (θ_1) та стохастичних структур (θ_{app}). Роль пробних рідин виконували водно-ізопропанольні суміші з фіксованим поверхневим натягом.

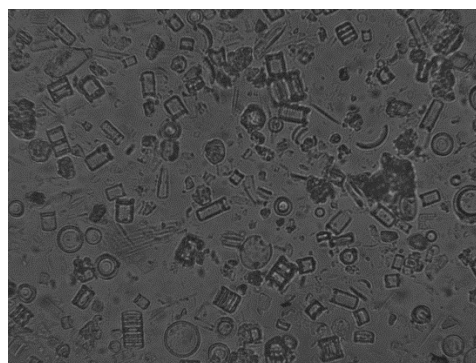
$$\cos\theta_{app}=f_1\cos\theta_1-f_2 \quad (2)$$

Діатоміт, використаний в роботі - PERLITECH® D (вир. Imerys), акриловий полімер – Neocryl B 880 (DSM NeoResins), в якості розчинника-носія використано ксилол (ХЧ). Поверхню діатоміту було гідрофобізовано за допомогою поліметилгідридсилоксану Xiameter 1107. Покриття виготовлялися нанесенням сумішей аплікаторами на предметне скло. Отвір аплікатора складав 200 мкм (в 10 разів вище середнього розміру частинок діатоміту).

Частинки діатоміту (Рис. 1) мають форму циліндрів з субрельєфом на поверхні. Вони є пористими, що забезпечує проникнення зв'язуючого полімеру всередину та утримання частинок на субстраті.



а



б

Рис. 1 Частинки діатоміту (оптична мікроскопія): а – збільшення 1000 разів; б – збільшення 400 разів.

Покриття на основі діатоміту досягають стану супергідрофобності на проміжку вмісту наповнювача від 60 мас. % (і, вірогідно, нижче) до 85 мас. %. При перевищенні цієї межі кут змочування знижується.

Таблиця 1 – Змочування поверхонь водно-ізопропанольними рідинами

Вміст діатоміту в покритті, мас. %	Кут змочування водою, град.	Доля поверхні в контакті з карманами повітря f_2 за рівн. (2)
0	85	0
60	152	0,81
70	154	0,80
80	153	0,80
85	150	0,77
90	149	0,75
95	145	0,72

Така ж сама тенденція спостерігається і у випадку параметра f_2 : він поступово спадає при підвищенні вмісту наповнювача. Обидва цих факти вказують на зниження якості водовідштовхування при перевищенні певної (оптимальної) концентрації діатоміту в покритті. Це явище може бути пояснене зміною розподілу частинок на площі покриття, відповідно зниженням густини розташування виступів, яка за концентрації близьких до 60 мас. % досягає найбільш ефективного значення при цьому розмірі краплі. Подібне спостерігалось в роботі [5] по відношенню до кристалів кальциту різних розмірів.

Звертає на себе увагу і той факт, що достатньо високе водовідштовхування спостерігається в широкому діапазоні концентрацій – 25 мас. %, що дає змогу варіювати, в тому числі, механічні властивості, довготривалу стабільність в агресивних середовищах, тощо.

ВИСНОВОК

Показано, що властивості змочування подвійних систем стиролакриловий полімер-діатоміт зберігаються на рівні супергідрофобних в діапазоні концентрацій від 60 до 85 мас. %. При цьому доля поверхні краплі, яка знаходиться в контакті з повітрям складає 0,77-0,81. Це вказує на придатність використання таких систем для розробки супергідрофобних поверхонь різного призначення.

Список літератури:

1. Shigrekar, M., & Amdoskar, V. (2024b). A review on recent progress and techniques used for fabricating superhydrophobic coatings derived from biobased materials. *RSC Advances*, 14(44), 32668–32699. <https://doi.org/10.1039/d4ra04767b>
2. Hunegnaw, Y., & Getaneh, W. (2024). Geology, mineralogy, geochemistry and genesis of volcano-sedimentary hosted Lake Abiyata diatomite in central main Ethiopian Rift. *Heliyon*, 10(16). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e36132>
3. Kucuk, F., Sismanoglu, S., Kanbur, Y., & Tayfun, U. (2020). Effect of silane-modification of diatomite on its composites with thermoplastic polyurethane. *Materials Chemistry and Physics*, 256, 123683. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123683>
4. Myronyuk, O., Vanagas, E., Rodin, A. M., & Wesolowski, M. (2024). Estimation of the Structure of Hydrophobic Surfaces Using the Cassie–Baxter Equation. *Materials*, 17(17), 4322. <https://doi.org/10.3390/ma17174322>
5. Myronyuk, O., Baklan, D., & Novoseltsev, A. (2021). Evaluation of the surface energy of solids using two-component mixtures of test liquids. *Herald Of Khmelnytskyi National University*, 297(3), 81–86. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2021-297-3-81-86>

References:

1. Shigrekar, M., & Amdoskar, V. (2024b). A review on recent progress and techniques used for fabricating superhydrophobic coatings derived from biobased materials. *RSC Advances*, 14(44), 32668–32699. <https://doi.org/10.1039/d4ra04767b>
2. Hunegnaw, Y., & Getaneh, W. (2024). Geology, mineralogy, geochemistry and genesis of volcano-sedimentary hosted Lake Abiyata diatomite in central main Ethiopian Rift. *Heliyon*, 10(16). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e36132>
3. Kucuk, F., Sismanoglu, S., Kanbur, Y., & Tayfun, U. (2020). Effect of silane-modification of diatomite on its composites with thermoplastic polyurethane. *Materials Chemistry and Physics*, 256, 123683. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123683>

4. Myronyuk, O., Vanagas, E., Rodin, A. M., & Wesolowski, M. (2024). Estimation of the Structure of Hydrophobic Surfaces Using the Cassie–Baxter Equation. *Materials*, 17(17), 4322. <https://doi.org/10.3390/ma17174322>
5. Myronyuk, O., Baklan, D., & Novoseltsev, A. (2021). Evaluation of the surface energy of solids using two-component mixtures of test liquids. *Herald Of Khmelnytskyi National University*, 297(3), 81–86. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2021-297-3-81-86>

WETTING FEATURES OF HIGHLY HYDROPHOBIC COATINGS BASED ON DIATOMITE

Artem NAUMCHYK

Srudent,

Oleksiy MYRONYUK

Doctor of Technical Sciences,

Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

Abstract: *The paper investigates the features of the formation of superhydrophobic coatings based on diatomite in an acrylic polymer matrix. It has been shown that due to its micro- and nanostructured porous form, diatomite effectively creates the texture necessary to achieve the Cassi state, when a liquid drop partially rests on air pockets. It was determined that coatings with diatomite content from 60 to 85 wt. % provide contact angles $>150^\circ$ and retain a high proportion of the surface of the droplet in contact with air ($f_2 \approx 0.77-0.81$). This indicates stable superhydrophobic properties in a wide concentration range, which allows to optimize not only the wettability but also the mechanical characteristics of the coatings. The obtained results confirm the effectiveness of using diatomite for the creation of affordable and functional superhydrophobic materials.*

Keywords: *polymer, particles, diatomite, wetting, hydrophobicity*

УДК: 678.5:615.47:541.64

DOI: 10.20535/iwccmm2025326061

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ПІДХОДІВ ДО СТВОРЕННЯ СТИМУЛ-ЧУТЛИВИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЬ ДЛЯ БІОМЕДИЧНИХ ЗАСТОСУВАНЬ

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

Тетяна РУДНИК,

Студентка 1 курсу магістратури, ХТФ

КПІ ім. Ігоря Сікорського

tathatnya@gmail.com

***Анотація.** Метою дослідження є систематизація літературних даних щодо створення стимул-чутливих полімерних матриць для біомедичних застосувань, а також аналіз можливостей оптимізації їхнього синтезу та функціональних властивостей. Представлено огляд методів радикальної, фотоініційованої, комбінаторної та мікрофлюїдної полімеризації. Розглянуто використання синтетичних та природних полімерів (PNIPAM, хітозан, альгінат), гібридних і кополімерних систем, чутливих до температури, рН, іонів, світла та магнітного поля. Проаналізовано приклади застосування таких матриць у контрольованому вивільненні лікарських засобів, тканинній інженерії, регенеративній медицині, біосенсорних технологіях, таргетній доставці препаратів, 3D-друці. Окреслено шляхи зниження собівартості синтезу, масштабування виробництва та підвищення біосумісності, що сприяє розвитку персоналізованої медицини й технологій нового покоління.*

***Ключові слова:** стимул-чутливі полімери, біомедичне застосування, радикальна полімеризація, біополімери, мікрофлюїдні технології, таргетна доставка, гідрогелі, 3D-друк*

Сучасні підходи до синтезу стимул-чутливих полімерних матриць постійно вдосконалюються з метою підвищення ефективності та зниження вартості виробництва, що є особливо важливим для їхнього широкомасштабного впровадження в медичну практику. Метою даної роботи є систематизація літературних даних щодо синтезу, властивостей та перспектив застосування полімерних систем, здатних до специфічної відповіді на зовнішні

стимули, а також аналіз можливостей оптимізації виробництва таких матеріалів.

В огляді акцентовано увагу на трьох ключових напрямках синтезу: радикальній полімеризації, комбінаторних методах та мікрофлюїдних технологіях.

Радикальна полімеризація залишається одним із найбільш широко застосовуваних методів для створення температурочутливих полімерів, зокрема на основі PNIPAM (полі(N-ізопропілакриламід)). Цей полімер є класичним представником термочутливих гідрогелів, які виявляють фазовий перехід у водному середовищі при температурі приблизно 32 °C, що робить його особливо перспективним для створення інтелектуальних матеріалів у біомедицині [1, 2]. Як показано у роботах [1, 2], використання водного середовища замість органічних розчинників дозволяє значно здешевити синтез. Зокрема, при проведенні полімеризації PNIPAM у воді при температурі 70 °C із застосуванням персульфату амонію (APS) як ініціатора (0,5 моль %) та N,N'-метиленабісакриламиду (МБА) як зшиваючого агента (2 моль %) було отримано полімер з температурою фазового переходу $32,5 \pm 0,3$ °C і ступенем набухання 1200 ± 50 %. Подальше зниження концентрації APS до 0,3 моль % у поєднанні з оптимізацією температурного режиму дозволило зменшити вартість синтезу на 18 % без значної втрати функціональних властивостей [2].

Альтернативним підходом є фотоініційована радикальна полімеризація, яка, згідно з дослідженнями [1, 3], характеризується низьким енергоспоживанням, високою швидкістю реакції та можливістю просторового контролю. Застосування 2-гідрокси-2-метилпропіофенону як фотоініціатора (0,3 моль %) та опромінення УФ-світлом (365 нм, 10 мВт/см², 5 хв) забезпечило полімеризацію PNIPAM при н.у. з виходом 92 ± 3 %.

Комбінаторний синтез демонструє ефективність у створенні великих бібліотек полімерів для швидкого скринінгу функціональних властивостей. У роботі [4] описано автоматизовану платформу, що дозволяє отримати 96 композицій на основі PNIPAM з варіюванням співвідношення акрилової

кислоти та N-вінілкапролактаму. Такий підхід дає змогу за два дні здійснити скринінг, який при використанні традиційних методів зайняв би до 3 місяців.

Мікрофлюїдні технології, як зазначено у низці публікацій [1, 2], забезпечують точний контроль над параметрами реакції, зменшене споживання реагентів і можливість безперервного виробництва. Зокрема, при використанні мікрофлюїдної системи на основі PDMS (полідиметилсилоксану) для наноосадження PNIPAM-частинок було отримано наночастинки із середнім розміром 150 ± 15 нм та вузьким розподілом (PDI – індекс полідисперсності – $< 0,1$). За рахунок оптимізації гідродинамічних умов вдалося зменшити витрату реагентів на 65 % та собівартість синтезу на 27 ± 3 %.

Узагальнені порівняльні характеристики полімерних матриць, отримані на основі аналізу літературних джерел, подано в таблиці 1.

Аналіз літературних даних показує, що кополімери PNIPAM-AAc (полі(N-ізопропілакриламід-спів-акрилова кислота)) вирізняються оптимальним поєднанням функціональних властивостей і економічної доцільності синтезу. При мольному співвідношенні PNIPAM:AAc = 90:10 синтезовані матеріали характеризуються температурою фазового переходу $36,2 \pm 0,4$ °C та чутливістю до змін рН у діапазоні 5,0–7,4, що охоплює фізіологічні та патологічно змінені умови, характерні для мікрооточення пухлин, ендосом або запальних процесів. Це робить їх перспективними для застосування в системах контрольованого вивільнення ліків. За даними [5], гідрогелі на основі таких кополімерів мають модуль пружності 15 ± 2 кПа, що є близьким до механічних властивостей м'яких тканин організму.

Стимул-чутливі полімерні матриці знаходять широке застосування в медицині, зокрема у таргетній терапії злоякісних новоутворень [6]. У роботах [5, 7] описано створення наносистем на основі PNIPAM, модифікованих фолієвою кислотою та завантажених доксорубіцином. Ефективність інкапсуляції препарату досягала 78 ± 4 %. В експериментах *in vitro* на клітинних лініях MCF-7 та HeLa встановлено, що такі наночастинки забезпечують

Таблиця 1 – Порівняльний аналіз стимул-чутливих полімерних матриць для біомедичних застосувань

Тип полімерної матриці	Метод синтезу	Тип стимулу	Переваги	Недоліки	Клінічні застосування	Відносна вартість
PNIPAM та похідні	Радикальна полімеризація, ATRP	Температура	Чітко визначена LCST (~32°C); Висока біосумісність	Відносно висока вартість; Обмежена біодеградабельність	Контрольоване вивільнення ліків; Термокеровані імпланти	Середня
Поліакрилова кислота (PAA)	Радикальна полімеризація	pH	Висока чутливість до змін pH; Низька вартість	Слабкі механічні властивості	Пероральна доставка ліків; pH-чутливі біосенсиори	Низька
PEG-b-PLGA	Полімеризація з розкриттям кільця	pH, температура	Біодеградабельність; FDA-схвалені полімери	Складний синтез; Висока вартість	Полімерсоми; Системи контрольованого вивільнення	Висока
Хітозан та похідні	Модифікація природного полімеру	pH	Біосумісність; Біодеградабельність; Низька вартість	Варіабельність властивостей	Загоєння ран; Пероральна доставка ліків	Низька
Гібридні системи PNIPAM-Fe ₃ O ₄	Поетапний синтез	Температура, магнітне поле	Подвійний відгук; Можливість магнітного націлювання	Складний синтез; Висока вартість	Таргетна терапія раку; MR-візуалізація	Дуже висока
Кополімери PNIPAM-AAc	Радикальна кополімеризація	Температура, pH	Подвійна чутливість; Налаштовувана LCST	Складніший синтез	Системи контрольованого вивільнення	Середня
Альгінат та похідні	Модифікація природного полімеру	Іони Ca ²⁺ , pH	Біосумісність; Гелеутворення <i>in situ</i> ; Низька вартість	Низька механічна міцність	Інкапсуляція клітин; Загоєння ран	Дуже низька
PEG та похідні	Аніонна полімеризація	Температура, ферменти	"Невидимість" для імунної системи; FDA-схвалений	Обмежена функціональність	Системи доставки ліків; Кон'югати з білками	Середня

селективне накопичення ліків у пухлинних клітинах із підвищенням цитотоксичності в 2,5–3 рази порівняно з вільним доксорубіцином [8].

Результати *in vivo*-досліджень підтвердили зниження системної токсичності доксорубіцину на $35 \pm 4\%$ при збереженні терапевтичної ефективності. Після внутрішньовенного введення наносистем об'єм пухлини зменшувався на $76 \pm 7\%$ протягом 21 дня, тоді як для вільного препарату цей показник становив лише $48 \pm 6\%$ [6].

У роботі [9] описано створення полімерсомів на основі блок-кополімеру PEG-b-PLGA (поліетиленгліколь-блок-полі(молочна-ко-гліколева кислота)), які

мали середній розмір 120 ± 10 нм і високу стабільність у фізіологічних умовах. Поверхнева модифікація моноклональними антитілами до HER2-рецепторів забезпечила таргетну доставку паклітакселу до клітин раку молочної залози, що призвело до підвищення ефективності у $4,2 \pm 0,3$ рази [10].

У сфері регенеративної медицини значний інтерес викликають термочутливі гідрогелі на основі кополімерів PNIPAM-AAc. Вони характеризуються високою пористістю (78 ± 5 %), біосумісністю, а також підтримують адгезію й проліферацію фібробластів [7]. За результатами культивування, життєздатність клітин після 7 днів становила 92 ± 3 %, а проліферативна активність була на 25 ± 4 % вищою порівняно з контрольними поверхнями. У роботі [2] також наведено дані про створення так званих «живих матеріалів» шляхом інкапсуляції мезенхімальних стовбурових клітин у гідрогелі на основі хітозану та альгінату. Застосування таких систем у моделях регенерації хрящової тканини сприяло повному її відновленню протягом 8 тижнів.

У контексті біосенсорики досліджено гідрогелі PNIPAM з іммобілізованою глюкозооксидазою для моніторингу глюкози. Розроблені сенсори демонстрували лінійний відгук у діапазоні концентрацій 2–20 ммоль/л, час відгуку < 1 хвилини та стабільність не менше 30 днів за температури зберігання 4°C .

У напрямку оптимізації методів синтезу проведено порівняння класичної та контрольованої радикальної полімеризації. За даними [6], заміна ATRP (radical polymerization with atom transfer) на звичайну радикальну полімеризацію дозволила знизити вартість синтезу PNIPAM на 42 ± 5 %. Використання альтернативної каталізаторної системи CuBr/PMDETA (ліганд на основі пентаметилдиетилентриаміну) замість рутенієвих комплексів зменшило вартість синтезу блок-кополімерів на 35 ± 4 %. Крім того, впровадження мікрохвильового опромінення скоротило тривалість синтезу PNIPAM з 3 годин до 5 хвилин.

Біополімери, зокрема хітозан і альгінат, розглядаються як перспективна альтернатива синтетичним аналогам. Хітозан, отриманий із хітину, проявляє рН-чутливість і високу біосумісність. Синтез гідрогелів на його основі був на $56 \pm 6 \%$ дешевший при збереженні функціональних характеристик [2]. Альгінат, одержаний із бурих водоростей, також продемонстрував високу ефективність при створенні матеріалів, чутливих до іонів кальцію та рН.

У контексті масового виробництва досліджено застосування методів екструзії та 3D-друку. Встановлено, що технологія гарячої екструзії для формування полімерних нановолокон підвищує продуктивність у 12 ± 2 рази порівняно з методом електроспінінгу. У роботі [11] описано створення спеціальних "чорнил" на основі термочутливих полімерів для 3D-друку персоналізованих імплантатів і тканинних скафолдів. Оптимізація параметрів друку забезпечила точність ± 50 мкм та відтворюваність функціональних характеристик структур (рис. 1).

3D-друковані мікроструктури на основі PNIPAAm демонструють керовану деформацію залежно від температури. Зокрема, структура у вигляді захвату, надрукована з різною інтенсивністю сірого, згинається всередину за рахунок відмінностей у набуханні при нагріванні. Інший приклад – гантель, одна половина якої містить іонний мономер MAPTAC, а інша – чистий PNIPAAm. Різниця в температурі фазового переходу призводить до послідовного стискання половин при підвищенні температури від 10 до 80 °C [11].

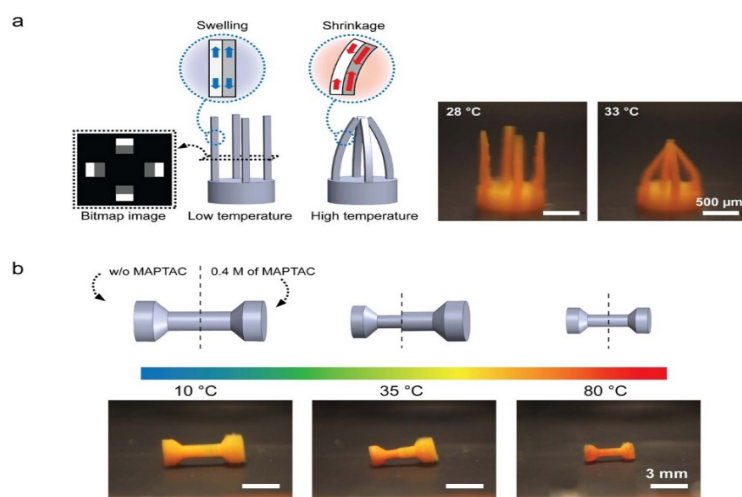


Рис. 1. Температурно-чутливі 3D-друковані мікроструктури PNIPAAm з програмованою деформацією при зміні температури (масштабна шкала: 3 мм) [11]: а – структура у формі захвату; б – гантель з градієнтом MAPTAC

Проблема масштабування виробництва наночастинок також знайшла відображення у розробці безперервного процесу з використанням проточного реактора. Це дозволило підвищити продуктивність з 2 г/день до 50 г/день без втрати якості частинок і збереження вузького розподілу за розмірами. Впровадження автоматизованих систем контролю якості дозволило стандартизувати процес та забезпечити високу відтворюваність кінцевого продукту.

ВИСНОВКИ

1. У результаті аналізу літературних джерел систематизовано сучасні підходи до створення полімерних матриць, чутливих до фізико-хімічних стимулів, зокрема температури, рН, іонів, світла та магнітного поля. Найбільш вивченими є термочутливі системи на основі PNIPAM, а також кополімери PNIPAM-AAc, що поєднують температурну й рН-чутливість.

2. Показано, що вибір методу синтезу істотно впливає на функціональні властивості полімерних матриць. Найперспективнішими є радикальна, фотоініційована та мікрофлюїдна полімеризація, а також комбінаторний підхід, що дозволяє швидко оптимізувати склад матеріалів.

3. Оптимізація умов синтезу, зокрема використання водних середовищ, мікрохвильового опромінення та альтернативних каталізаторів, забезпечує зниження енергоспоживання та вартості отримання матеріалів без погіршення їхніх функціональних характеристик.

4. Використання природних полімерів (хітозану, альгінату) дозволяє створювати екологічно безпечні, економічно вигідні та функціональні матеріали, чутливі до стимулів, що актуально для масштабного виробництва.

5. Перспективними напрямками розвитку є впровадження технологій 3D-друку, екструзії та безперервного проточного синтезу, які забезпечують високу продуктивність, відтворюваність та персоналізацію матеріалів для медичних потреб.

Список літератури:

1. Li, R., Landfester, K., & Ferguson, C. (2022). Temperature- and pH-Responsive Polymeric Photocatalysts for Enhanced Control and Recovery. *Angewandte Chemie International Edition*. <https://doi.org/10.1002/anie.202211132>.
2. Rivera-Tarazona, L. K., Campbell, Z. T., & Ware, T. H. (2021). Stimuli-responsive engineered living materials. *Soft Matter*. <https://doi.org/10.1039/d0sm01905d>.
3. Li, R., Heuer, J., Kuckhoff, T., Landfester, K., & Ferguson, C. T. J. (2023). pH-Triggered Recovery of Organic Polymer Photocatalytic Particles for the Production of High Value Compounds and Enhanced Recyclability. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 62(17), e202217652. <https://doi.org/10.1002/anie.202217652>.
4. Rosenfeld, A., & Levkin, P. A. (2019). High-Throughput Combinatorial Synthesis of Stimuli-Responsive Materials. *Advanced Biosystems*, 3(3), 1800293. <https://doi.org/10.1002/adbi.201800293>.
5. Guo, X., Wang, L., Wei, X., & Zhou, S. (2016). Polymer-based drug delivery systems for cancer treatment. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 54(22), 3525–3550. <https://doi.org/10.1002/pola.28252>.
6. Pethe, A. M., & Yadav, K. S. (2019). Polymers, responsiveness and cancer therapy. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 47(1), 395–405. <https://doi.org/10.1080/21691401.2018.1559176>.
7. Wei, D., Sun, Y., Zhu, H., & Fu, Q. (2023). Stimuli-Responsive Polymer-Based Nanosystems for Cancer Theranostics. *ACS Nano*. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c06019>.
8. Lale, S. V., & Koul, V. (2018). Stimuli-responsive polymeric nanoparticles for cancer therapy. In V. K. Thakur, M. K. Thakur, & S. I. Voicu (Eds.), *Polymer gels: Perspectives and applications* (pp. 27–54). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-10-6080-9_2.
9. Negut, I., & Bitá, B. (2024). Polymersomes as Innovative, Stimuli-Responsive Platforms for Cancer Therapy. *Pharmaceutics*, 16(4), 463. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16040463>.
10. Thambi, T., Park, J. H., & Lee, D. S. (2016). Stimuli-responsive polymersomes for cancer therapy. *Biomaterials Science*, 4(1), 55–69. <https://doi.org/10.1039/c5bm00268k>.
11. Han, D., Lu, Z., Chester, S. A., & Lee, H. (2018). Micro 3D Printing of a Temperature-Responsive Hydrogel Using Projection Micro-Stereolithography. *Scientific Reports*, 8(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20385-2>

References:

1. Li, R., Landfester, K., & Ferguson, C. (2022). Temperature- and pH-Responsive Polymeric Photocatalysts for Enhanced Control and Recovery. *Angewandte Chemie International Edition*. <https://doi.org/10.1002/anie.202211132>.
2. Rivera-Tarazona, L. K., Campbell, Z. T., & Ware, T. H. (2021). Stimuli-responsive engineered living materials. *Soft Matter*. <https://doi.org/10.1039/d0sm01905d>.
3. Li, R., Heuer, J., Kuckhoff, T., Landfester, K., & Ferguson, C. T. J. (2023). pH-Triggered Recovery of Organic Polymer Photocatalytic Particles for the Production of High Value Compounds and Enhanced Recyclability. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 62(17), e202217652. <https://doi.org/10.1002/anie.202217652>.
4. Rosenfeld, A., & Levkin, P. A. (2019). High-Throughput Combinatorial Synthesis of Stimuli-Responsive Materials. *Advanced Biosystems*, 3(3), 1800293. <https://doi.org/10.1002/adbi.201800293>.
5. Guo, X., Wang, L., Wei, X., & Zhou, S. (2016). Polymer-based drug delivery systems for cancer treatment. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 54(22), 3525–3550. <https://doi.org/10.1002/pola.28252>.
6. Pethe, A. M., & Yadav, K. S. (2019). Polymers, responsiveness and cancer therapy. Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology, 47(1), 395–405. <https://doi.org/10.1080/21691401.2018.1559176>.
7. Wei, D., Sun, Y., Zhu, H., & Fu, Q. (2023). Stimuli-Responsive Polymer-Based Nanosystems for Cancer Theranostics. *ACS Nano*. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c06019>.
8. Lale, S. V., & Koul, V. (2018). Stimuli-responsive polymeric nanoparticles for cancer therapy. In V. K. Thakur, M. K. Thakur, & S. I. Voicu (Eds.), *Polymer gels: Perspectives and applications* (pp. 27–54). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-10-6080-9_2.
9. Negut, I., & Bitá, B. (2024). Polymersomes as Innovative, Stimuli-Responsive Platforms for Cancer Therapy. *Pharmaceutics*, 16(4), 463. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16040463>.
10. Thambi, T., Park, J. H., & Lee, D. S. (2016). Stimuli-responsive polymersomes for cancer therapy. *Biomaterials Science*, 4(1), 55–69. <https://doi.org/10.1039/c5bm00268k>.
11. Han, D., Lu, Z., Chester, S. A., & Lee, H. (2018). Micro 3D Printing of a Temperature-Responsive Hydrogel Using Projection Micro-Stereolithography. *Scientific Reports*, 8(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20385-2>

ANALYSIS OF MODERN APPROACHES TO THE CREATION OF STIMULUS-SENSITIVE POLYMER MATRICES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Tetyana RUDNYK

Bachelor student,

Lubov MELNYK

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,

Valentyn SVIDERSKYI

Doctor of Technical Sciences, Professor,

Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

Abstract. The aim of this study is to systematize literature data on the development of stimuli-responsive polymer matrices for biomedical applications and to analyze possibilities for

optimizing their synthesis and functional properties. The paper presents a review of radical, photo-initiated, combinatorial, and microfluidic polymerization methods. The use of both synthetic and natural polymers (PNIPAM, chitosan, alginate), as well as hybrid and copolymer systems responsive to temperature, pH, ions, light, and magnetic fields is considered. Applications of such matrices in controlled drug delivery, tissue engineering, regenerative medicine, biosensing technologies, targeted drug delivery, and 3D printing are analyzed. Strategies for reducing synthesis costs, scaling up production, and improving biocompatibility are outlined, contributing to the advancement of personalized medicine and next-generation biomedical technologies.

Key words: *stimuli-responsive polymers, biomedical applications, PNIPAM, radical polymerization, biopolymers, microfluidic technology, targeted delivery, hydrogels, 3D printing*

УДК: 544.722.132

DOI: 10.20535/iwccmm2025326539

МІНЕРАЛЬНІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ З РОЗЧИНІВ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ СПОЛУК: СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ

Платон ТИХОНОВ,

Аспірант

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

tykhonov.platon@lil.kpi.ua

Олексій МИРОНЮК,

Д.т.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

o.myronyuk@kpi.ua

***Анотація:** Предметом огляду є неорганічні золь-гель силанові покриття, що формуються на металевих поверхнях з метою захисту від корозії. Метою даного огляду є висвітлення підходів щодо формування удосконалених мінеральних золь-гель покриттів для захисту металевих поверхонь, з акцентом на вплив умов синтезу та використання гідрофобних добавок для досягнення антикорозійних і супергідрофобних властивостей. Вони відрізняються своєю підвищеною стійкістю до факторів навколишнього середовища, в тому числі УФ, екологічною дружністю в довгостроковій перспективі порівняно з органічними матрицями. Було проаналізовано фактори, що впливають на синтез таких покриттів (рН, розчинник, температура, концентрація, обробка поверхні та ін.) їх недоліки в експлуатації та обмеження в наявних дослідженнях. Особливу увагу приділено можливостям удосконалення шляхом введення різного типу гідрофобних наночастинок задля досягнення супергідрофобного стану Касі і корозійних інгібіторів. Основним результатом є обґрунтування перспективи використання таких покриттів як ефективного бар'єрного шару з потенціалом самоочищення, біозахисту та мінімальним впливом на довкілля.*

***Ключові слова:** мінеральні плівки, кремнійорганічні сполуки, антикорозійне покриття, золь-гель метод, алкоксисилани, текстуровані поверхні, супергідрофобність.*

Опір металевих поверхонь до корозійного руйнування є ключовим фактором, що визначає тривалість служби виробів та конструкцій. Метали у чистому вигляді, а також їхні сплави, як правило, демонструють недостатню стійкість до процесів окиснення, що поступово погіршує їхні функціональні характеристики, особливо при впливі вологи та агресивних середовищ, зокрема кисню (O_2) і хлорид-іонів (Cl^-).

Серед різноманітних підходів до захисту від корозії найбільш економічно доцільним і технологічно ефективним є застосування захисних покриттів. Одним із перспективних екологічно безпечних рішень є використання силанових покриттів, отриманих методом золь-гель. Ці покриття вирізняються високою стійкістю до вологи, температурних коливань, хімічних впливів і ультрафіолетового випромінювання, перевершуючи за цими показниками традиційні органічні матеріали. До цієї групи належать алкоксисилани — сполуки типу $\text{Si}(\text{OR})_4$, які можна розглядати як ефіри ортокремнієвої кислоти, а також моноорганалкоксисилани формули $\text{SiR}'_x(\text{OR})_{4-x}$. Їм властива низька токсичність, а процес їх отримання в середовищі на основі води й спирту дозволяє істотно знизити негативний вплив на довкілля. Поширені представники: тетраетилортосилікат (TEOS), тетраметилортосилікат (TMOS), метилтриетоксисилан (MTES), вінілтриметоксисилан (VTMS), (3-амінопропіл)триетоксисилан (APTES), фенілтриметоксисилан (PTMS) та гліцидоксипропілтриетоксисилан (GPTEs).

У ході гідролізу частково гідролізовані алкоксисилани закріплюються на поверхні матеріалу завдяки формуванню слабких водневих зв'язків між групами $\text{Me}-\text{OH}$ на підкладці та $\text{Si}-\text{OH}$ в молекулах силану. Після цього, у процесі висушування й термічного затвердіння, відбувається реакція конденсації — як між функціональними групами на поверхні субстрату і силаном (див. Рис. 1), так і всередині силанового шару. Цей процес супроводжується виділенням води як побічного продукту. У результаті утворюються міцні ковалентні зв'язки $\text{Me}-\text{O}-\text{Si}$, що забезпечують високу міцність зчеплення з металевою основою, а також формуються силоксанові ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) фрагменти. За наявності органічного замісника біля атома кремнію, така оброблена поверхня може набути гідрофобних властивостей. Крім того, утворена тривимірна сітка з $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ зв'язків ефективно обмежує проникнення електролітів, що значно покращує антикорозійний захист покриття

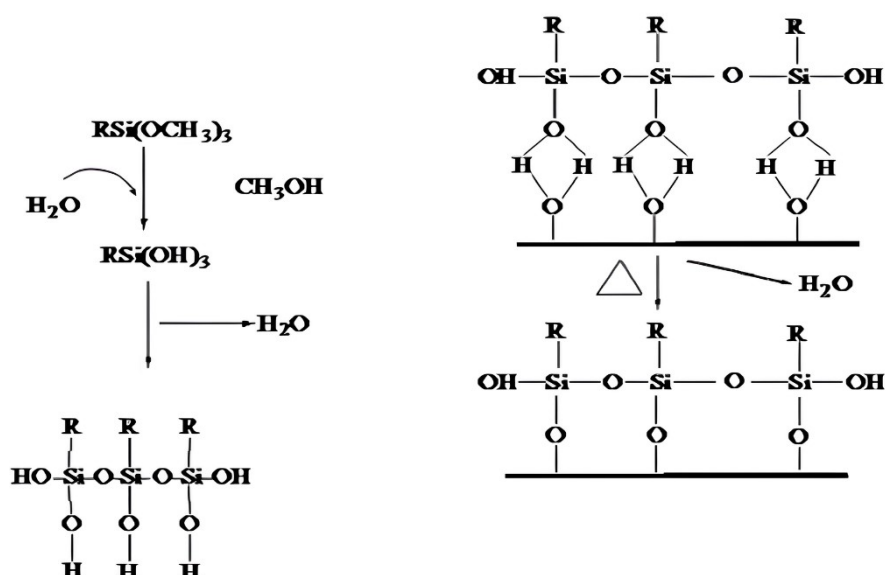


Рис. 1. Гідроліз, конденсація й утворення зв'язків між силаном і субстратом.[1]

Попри численні переваги, золь-гель покриття мають певні обмеження. Зокрема, вони виконують лише функцію пасивного фізичного бар'єра, не забезпечуючи активного антикорозійного захисту. Крім того, такі плівки можуть бути вразливими до формування мікропор та структурних дефектів, що спричиняє підвищену крихкість при збільшенні їхньої товщини [2]. Для подолання цих недоліків застосовують різноманітні підходи: налаштування параметрів синтезу (рН, температура, методи каталізу, тривалість процесу формування та способи нанесення), а також введення спеціалізованих інгібіторів корозії, таких як оксид церію, графеновий оксид, глиняні наночастинки, SiO_2 або неорганічні пігменти [3–4]. До додаткових методів покращення належать гідрофобізація поверхні та створення текстур з водовідштовхувальними властивостями.

Значення рН, при якому відбувається формування золю, залежить від хімічної природи використаного силану та бажаних характеристик покриття. У більшості випадків для металевих основ перевагу надають кислому середовищу з рівнем рН близько 3. Антикорозійна ефективність таких шарів підтверджується вимірюванням контактного кута з водою та електрохімічними дослідженнями [5].

Щоб забезпечити належну адгезію силанових плівок до основи, необхідно, щоб на її поверхні були присутні активні гідроксильні групи. Для цього

використовують попередню підготовку, яка зазвичай включає знежирення в органічному розчиннику за допомогою ультразвукової обробки, а також обробку в гарячому розчині лугу [6].

Використання більш гідрофобних силанів потребує збільшення вмісту органічних розчинників, що може спричинити екологічні ризики. Під час гідролізу утворюються леткі спирти, які швидко випаровуються, викликаючи появу мікропор і тріщин у плівці. Це створює конфлікт між зменшенням органічного навантаження та необхідністю отримання стабільного, водовідштовхуючого шару. Використання розчинників із високою полярністю та великою діелектричною сталою сприяє більш ефективному гідролізу, стабілізуючи проміжні продукти реакції та запобігаючи небажаному агрегуванню [6].

Підвищення концентрації силану в розчині до 50 % сприяє збільшенню товщини плівки, що покращує її захисні властивості. Водночас надмірна кількість реагенту може провокувати появу дефектів і пор [7].

Температурний вплив активізує процес поліконденсації силанольних груп, сприяючи утворенню тривимірної мережі силоксанових зв'язків, які забезпечують щільність і водовідштовхувальні властивості покриття. Зазвичай оптимальний температурний інтервал становить від 20 до 250 °С. Тривалість експозиції може значно варіюватися залежно від типу основи та обраної методики нанесення — від кількох секунд до кількох годин. Також час сушіння може змінюватися в широкому діапазоні — від десятків хвилин до кількох десятків годин, що потребує індивідуального підходу відповідно до практичного призначення [7–8].

Наявність водовідштовхувальних властивостей є одним з основних параметрів сучасних захисних покриттів, що контактують з водою. На водостійкість поверхні впливає одразу 2 фактори - низька поверхнева енергія й наявність особливої шорсткості. Перший фактор - визначається присутністю інертних до води, неполярних груп. Другий - мікро-, нано нерівностей або їх поєднання - ієрархічної структури. Це характеризується у випадку

супергідрофобних властивостей статичним кутом змочування більше 150° і кутом скочування менше 10° . Ці показники описуються моделями станів Вентцеля (Рис.2. b) та Касі-Бакстера (Рис.2. a), які є метастабільними по відношенню один до одного - тобто можуть переходити один в інший. Така шорсткість поверхні здатна утримувати велику кількість повітря між краплею води та поверхнею, а це збільшує гідрофобність по відношенню до краплі .

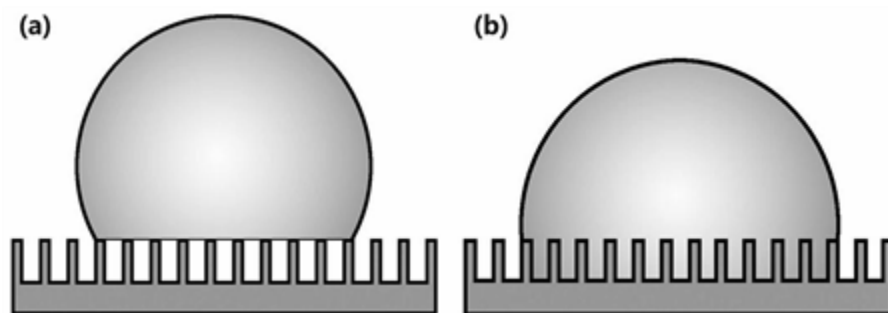


Рис. 2. а – стан Касі-Бакстера; b – стан Вентцеля [9]

Досягти таких станів в початково гідрофільній мінеральній матриці можна методом модифікації гідрофобними наночастинками, що можуть створювати необхідну текстуру. Крім цього такий спосіб досить добре масштабується і є не дорогим.

У роботі [10] було описано простий метод приготування майже прозорого гідрофобного покриття на основі TEOS методом Штобера з модифікатором поверхні і каталізатором HMDS(гексаметилдисилазан) на різних субстратах(кут змочування і скочування на алюмінієвій фользі – 148° , 25° відповідно).

Супергідрофобні, нефторовані, прозорі та стабільні мінеральні поверхні з кутом контакту з водою понад 170° та кутом скочування близько 3° були виготовлені за допомогою одностадійного золь-гель методу з використанням TEOS та гідрофобних частинок діоксиду кремнію на скляному субстраті [11].

В інших дослідженнях авторам вдалося досягти кути змочування близько 160° гідрофобізацією алкілсиланами [12]. Також відомо досягнення ієрархічної “малиноподібної” текстури з кутом скочування 5° (на скляних субстратах) [13].

Декілька досліджень присвячені розробці гідрофобних покриттів на папері і склі використовуючи ML- моделі, які отримуючи банк експериментальних даних можуть прогнозувати оптимальні умови синтезу таких покриттів із заданими параметрами [14-15].

Було доведено, що концентрація близько 1000 ppm чистих наночастинок монтморилоніту в силановому розчині покращує антикорозійні властивості отриманої золь-гель плівки на оцинкованих сталевих листах — згідно з результатами електрохімічних випробувань та тестів у сольовій камері [16].

Цікавим є дослідження [17]. Воно показує що модифікація силанового покриття іонами Ce^{3+} підвищує його антикорозійні властивості за рахунок, вірогідно, формування в місцях пошкодження нерозчинного гідроксиду церію, який заповнює дефекти та перешкоджає подальшому проникненню електроліту. Це забезпечує ефект «самовідновлення» покриття та збільшує його довговічність.

Не достатньо висвітленим у науковій літературі залишається питання дизайну таких антикорозійних покриттів на різних типах металевих підкладок, та універсальних підходів до цього. Крім того, такі дослідження зазвичай обмежуються в лабораторних масштабах і не завжди оцінюється стабільність супергідрофобних плівок, що є дуже важливим. Також в сучасному суспільстві постає потреба до максимально ефективного використання ресурсів й обмеження шкоди навколишньому середовищу, що часто упускається в типових дослідженнях на цю тему.

Отже, з огляду на властивості супергідрофобних покриттів на мінеральній основі можна очікувати їх перспективність у використанні як: самоочисних, оптично прозорих, для підвищеного захисту від корозії металів, антибактеріальних, біомедичних.

ВИСНОВКИ

У роботі показано основні механізми формування захисних покриттів з розчинів кремнійорганічних сполук. Розглянуто вплив умов реакційної

системи. Проаналізовано шляхи удосконалення властивостей таких покриттів за рахунок досягнення ними стану супергідрофобності. Оглянуто перспективи їх застосування і проблематику подальших досліджень.

Список літератури:

1. Shubhra, Q. T. H. (2013). CHAPTER 9. Long and short glass fibre reinforced natural rubber composites. In RSC polymer chemistry series (pp. 247–289). <https://doi.org/10.1039/9781849737654-00247>
2. Quinet, M., Neveu, B., Moutarlier, V., Audebert, P., & Ricq, L. (2006). Corrosion protection of sol–gel coatings doped with an organic corrosion inhibitor: Chloranil. *Progress in Organic Coatings*, 58(1), 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.11.007>
3. Parhizkar, N., Ramezanzadeh, B., & Shahrabi, T. (2017). Enhancement of the Corrosion Protection Properties of a Hybrid Sol-Gel Based Silane Film through Impregnation of Functionalized Graphene Oxide Nanosheets. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(14), C1044–C1058. <https://doi.org/10.1149/2.1271714jes>
4. Asadi, N., & Naderi, R. (2020). Nanoparticles incorporated in silane sol–gel coatings. In Elsevier eBooks (pp. 451–471). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819359-4.00023-4>
5. Asadi, N., Naderi, R., Saremi, M., Arman, S. Y., Fedel, M., & Deflorian, F. (2014). Study of corrosion protection of mild steel by eco-friendly silane sol–gel coating. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 70(3), 329–338. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3286-8>
6. Van Ooij, W. J., Zhu, D., Stacy, M., Seth, A., Mugada, T., Gandhi, J., & Puomi, P. (2005). Corrosion protection properties of organofunctional silanes — An overview. *Tsinghua Science & Technology*, 10(6), 639–664. [https://doi.org/10.1016/s1007-0214\(05\)70134-6](https://doi.org/10.1016/s1007-0214(05)70134-6)
7. Alibakhshi, E., Akbarian, M., Ramezanzadeh, M., Ramezanzadeh, B., & Mahdavian, M. (2018). Evaluation of the corrosion protection performance of mild steel coated with hybrid sol-gel silane coating in 3.5 wt.% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*, 123, 190–200. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.07.008>
8. Phanasgaonkar, A., & Raja, V. (2009). Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology*, 203(16), 2260–2271. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.020>
9. Shen, Y., Guo, G., Zhang, Y., Lu, Y., & Wang, X. (2018). Simulation of hydrophobicity evaluation and structural optimization design method for Micro-Array units. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 08(02), 37–48. <https://doi.org/10.4236/jsemat.2018.82004>
10. Wang, F., Wang, X., Xie, A., Shen, Y., Duan, W., Zhang, Y., & Li, J. (2011). A simple method for preparation of transparent hydrophobic silica-based coatings on different substrates. *Applied Physics A*, 106(1), 229–235. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6566-y>
11. Topcu, A. S. K., Erdogan, E., & Cengiz, U. (2018). Preparation of stable, transparent superhydrophobic film via one step one pot sol-gel method. *Colloid & Polymer Science*, 296(9), 1523–1532. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4377-9>
12. Ramezani, M., Vaezi, M. R., & Kazemzadeh, A. (2014). Preparation of silane-functionalized silica films via two-step dip coating sol–gel and evaluation of their superhydrophobic properties. *Applied Surface Science*, 317, 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.095>

13. Heiman-Burstein, D., Dotan, A., Dodiuk, H., & Kenig, S. (2021). Hybrid Sol–Gel superhydrophobic coatings based on Alkyl Silane-Modified nanosilica. *Polymers*, 13(4), 539. <https://doi.org/10.3390/polym13040539>
14. Ghodrati, M., Mousavi-Kamazani, M. & Bahrami, Z. Synthesis of superhydrophobic coatings based on silica nanostructure modified with organosilane compounds by sol–gel method for glass surfaces. *Sci Rep* 13, 548 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-27811-0>
15. Manoharan, K., Anwar, M.T. & Bhattacharya, S. Development of hydrophobic paper substrates using silane and sol–gel based processes and deriving the best coating technique using machine learning strategies. *Sci Rep* 11, 11352 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90855-7>
16. Deflorian, F., Rossi, S., Fedel, M., & Motte, C. (2010). Electrochemical investigation of high-performance silane sol–gel films containing clay nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 69(2), 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.04.007>
17. Zanotto, F., Grassi, V., Frignani, A., & Zucchi, F. (2011). Protection of the AZ31 magnesium alloy with cerium modified silane coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 129(1–2), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.013>

References:

1. Shubhra, Q. T. H. (2013). CHAPTER 9. Long and short glass fibre reinforced natural rubber composites. In *RSC polymer chemistry series* (pp. 247–289). <https://doi.org/10.1039/9781849737654-00247>
2. Quinet, M., Neveu, B., Moutarlier, V., Audebert, P., & Ricq, L. (2006). Corrosion protection of sol–gel coatings doped with an organic corrosion inhibitor: Chloranil. *Progress in Organic Coatings*, 58(1), 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.11.007>
3. Parhizkar, N., Ramezanzadeh, B., & Shahrabi, T. (2017). Enhancement of the Corrosion Protection Properties of a Hybrid Sol-Gel Based Silane Film through Impregnation of Functionalized Graphene Oxide Nanosheets. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(14), C1044–C1058. <https://doi.org/10.1149/2.1271714jes>
4. Asadi, N., & Naderi, R. (2020). Nanoparticles incorporated in silane sol–gel coatings. In *Elsevier eBooks* (pp. 451–471). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819359-4.00023-4>
5. Asadi, N., Naderi, R., Saremi, M., Arman, S. Y., Fedel, M., & Deflorian, F. (2014). Study of corrosion protection of mild steel by eco-friendly silane sol–gel coating. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 70(3), 329–338. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3286-8>
6. Van Ooij, W. J., Zhu, D., Stacy, M., Seth, A., Mugada, T., Gandhi, J., & Puomi, P. (2005). Corrosion protection properties of organofunctional silanes — An overview. *Tsinghua Science & Technology*, 10(6), 639–664. [https://doi.org/10.1016/s1007-0214\(05\)70134-6](https://doi.org/10.1016/s1007-0214(05)70134-6)
7. Alibakhshi, E., Akbarian, M., Ramezanzadeh, M., Ramezanzadeh, B., & Mahdavian, M. (2018). Evaluation of the corrosion protection performance of mild steel coated with hybrid sol-gel silane coating in 3.5 wt.% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*, 123, 190–200. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.07.008>
8. Phanasgaonkar, A., & Raja, V. (2009). Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology*, 203(16), 2260–2271. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.020>
9. Shen, Y., Guo, G., Zhang, Y., Lu, Y., & Wang, X. (2018). Simulation of hydrophobicity evaluation and structural optimization design method for Micro-Array units.

- Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 08(02), 37–48. <https://doi.org/10.4236/jsemat.2018.82004> ris2
10. Wang, F., Wang, X., Xie, A., Shen, Y., Duan, W., Zhang, Y., & Li, J. (2011). A simple method for preparation of transparent hydrophobic silica-based coatings on different substrates. *Applied Physics A*, 106(1), 229–235. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6566-y>
 11. Topcu, A. S. K., Erdogan, E., & Cengiz, U. (2018). Preparation of stable, transparent superhydrophobic film via one step one pot sol-gel method. *Colloid & Polymer Science*, 296(9), 1523–1532. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4377-9>
 12. Ramezani, M., Vaezi, M. R., & Kazemzadeh, A. (2014). Preparation of silane-functionalized silica films via two-step dip coating sol-gel and evaluation of their superhydrophobic properties. *Applied Surface Science*, 317, 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.095>
 13. Heiman-Burstein, D., Dotan, A., Dodiuk, H., & Kenig, S. (2021). Hybrid Sol-Gel superhydrophobic coatings based on Alkyl Silane-Modified nanosilica. *Polymers*, 13(4), 539. <https://doi.org/10.3390/polym13040539>
 14. Ghodrati, M., Mousavi-Kamazani, M. & Bahrami, Z. Synthesis of superhydrophobic coatings based on silica nanostructure modified with organosilane compounds by sol-gel method for glass surfaces. *Sci Rep* 13, 548 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-27811-0>
 15. Manoharan, K., Anwar, M.T. & Bhattacharya, S. Development of hydrophobic paper substrates using silane and sol-gel based processes and deriving the best coating technique using machine learning strategies. *Sci Rep* 11, 11352 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90855-7>
 16. Deflorian, F., Rossi, S., Fedel, M., & Motte, C. (2010). Electrochemical investigation of high-performance silane sol-gel films containing clay nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 69(2), 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.04.007>
 17. Zannotto, F., Grassi, V., Frignani, A., & Zucchi, F. (2011). Protection of the AZ31 magnesium alloy with cerium modified silane coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 129(1–2), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.013>

MINERAL PROTECTIVE COATINGS FROM SOLUTIONS OF ORGANOSILICONE COMPOUNDS: CURRENT STATUS OF THE PROBLEM

Platon TYHONOV

PhD graduate,

Oleksiy MYRONYUK

Doctor of Technocal Sciences, Associate professor,
Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

Abstract: *The subject of this review is inorganic sol-gel silane coatings formed on metal surfaces for corrosion protection. The aim of this review is to highlight approaches to the formation of advanced mineral sol-gel coatings for the protection of metal surfaces, with a focus on the influence of synthesis conditions and the use of hydrophobic additives to achieve anticorrosive and superhydrophobic properties. These coatings are characterized by increased resistance to environmental factors, including UV radiation, and offer greater long-term environmental friendliness compared to organic matrices. The review analyzes the factors influencing the synthesis of such coatings (pH, solvent, temperature, concentration, surface treatment, etc.), their*

operational drawbacks, and limitations in existing studies. Special attention is given to the possibilities of improvement through the incorporation of various types of hydrophobic nanoparticles to achieve the Cassie superhydrophobic state, as well as corrosion inhibitors. The main outcome is the substantiation of the potential for using such coatings as an effective barrier layer with self-cleaning and bio-protective properties, while having minimal environmental impact.

Keywords: *mineral films, organosilicon compounds, anti-corrosion coating, sol-gel method, alkoxysilanes, textured surfaces, superhydrophobicity.*

УДК: 678.746:66.095.34:547.63:547.539.1

DOI: 10.20535/iwccmm2025326500

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ІЗОМЕРНОГО ФТОРОВАНОГО АРОМАТИЧНОГО ПОЛІАЗОМЕТИНУ

Катерина ШВЕДЧИКОВА,

студент

Національний університет «Києво-Могилянська академія»,

katasvedchikova0@gmail.com

Ігор ТКАЧЕНКО,

Д.х.н., ст. дослідник

ІХВС НАН України,

ttkachenkoim@gmail.com

Валерій ШЕВЧЕНКО,

Д.х.н., проф., член-кор. НАН України,

ІХВС НАН України,

valpshevchenko@gmail.com

Анотація. Розроблено метод синтезу фторованого ароматичного поліазометину (ФПАМ) шляхом реакції декафторбіфенілу з пара-/мета-заміщеним азометинвмісним мономером фенольного типу за механізмом ароматичного нуклеофільного заміщення у присутності K_2CO_3 як основи. Отриманий полімер характеризується високою розчинністю у високополярних апротонних розчинниках та у хлороформі, з яких формує механічно стабільні плівки. Хімічну будову ФПАМ досліджено методами ІЧ-, УФ-, 1H та ^{19}F ЯМР-спектроскопії. За даними ширококутової рентгенографії встановлено, що полімер має аморфну структуру. Особливістю ФПАМ є наявність двох температур склування на його термограмі ДСК, що свідчить про формування у структурі полімеру як більш мобільної, так і жорсткої аморфних фаз. Полімер демонструє високу термоокислювальну стабільність ($T_{5\%} = 355\text{ }^\circ C$) і є перспективним для створення матеріалів, зокрема композитних, з метою подальшого дослідження їх в галузях електрооптики та фотоніки.

Ключові слова: поліазометини, фторовані фрагменти, ізомерія, термостабільність, синтез

Серед високомолекулярних сполук особливу увагу привертають поліазометини (ПАМ) [1-4], які володіють високою термічною стійкістю, електронною провідністю, рідкокристалічними та нелінійно-оптичними властивостями [4-6], а також здатні утворювати комплекси з іонами металів різних типів [1]. Класичним (традиційним) методом синтезу ПАМ є взаємодія діальдегідів із діамінами, в результаті чого утворюється азометиновий (іміновий) зв'язок. Також для синтезу ПАМ використовують мономери із вже

сформованим азометиновим зв'язком (альтернативний метод). При цьому ріст макромолекулярних ланцюгів відбувається за рахунок інших хімічних зв'язків, наприклад етерних, уретанових, імідних [2, 7].

В той же час, ПАМ мають обмежене практичне застосування через низькі молекулярні маси та механічні характеристики, а також погану розчинність в органічних розчинниках, що обумовлено підвищеною жорсткістю їхніх макромолекул [2]. Тому розробка методів синтезу нових ПАМ з покращеними фізико-хімічними властивостями та, зокрема, рідкокристалічними, оптичними характеристиками, є актуальним завданням в хімії полімерів. Одним із ефективних підходів до вирішення зазначених проблем є регулювання хімічної структури ПАМ за допомогою зменшення щільності упаковки їхніх макромолекул. Зазвичай для покращення розчинності ПАМ в їхню структуру, окрім гнучких зв'язків (наприклад, етерних), вводять аліфатичні фрагменти, які однак призводять до зниження термостабільності полімерів [2]. В даному аспекті перспективним є регулювання конфігурації полімерів за рахунок ізомерних ланок та, так званих, вузлів викривлення. Наприклад, відомо, що введення *мета*-ізомерних ланок та некомпланарних октафторбіфеніленових кілець покращує значним чином розчинність полімерів без втрати їхньої термостабільності [8]. Більш того, фторована компонента сприяє зниженню діелектричної проникності та покращенню оптичних, електрооптичних і рідкокристалічних властивостей полімерів [2].

Метою цієї роботи є синтез *мета*-ізомерного фторованого поліазометину з фрагментами октафторбіфеніле шляхом реакції етероутворення та дослідження його хімічної будови, структури та властивостей.

Для синтезу фторованого ароматичного поліазометину (ФПАМ) використано альтернативний підхід, що базується на реакції декафторбіфенілу з *пара*-/*мета*-заміщеним азометинвмісним мономером фенольного типу (АМ) за механізмом ароматичного нуклеофільного заміщення з утворенням етерного зв'язку (рис. 1а). Реакцію проводили в середовищі диметилацетаміду (ДМАА) при 90 °С протягом 4 годин у присутності K_2CO_3 . Вихід полімеру склав 89 %.

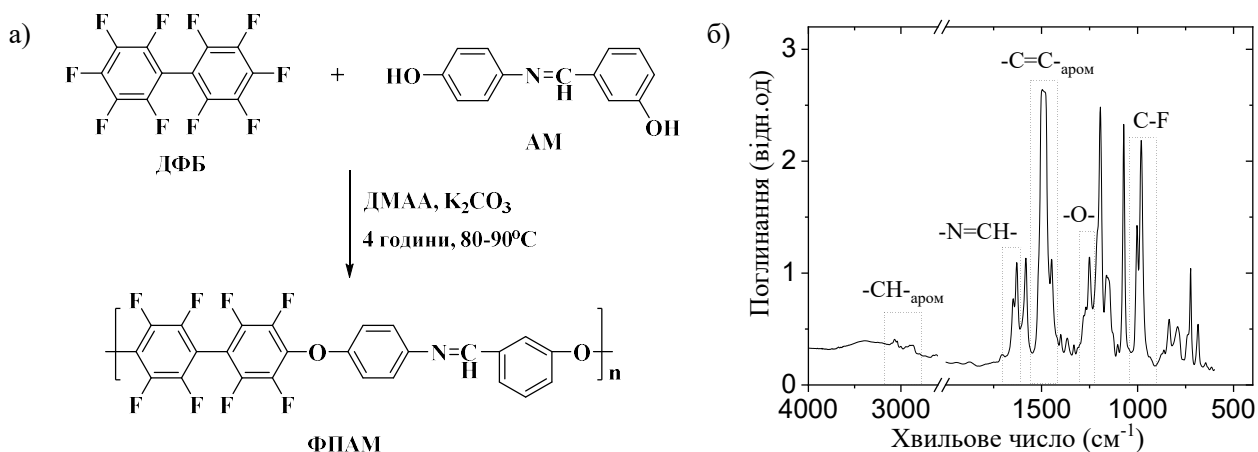


Рис. 1. Схема синтезу ФПАМ (а); ІЧ спектр ФПАМ (б)

Отриманий ФПАМ розчиняється у ДМАА, хлороформі та толуолі, однак нерозчинний у спиртах та гексані. Структуру отриманого полімеру було досліджено за допомогою методів ІЧ, ¹H ЯМР, ¹⁹F ЯМР та УФ-спектроскопії.

Наявність етерного ароматичного зв'язку в ІЧ спектрі ФПАМ спостерігається при 1250 см⁻¹ (Рис. 1б). Крім того, смуги в області 980 – 1004 см⁻¹ вказують на наявність валентних коливань зв'язків C–F, а присутність –CH=N– груп підтверджується смугою поглинання при 1629 см⁻¹. Валентні коливання ароматичних –C=C– зв'язків проявляються в діапазоні 1585 – 1470 см⁻¹. При цьому зникає широка смуга в області 3150 – 3400 см⁻¹, яка відповідає валентним коливанням ОН-груп азометинвмісного мономеру.

У спектрі ¹H ЯМР спостерігається хімічний зсув при 8,45 м.ч., що відповідає протонам групи CH=N (рис. 2). Відсутність сигналів, характерних для гідроксильних груп вихідного мономеру АМ (при 9,48 та 9,62 м.ч.; рис. 2), свідчить про участь цих груп у хімічній реакції. Інші хімічні зсуви вказують на наявність ароматичних протонів (a, b, c, d, e) ФПАМ (рис. 2).

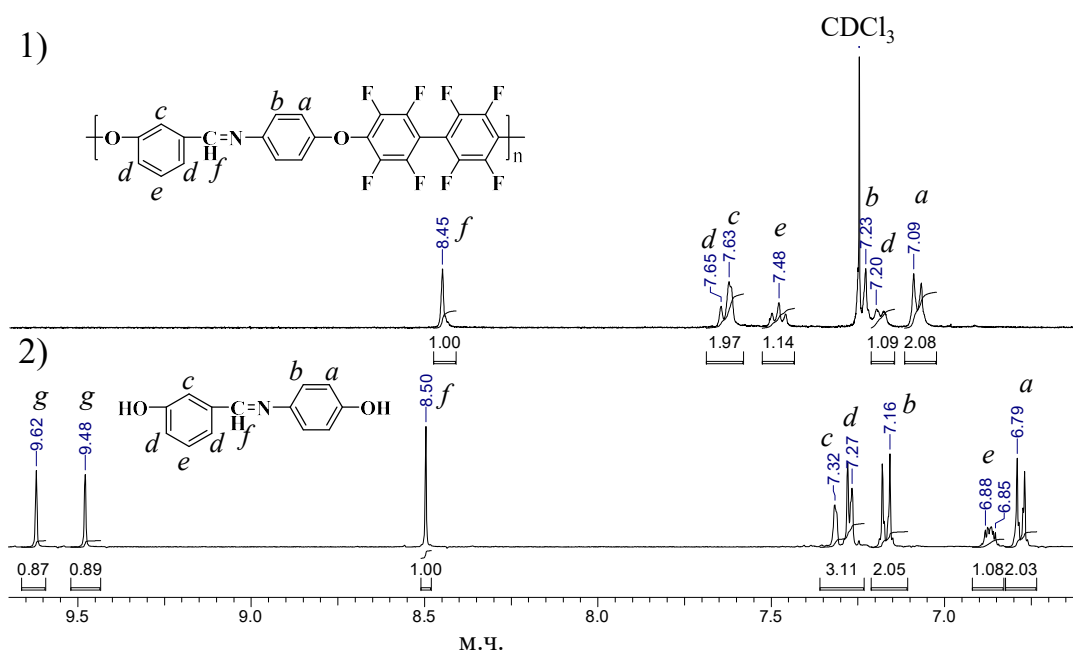


Рис. 2. ^1H ЯМР спектри ФПАМ (1) та азобензенового мономера (2)

В ^{19}F ЯМР спектрі ФПАМ містяться два сигнали у вигляді дублетів, що відповідають атомам фтору октафторбіфеніленового фрагменту в *орто*- та *мета*-положеннях відносно етерного зв'язку. Максимум поглинання для ФПАМ в розчині ДМАА згідно УФ спектроскопії складає 329 нм, тоді як для АМ – 322 нм, що додатково свідчить про заміщення гідроксильних груп у вихідному мономері.

Структурні особливості ФПАМ були досліджені методом ширококутового рентгенографічного (ШКР) аналізу. Як видно з рис. 3а, в діапазоні 2θ від 8° до 25° спостерігається широке гало асиметричної форми, що вказує на аморфну структуру ФПАМ з можливими локально впорядкованими областями. Оскільки дифузійний пік є асиметричним, його було апроксимовано трьома гауссовими компонентами, розташованими приблизно на $8,2^\circ$, $15,6^\circ$ та $23,3^\circ$. Вказані піки відповідають міжплощинним відстаням (*d*-відстаням) 1,08, 0,57 та 0,38 нм відповідно. Згідно роботи [9] пік при $23,3^\circ$ характерний при утворенні $\pi\text{Ar}-\pi\text{ArF}$ стекових взаємодій та агрегації хромофорів. Пік з *d*-відстанню 0,57 нм пов'язаний з міжланцюговою відстанню щільно упакованих

полімерних ланцюгів. Третій пік з d -відстанню близько 1,08 нм вказує на наявність менш щільно організованих полімерних ланцюгів.

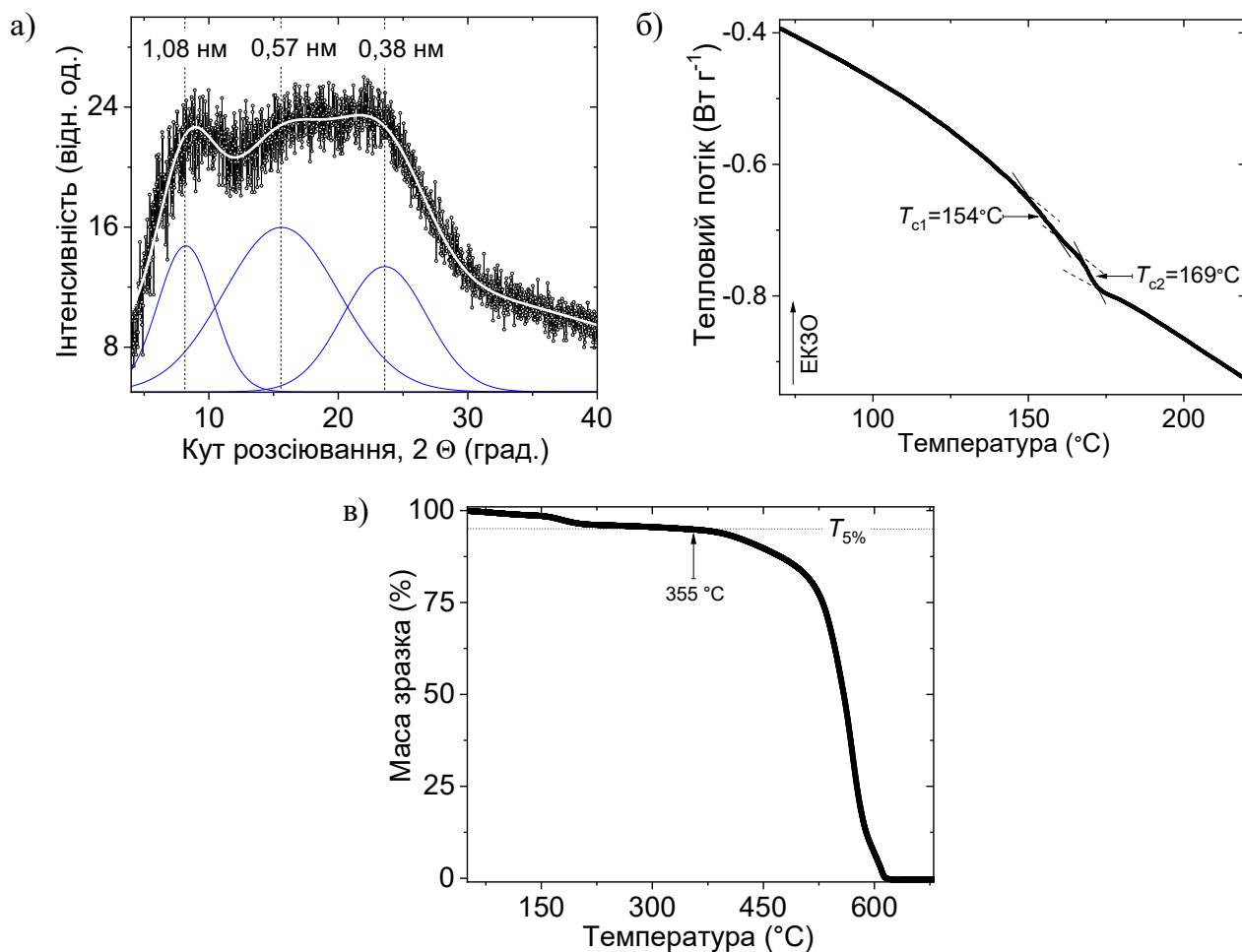


Рис. 3. ШКР дифрактограма (а), крива ДСК (б) та крива ТГА (в) ФПAM

Для дослідження термічних властивостей синтезованого полімеру використовували методи ДСК і ТГА. Дані ДСК підтверджують, що полімер має аморфну природу, оскільки не було зафіксовано переходів процесів кристалізації або плавлення (Рис. 3б). Однак на ДСК термограмі спостерігається два переходи, які відповідають двом температурам склування полімеру ($T_{c1} = 154^{\circ}\text{C}$ і $T_{c2} = 169^{\circ}\text{C}$). Подвійна температура склування зумовлена наявністю двох фаз – мобільної та більш жорсткої. Мобільна фаза формується за рахунок гнучкої етервмісної складової, тоді як жорстка фаза утворюється внаслідок π – π стекових взаємодій та агрегації азометинових груп. Така поведінка спостерігається і для інших ФПAM [2]. З даних ТГА видно, що

при 355 °С спостерігається 5% втрата маси полімеру, що свідчить про його високу термічну стабільність (Рис. 3в). Найбільш інтенсивна втрата ваги спостерігається при 520 °С.

ВИСНОВКИ

Отже, в результаті взаємодії декафторбіфенілу з ізомерним мономером, що містить азометинову групу, синтезовано фторований ароматичний поліазометин. Показано, що введення етерного зв'язку, а також ізомерних і перфторованих ароматичних фрагментів до структури поліазометину дозволяє отримати розчинний полімер із плівкоутворювальними властивостями. Отриманий полімер є аморфним і характеризується високою термічною стабільністю із значенням $T_{5\%}$, що складає 355°С. Синтезований ФПAM може бути цікавим як рідкокристалічний матеріал з оптичними та електрооптичними властивостями, а також як матриця для подальшого допування, наприклад, йодом, з метою використанні таких композитних систем у фотовольтаїці.

Список літератури:

1. Iwan, A., Palewicz, M., Chuchmała, A., Gorecki, L., Sikora, A., Mazurek, B., & Pasciak, G. (2011). Opto(electrical) properties of new aromatic polyazomethines with fluorene moieties in the main chain for polymeric photovoltaic devices. *Synthetic Metals*, 162(1–2), 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.11.024>
2. Kobzar, Y. L., Tkachenko, I. M., Bliznyuk, V. N., Shekera, O. V., Turiv, T. M., Soroka, P. V., Nazarenko V.G., & Shevchenko, V. V. (2016). Synthesis and characterization of fluorinated poly (azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers. *Designed Monomers and Polymers*, 19(1), 1–11. <https://doi.org/10.1080/15685551.2015.1092007>
3. Pron, A., & Rannou, P. (2002). Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in Polymer Science*, 27(1), 135–190. [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(01\)00043-0](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(01)00043-0)
4. Grigoras, M., & Catanescu, C. O. (2004). Imine oligomers and polymers. *Journal of Macromolecular Science Part C-Polymer Reviews*, 44(2), 131–173. <https://doi.org/10.1081/mc-120034152>
5. Hussein, M. A., Abdel-Rahman, M. A., Asiri, A. M., Alamry, K. A., & Aly, K. I. (2012). Review on: liquid crystalline polyazomethines polymers. Basics, syntheses and characterization. *Designed Monomers & Polymers*, 15(5), 431–463. <https://doi.org/10.1080/1385772x.2012.688325>
6. Tsai, F., Chang, C., Liu, C., Chen, W., & Jenekhe, S. A. (2005). New Thiophene-Linked Conjugated Poly(azomethine)s: Theoretical Electronic Structure, Synthesis, and Properties. *Macromolecules*, 38(5), 1958–1966. <https://doi.org/10.1021/ma048112o>

7. Aly, K. I., & Ahmed, R. A. (2000). Liquid crystalline polymers V. Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine-ether)s containing a cycloalkanone moiety in the polymer backbone. *Liquid Crystals*, 27(4), 451–458. <https://doi.org/10.1080/026782900202633>
8. Tkachenko, I. M., Belov, N. A., Yakovlev, Y. V., Vakuliuk, P. V., Shekera, O. V., Yampolskii, Y. P., & Shevchenko, V. V. (2016). Synthesis, gas transport and dielectric properties of fluorinated poly (arylene ether)s based on decafluorobiphenyl. *Materials Chemistry and Physics*, 183, 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.028>
9. Tkachenko, I. M., Kurioz, Y. I., Kravchuk, R. M., Shekera, O. V., Glushchenko, A. V., Nazarenko, V. G., & Shevchenko, V. V. (2023). Azobenzene–N-salicylideneaniline based aromatic polymers as efficient light-responsive materials. *Polymer*, 279, 125991. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125991>

References:

1. Iwan, A., Palewicz, M., Chuchmała, A., Gorecki, L., Sikora, A., Mazurek, B., & Pasciak, G. (2011). Opto(electrical) properties of new aromatic polyazomethines with fluorene moieties in the main chain for polymeric photovoltaic devices. *Synthetic Metals*, 162(1–2), 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.11.024>
2. Kobzar, Y. L., Tkachenko, I. M., Bliznyuk, V. N., Shekera, O. V., Turiv, T. M., Soroka, P. V., Nazarenko V.G., & Shevchenko, V. V. (2016). Synthesis and characterization of fluorinated poly (azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers. *Designed Monomers and Polymers*, 19(1), 1–11. <https://doi.org/10.1080/15685551.2015.1092007>
3. Pron, A., & Rannou, P. (2002). Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in Polymer Science*, 27(1), 135–190. [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(01\)00043-0](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(01)00043-0)
4. Grigoras, M., & Catanescu, C. O. (2004). Imine oligomers and polymers. *Journal of Macromolecular Science Part C-Polymer Reviews*, 44(2), 131–173. <https://doi.org/10.1081/mc-120034152>
5. Hussein, M. A., Abdel-Rahman, M. A., Asiri, A. M., Alamry, K. A., & Aly, K. I. (2012). Review on: liquid crystalline polyazomethines polymers. Basics, syntheses and characterization. *Designed Monomers & Polymers*, 15(5), 431–463. <https://doi.org/10.1080/1385772x.2012.688325>
6. Tsai, F., Chang, C., Liu, C., Chen, W., & Jenekhe, S. A. (2005). New Thiophene-Linked Conjugated Poly(azomethine)s: Theoretical Electronic Structure, Synthesis, and Properties. *Macromolecules*, 38(5), 1958–1966. <https://doi.org/10.1021/ma048112o>
7. Aly, K. I., & Ahmed, R. A. (2000). Liquid crystalline polymers V. Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine-ether)s containing a cycloalkanone moiety in the polymer backbone. *Liquid Crystals*, 27(4), 451–458. <https://doi.org/10.1080/026782900202633>
8. Tkachenko, I. M., Belov, N. A., Yakovlev, Y. V., Vakuliuk, P. V., Shekera, O. V., Yampolskii, Y. P., & Shevchenko, V. V. (2016). Synthesis, gas transport and dielectric properties of fluorinated poly (arylene ether)s based on decafluorobiphenyl. *Materials Chemistry and Physics*, 183, 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.028>
9. Tkachenko, I. M., Kurioz, Y. I., Kravchuk, R. M., Shekera, O. V., Glushchenko, A. V., Nazarenko, V. G., & Shevchenko, V. V. (2023). Azobenzene–N-salicylideneaniline based aromatic polymers as efficient light-responsive materials. *Polymer*, 279, 125991. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125991>

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ISOMERIC FLUORINATED AROMATIC POLYAZOMETHINE

Kateryna SHVEDCHYKOVA

Student,
National University of "Kyiv-Mohyla Academy"

Ihor TKACHENKO

Doctor of Chemical Science, Head researcher,

Valeryi SHEVCHENKO

Doctor of Chemical Science, Professor, Member of NAS of Ukraine
Institute of Macromolecular Chemistry

Abstract. *A method is developed for the synthesis of fluorinated aromatic polyazomethine (FPAM). This is achieved through the reaction of decafluorobiphenyl with para-/meta-substituted azomethine-containing phenolic monomer via an aromatic nucleophilic substitution mechanism, using K_2CO_3 as a base. The resulting polymer is characterized by good solubility in highly polar aprotic solvents and in chloroform, from which it forms mechanically stable films. The chemical structure of FPAM is investigated by means of FTIR, UV, 1H and ^{19}F NMR spectroscopy techniques. Wide-angle X-ray diffraction data demonstrates that the polymer possesses an amorphous structure. A distinctive feature of FPAM is the presence of two glass transition temperatures (according DSC), indicative of the formation of both more mobile and rigid phases within its structure. The polymer demonstrates notable thermo-oxidative stability, with a $T_{5\%}$ of $355^\circ C$, making it a promising material for further study in the fields of electro-optics and photonics.*

Key words: *polyazomethines, fluorinated fragments, isomeric, thermostability*

UDC: 678.6

DOI: 10.20535/iwccmm2025326665

OWENS-WENDT CHARACTERIZATION OF WATER REPELLENT TEXTURES OBTAINED ON POLYMER FILMS

Volodymir STRASHENKO,

Ph.D. Student

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,

strashenkowork17@gmail.com

Aleksej M. RODIN

Ph.D., Head of Laboratory

FTMC, Vilnius, Lithuania

aleksej.rodin@ftmc.lt

Oleksiy MYRONYUK,

D.Sc, As.Prof

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

o.myronyuk@kpi.ua

Abstract *This research focuses on the characterization of liquid-repellent polymer films with micro- and nanostructured surfaces, using the Owens-Wendt method. The study investigates polydimethylsiloxane (PDMS) and low-density polyethylene (LDPE) films engineered to enhance water repellency. The Owens-Wendt approach was applied to estimate surface energy and evaluate the influence of surface texture on wetting behavior. Results demonstrated that while both materials exhibited superhydrophobic properties under specific conditions, PDMS surfaces showed lower stability against wetting transition compared to LDPE. The presence of the Cassie-Baxter state was confirmed through deviations from linearity in Owens-Wendt plots. These findings support the potential of structured polymer surfaces for developing efficient liquid-repellent materials in various applications.*

Key words *Liquid-repellent surfaces, Owens-Wendt method, PDMS, LDPE, superhydrophobicity, Cassie-Baxter state, surface energy, wetting behavior, micro/nanotexture.*

Textured liquid repellent materials rely on surface micro- and nanostructures combined with low surface energy coatings to repel liquids. Inspired by natural surfaces like lotus leaves, these materials create a rough topography that minimizes the contact area between the liquid and solid, causing water or other fluids to bead up and roll off easily. This phenomenon, known as the Cassie-Baxter state, allows droplets to remain suspended on the surface without wetting it fully.

These materials have broad applications across various industries. In textiles, they are used to produce water-repellent and stain-resistant clothing [1]. In

electronics, they protect sensitive components from moisture. In transportation, they are applied to windshields and sensors to improve visibility and performance under wet conditions. Additionally, in healthcare and biotechnology, they help prevent biofouling and bacterial adhesion [2]. Their self-cleaning properties also make them ideal for building materials like glass and coatings exposed to the environment.

Thermal pressing is a promising technique for forming liquid-repellent textures on polymer film surfaces. It offers excellent scalability, making it suitable for the mass production of functional surfaces in industrial settings. The method allows for high accuracy in replicating micro- and nanoscale patterns, which are critical for achieving desired wetting behaviors. Moreover, thermal pressing supports a wide range of texture variations, enabling customization for specific liquid-repellent needs, such as hydrophobicity or oleophobicity. Its compatibility with various thermoplastic polymers and relatively low processing costs further enhance its appeal for applications in packaging, textiles, and flexible electronics.

The Owens-Wendt theory is used to characterize surface energy by dividing it into polar and dispersive components. This method involves measuring contact angles of different probe liquids on a surface and applying the Owens-Wendt equation to estimate the surface energy. In studying liquid-repellent materials, the theory helps quantify how a surface interacts with various liquids. A lower surface energy, particularly in both polar and dispersive terms, typically indicates higher liquid repellency. This makes Owens-Wendt's theory valuable for optimizing coatings and surface treatments in hydrophobic and oleophobic applications.

As it was shown in [3], the Owens-Wendt method is very sensitive to the appearance of the Cassie-Baxter state, where the surface becomes heterogeneous in the wetting process.

This work aims at the characterization of polymer film samples, which were textured by the thermal pressing process with the Owens-Wendt method.

Materials used in this work were 2-component platinum-cured PDMS, low-density polyethylene film. The templates for textures were fabricated as it is

described in [3]. PDMS negatives were obtained via casting method and LDPE - via thermal pressing at 110 deg. C

An Owens-Wendt plot of flat cured polydimethylsiloxane may be linearly approximated, that accords with the classical approach (Fig.1). In that case, the surface energy of this material is near 24,7 mN/m and it's disperse and polar components - 21,7 and 3.0 mN/m respectively. It may be noticed, that experimental curves corresponding to a different textures cannot be approximated by linear dependance because they contain another significant pattern. Low (Y) plateau is responsible for the Cassie wetting anomaly. It's Y coordinates lets us to compare materials liquid repellency and X coordinates - the stability of this state in the range of surface tensions.

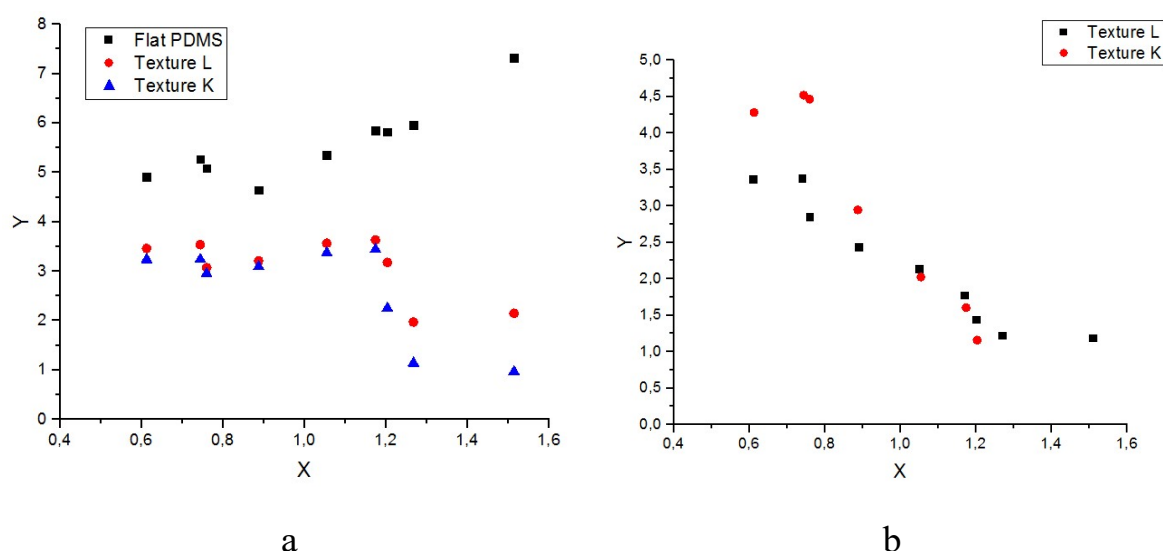


Fig.1. Owens-Wendt plots: a - polydimethylsiloxane film; b - low density polyethylene film

It is noteworthy that structures on the siloxane surface are likely to be less stable to the wetting transition than the polyethylene ones. In their case the wetting happens faster at X values 1,20-1,25. And is the case of polyethylene is prolonged on the ranges of X 0,70-1,20. This may be an indicator of the sub micron structure of the surfaces tested: it is known that despite PDMS, that is amorphous material, the LDPE has it's own supramolecular texture, that may be formed under crystallization from the melt and produce the lower level of liquid repellent structure.

It is also evident that the negative of K sample texture provides higher initial water repellency than L does. It is approved by their water contact angle values: 151 and 136 for silicone and 155 and 146 for polyethylene substrate.

CONCLUSIONS

It was demonstrated that the polymer films' liquid repellent properties may be characterized by the use of the Owens-Wendt approach. It was shown that the liquid repellent structures, obtained on the surface of polydimethyl siloxane by curing casting, are less stable to wetting transition than the structures obtained by thermal pressing of low-density polyethylene films. However, both of the film types demonstrated superhydrophobicity for the K-type structure.

Список літератури:

1. Liu, Y., Wang, Q., Zhang, T., Hao, M., Hu, X., Chen, Z., & Yang, B. (2023). Fabrication of breathable superhydrophobic composite fabric with moisture permeability and weak-electric-field bactericidal ability designed for protective clothing applications. *Materials & Design*, 237, 112612. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112612>
2. Myronyuk, O., Baklan, D., & Rodin, A. M. (2023a). UV resistance of Super-Hydrophobic stainless steel surfaces textured by femtosecond laser pulses. *Photonics*, 10(9), 1005. <https://doi.org/10.3390/photonics10091005>
3. Myronyuk, O., Baklan, D., & Rodin, A. M. (2023b). Owens–Wendt Method for Comparing the UV Stability of Spontaneous Liquid-Repellency with Wet Chemical Treatment of Laser-Textured Stainless Steel. *Biomimetics*, 8(8), 584. <https://doi.org/10.3390/biomimetics8080584>
4. Wu, X., Xiao, M., Zhang, J., Tan, G., Pan, Y., Lai, Y., & Chen, Z. (2023). An underwater stable superhydrophobic surface for robust ultra-long-lasting biofouling resistance. *Chemical Engineering Journal*, 462, 142091. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142091>

References:

1. Liu, Y., Wang, Q., Zhang, T., Hao, M., Hu, X., Chen, Z., & Yang, B. (2023). Fabrication of breathable superhydrophobic composite fabric with moisture permeability and weak-electric-field bactericidal ability designed for protective clothing applications. *Materials & Design*, 237, 112612. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112612>
2. Myronyuk, O., Baklan, D., & Rodin, A. M. (2023a). UV resistance of Super-Hydrophobic stainless steel surfaces textured by femtosecond laser pulses. *Photonics*, 10(9), 1005. <https://doi.org/10.3390/photonics10091005>
3. Myronyuk, O., Baklan, D., & Rodin, A. M. (2023b). Owens–Wendt Method for Comparing the UV Stability of Spontaneous Liquid-Repellency with Wet Chemical Treatment of Laser-Textured Stainless Steel. *Biomimetics*, 8(8), 584. <https://doi.org/10.3390/biomimetics8080584>
4. Wu, X., Xiao, M., Zhang, J., Tan, G., Pan, Y., Lai, Y., & Chen, Z. (2023). An underwater stable superhydrophobic surface for robust ultra-long-lasting biofouling

ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДОВІДШТОВХУВАЛЬНИХ ТЕКСТУР, ОТРИМАНИХ НА ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКАХ ЗА МЕТОДОМ ОУЕНСА- ВЕНДТА

Володимир СТРАШЕНКО

ТОВ "Київгума", Аспірант,
КПІ ім. Ігоря Сікорського,

Олексій М. РОДІН

Доктор філософії, голова лабораторії,
Центр фізичних наук та технологій (FTМС),

Олексій МИРОНЮК

Д.т.н., доцент,
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація Дане дослідження присвячене характеристиці водовідштовхувальних полімерних плівок з мікро- та наноструктурованою поверхнею з використанням методу Оуенса-Вендта. Досліджено плівки полідиметилсилоксану (ПДМС) та поліетилену низької густини (ПНГ), розроблені для покращення водовідштовхувальних властивостей. Підхід Оуенса-Вендта було застосовано для оцінки поверхневої енергії та впливу текстури поверхні на поведінку при змочуванні. Результати показали, що хоча обидва матеріали демонструють супергідрофобні властивості за певних умов, поверхні PDMS демонструють нижчу стійкість до переходу змочування порівняно з LDPE. Наявність стану Кассі-Бакстера була підтверджена відхиленнями від лінійності на графіках Оуенса-Вендта. Ці результати підтверджують потенціал структурованих полімерних поверхонь для розробки ефективних водовідштовхувальних матеріалів для різних застосувань.

Ключові слова Гідрофобні поверхні, метод Оуенса-Вендта, ПДМС, ПНГ, супергідрофобність, стан Кассі-Бакстера, поверхнева енергія, змочуваність, мікро/нанотекстура.

УДК: 667.6

DOI: 10.20535/iwccmm2025326299

RECENT PROGRESS IN BIO-BASED POLYLACTIDE FILM FORMING EMULSIONS DEVELOPMENT

Serhii KHLYSTUN,

Ph.D. student of

Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

s.khlystun@kpi.ua**Oleksiy MYRONYUK,**

D.Sc., As. Prof.

Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

o.myronyuk@kpi.ua

Abstract: Poly(lactic acid) (PLA), a biodegradable biopolymer, faces challenges in coatings due to film formation and stability issues. To enhance performance, researchers use plasticizers, flexibilizers, and cross-linking agents. Emulsification techniques like solvent evaporation, high-shear mixing, and ultrasonic emulsification aid PLA dispersion, with recent focus on solvent-free methods such as reactive extrusion. Stabilizers like polyvinyl alcohol, casein, and pectin improve emulsion stability. However, issues like phase separation, high energy demands, and residual solvents persist. Research into eco-friendly stabilizers, green processing, and PLA nanocomposites aims to enhance mechanical properties and scalability. PLA emulsions show promise for wood finishes, food packaging, and biomedical coatings, reducing volatile organic compound emissions. Advancements in formulation and processing will be key to unlocking PLA-based coatings' full potential.

Keywords: PLA, biopolymer, polymer, film, coatings

In the quest for sustainable development, the transition from fossil-based to renewable or bio-based raw materials in polymer production has become increasingly essential. Using renewable sources reduces reliance on limited fossil resources, lowers greenhouse gas emissions, and decreases the environmental impact of polymer production and disposal. In particular, poly(lactic acid) (PLA), a biopolymer derived from renewable sources like corn starch or sugarcane, has gained attention for its biodegradability and low carbon footprint. However, its application in coatings remains underexplored, partly due to the challenges posed by its inherent properties.

It was indicated that one of the primary limitations of PLA and other biopolymers in coatings is their film-forming ability [1]. Traditional petroleum-based polymers offer a proven track record of forming durable, flexible films critical for

coating applications, whereas biopolymers often struggle to meet these standards [2]. To address this, researchers are investigating various approaches to enhance the film-forming properties of PLA and similar biopolymers. By incorporating additives such as plasticizers, flexibilizers, and cross-linking agents, it is possible to improve flexibility, durability, and adhesion, paving the way for biopolymer coatings with enhanced performance.

The synthesis of polylactic acid (PLA) emulsions involves processes aimed at dispersing hydrophobic PLA particles into a continuous aqueous phase. These methods are influenced by the physical and chemical properties of PLA, such as its high hydrophobicity and limited water solubility. Common techniques include: solvent evaporation method, solvent diffusion method, high-shear or ultrasonic emulsification, emulsion-solvent-free method [3].

Solvent evaporation method is one of the most widely used techniques for preparing PLA emulsions. In this method, PLA is first dissolved in an organic solvent (e.g., dichloromethane or acetone). The organic phase is then emulsified into water containing surfactants to stabilize the dispersion. After emulsification, the organic solvent is evaporated, leaving behind PLA particles suspended in the aqueous phase. This method has the following aspects: produces uniform particles with controllable sizes, limited by the need for organic solvents and complex solvent recovery processes, requires volatile organic compounds (VOCs), raising concerns about emissions and solvent disposal.

Solvent diffusion method is similar to the solvent evaporation method, this approach relies on the diffusion of a water-miscible organic solvent (e.g., acetone) into the aqueous phase. This results in the precipitation of PLA as fine particles. This method has the following aspects: suitable for smaller-scale applications with moderate energy input, more feasible than solvent evaporation due to lower solvent recovery requirements, less solvent-intensive but still involves VOCs.

In a high-shear or ultrasonic emulsification method, molten PLA or PLA in a solvent is broken into fine droplets within an aqueous phase using high-shear mixers or ultrasonic waves. Stabilizers or surfactants are used to prevent particle coalescence.

This method produces stable emulsions with relatively low surfactant concentrations, uses high-shear devices that are scalable for industrial production and eliminates organic solvents, making it more eco-friendly.

Recent advances have focused on avoiding solvents altogether by using reactive extrusion or direct melt emulsification. Emulsion-solvent-free method involve mixing molten PLA with water under controlled conditions to form emulsions directly. This method has high efficiency, as it avoids solvent evaporation steps, promising for large-scale production, environmentally sustainable due to the elimination of harmful solvents.

Belletti et al. [4] demonstrated that stabilizing agents and emulsification systems are critical for producing stable PLA emulsions. They prevent phase separation by forming a protective layer around PLA particles in the aqueous phase, ensuring the long-term stability of emulsions.

Surfactants like sodium dodecyl sulfate (SDS) and polyvinyl alcohol (PVA) are commonly used. They reduce the interfacial tension between PLA and water, aiding in the formation of uniform emulsion droplets. The choice of surfactant significantly influences particle size and stability. SDS provides effective stabilization but can have environmental concerns, whereas PVA offers a more eco-friendly option.

Mileti et al. [5] explored polysaccharides (e.g., pectin) and proteins (e.g., casein) as natural stabilizers. These biopolymers can form strong viscoelastic interfaces that enhance the mechanical and thermal stability of PLA emulsions. Their natural origin aligns with the eco-friendly goals of PLA-based systems.

Mixed stabilizers, such as combinations of surfactants and biopolymers, are gaining attention. For instance, systems using both casein and pectin demonstrate enhanced stabilization through synergistic interactions, where proteins provide interfacial activity and polysaccharides add thickening properties.

Methods like high-shear mixing and ultrasonic emulsification are often paired with stabilizing agents. These techniques ensure better dispersion of PLA particles and maximize the effectiveness of the stabilizers used.

Andrzejewski et al. [6] and Jem & Tan [7] described several key challenges in the development of PLA emulsions. Achieving stable emulsions with uniform particle size is challenging due to PLA's hydrophobic nature. The mismatch between the properties of PLA and water often leads to phase separation or coagulation during or after emulsification processes. This instability limits the broader applicability of PLA-based emulsions in coatings and other applications.

Many emulsification methods, such as ultrasonication and high-pressure homogenization, demand significant energy input. While effective, these methods increase production costs and may limit scalability.

Solvent-based methods, often employed to disperse PLA in water, can leave residual organic solvents, posing environmental and health risks. Developing solvent-free or green processing methods remains a critical focus for sustainability.

PLA's low thermal resistance and brittle nature further complicate its use in demanding applications, necessitating modifications or blending with other materials, which can affect biodegradability.

To address these challenges, the following research avenues are promising:

- investigating eco-friendly stabilizing agents, such as bio-based surfactants or polysaccharides, could improve emulsion stability without compromising biodegradability [8].
- techniques like reactive extrusion or direct polymerization may reduce energy consumption and eliminate the need for organic solvents, creating more sustainable production processes [6].
- enhancing PLA properties: research on nanocomposites or bio-additives to improve PLA's thermal stability and mechanical strength could broaden its application in high-performance coatings [9].

PLA emulsions have potential applications across various industries. They can be used as wood finishes, paper coatings for food packaging, and biomedical coatings. These applications reduce volatile organic compound emissions and align with global environmental regulations. The focus is on creating coatings that are both high-performing and eco-friendly.

In conclusion, PLA emulsions offer an exciting avenue for sustainable coatings. Despite challenges like stability and scalability, ongoing research into novel stabilizers and green processing methods provides hope for their widespread use. PLA-based coatings hold great potential to meet both industrial and environmental needs.

References

1. Zhang, X., Luo, Q., Zhang, F., Zhao, X., Li, Y., Yang, N., & Feng, L. (2024). Preparation of PLA Nanoparticles and Study of Their Influencing Factors. *Molecules*, 29(23), Article 23. <https://doi.org/10.3390/molecules29235566>
2. Zhao, J., Liu, X., Pu, X., Shen, Z., Xu, W., & Yang, J. (2024). Preparation Method and Application of Porous Poly(lactic acid) Membranes: A Review. *Polymers*, 16(13), 1846. <https://doi.org/10.3390/polym16131846>
3. Maria G. Nava-Arzaluz, Elizabeth Pinon-Segundo, Adriana Ganem-Rondero, & David Lechuga-Ballesteros. (2012). Single Emulsion-Solvent Evaporation Technique and Modifications for the Preparation of Pharmaceutical Polymeric Nanoparticles. (Continued as Recent Advances in Drug Delivery and Formulation), 6(3), 209–223. <https://doi.org/10.2174/187221112802652633>
4. Belletti, G., Buoso, S., Ricci, L., Guillem-Ortiz, A., Aragón-Gutiérrez, A., Bortolini, O., & Bertoldo, M. (2021). Preparations of Poly(lactic acid) Dispersions in Water for Coating Applications. *Polymers*, 13(16), Article 16. <https://doi.org/10.3390/polym13162767>
5. Mileti, O., Baldino, N., Luzzi, S., Lupi, F. R., & Gabriele, D. (2024). Interfacial Rheological Study of β -Casein/Pectin Mixtures at the Air/Water Interface. *Gels*, 10(1), 41. <https://doi.org/10.3390/gels10010041>
6. Andrzejewski, J., Das, S., Lipik, V., Mohanty, A. K., Misra, M., You, X., Tan, L. P., & Chang, B. P. (2024). The Development of Poly(lactic acid) (PLA)-Based Blends and Modification Strategies: Methods of Improving Key Properties towards Technical Applications—Review. *Materials*, 17(18), Article 18. <https://doi.org/10.3390/ma17184556>
7. Jem, K. J., & Tan, B. (2020). The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(2), 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>
8. Calosi, M., D'Iorio, A., Buratti, E., Cortesi, R., Franco, S., Angelini, R., & Bertoldo, M. (2024). Preparation of high-solid PLA waterborne dispersions with PEG-PLA-PEG block copolymer as surfactant and their use as hydrophobic coating on paper. *Progress in Organic Coatings*, 193, 108541. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108541>
9. Bikiaris, N. D., Koumentakou, I., Samiotaki, C., Meimaroglou, D., Varytimidou, D., Karatza, A., Kalantzis, Z., Roussou, M., Bikiaris, R. D., & Papageorgiou, G. Z. (2023). Recent Advances in the Investigation of Poly(lactic acid) (PLA) Nanocomposites: Incorporation of Various Nanofillers and their Properties and Applications. *Polymers*, 15(5), Article 5. <https://doi.org/10.3390/polym15051196>

Список літератури:

1. Zhang, X., Luo, Q., Zhang, F., Zhao, X., Li, Y., Yang, N., & Feng, L. (2024). Preparation of PLA Nanoparticles and Study of Their Influencing Factors. *Molecules*, 29(23), Article 23. <https://doi.org/10.3390/molecules29235566>

2. Zhao, J., Liu, X., Pu, X., Shen, Z., Xu, W., & Yang, J. (2024). Preparation Method and Application of Porous Poly(lactic acid) Membranes: A Review. *Polymers*, 16(13), 1846. <https://doi.org/10.3390/polym16131846>
3. Maria G. Nava-Arzaluz, Elizabeth Pinon-Segundo, Adriana Ganem-Rondero, & David Lechuga-Ballesteros. (2012). Single Emulsion-Solvent Evaporation Technique and Modifications for the Preparation of Pharmaceutical Polymeric Nanoparticles. (Continued as Recent Advances in Drug Delivery and Formulation), 6(3), 209–223. <https://doi.org/10.2174/187221112802652633>
4. Belletti, G., Buoso, S., Ricci, L., Guillem-Ortiz, A., Aragón-Gutiérrez, A., Bortolini, O., & Bertoldo, M. (2021). Preparations of Poly(lactic acid) Dispersions in Water for Coating Applications. *Polymers*, 13(16), Article 16. <https://doi.org/10.3390/polym13162767>
5. Mileti, O., Baldino, N., Luzzi, S., Lupi, F. R., & Gabriele, D. (2024). Interfacial Rheological Study of β -Casein/Pectin Mixtures at the Air/Water Interface. *Gels*, 10(1), 41. <https://doi.org/10.3390/gels10010041>
6. Andrzejewski, J., Das, S., Lipik, V., Mohanty, A. K., Misra, M., You, X., Tan, L. P., & Chang, B. P. (2024). The Development of Poly(lactic acid) (PLA)-Based Blends and Modification Strategies: Methods of Improving Key Properties towards Technical Applications—Review. *Materials*, 17(18), Article 18. <https://doi.org/10.3390/ma17184556>
7. Jem, K. J., & Tan, B. (2020). The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(2), 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>
8. Calosi, M., D'Iorio, A., Buratti, E., Cortesi, R., Franco, S., Angelini, R., & Bertoldo, M. (2024). Preparation of high-solid PLA waterborne dispersions with PEG-PLA-PEG block copolymer as surfactant and their use as hydrophobic coating on paper. *Progress in Organic Coatings*, 193, 108541. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108541>
9. Bikiaris, N. D., Koumentakou, I., Samiotaki, C., Meimaroglou, D., Varytimidou, D., Karatza, A., Kalantzis, Z., Roussou, M., Bikiaris, R. D., & Papageorgiou, G. Z. (2023). Recent Advances in the Investigation of Poly(lactic acid) (PLA) Nanocomposites: Incorporation of Various Nanofillers and their Properties and Applications. *Polymers*, 15(5), Article 5. <https://doi.org/10.3390/polym15051196>

ОСТАННІ ДОСЯГНЕННЯ У СТВОРЕННІ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧИХ ЕМУЛЬСІЙ НА ОСНОВІ БІОПОЛІМЕРА PLA

Сергій ХЛИСТУН
Аспірант,
Олексій МИРОНЮК
Д.т.н., доцент,
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація: Полі(молочна кислота) (PLA), біорозкладний біополімер, стикається з проблемами при створенні покриттів через проблеми з утворенням плівки та стабільністю. Для покращення характеристик дослідники використовують пластифікатори, флексibilізатори та жиравуючі агенти. Методи емульгування, такі як випаровування розчинника, змішування з високим зсувом та ультразвукове емульгування, допомагають диспергуванню ПЛА, причому останнім часом основна увага приділяється методам, що не містять розчинників, таким як реактивна екструзія. Стабілізатори, такі як полівініловий

спирт, казеїн і пектин, покращують стабільність емульсії. Однак залишаються такі проблеми, як фазовий поділ, високі енергетичні вимоги та залишкові розчинники. Дослідження екологічно чистих стабілізаторів, «зеленої» переробки та нанокомпозитів PLA спрямовані на покращення механічних властивостей та масштабованості. Емульсії PLA є перспективними для обробки деревини, пакування харчових продуктів та біомедичних покриттів, зменшуючи викиди летких органічних сполук. Досягнення в розробці рецептур і переробці стануть ключем до розкриття повного потенціалу покриттів на основі PLA.

Ключові слова: ПЛА, біополімер, полімер, плівка, покриття

УДК: 667.6

DOI: 10.20535/iwccmm2025327080

EVALUATION OF COPPERHYDROXYAPATITE ADDITIVE ON FEMTOSECOND LASER ABLATION OF CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS

Denys BAKLAN,

PhD, assistant

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,

d.baklan@kpi.ua

Anna BILOUSOVA,

PhD student

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,

a.bilousova@kpi.ua

Oleksiy MYRONYUK,

D. of Tech. Sci, associate professor

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,

o.myronyuk@kpi.ua

Egidijus VANAGAS,

PhD, Principal Researcher

Center for Physical Sciences and Technology (FTMC), Lithuania

egidijus.vanagas@ftmc.lt

Abstract: Carbon fiber reinforced plastics (CFRP) are widely used in aerospace, automotive, and marine industries due to their excellent strength-to-weight ratio, chemical resistance, and formability. However, their heterogeneous structure complicates conventional machining, often requiring multistep processing. Laser micromachining, particularly with femtosecond (fs) pulses, offers a promising alternative by minimizing heat-affected zones (HAZ) and enabling precise ablation. Yet, uneven ablation between the epoxy matrix and carbon fibers remains a challenge. In this work, copper-substituted hydroxyapatite (Cu-HAp) microparticles were synthesized and introduced into the epoxy matrix to improve laser energy absorption and ablation uniformity. SEM analysis revealed that Cu-HAp particles possess a hierarchical quasi-cubic morphology with a high surface area, favorable for infrared absorption. CFRP samples modified with Cu-HAp were processed using a 1030 nm fs-laser, and the resulting surface morphology was examined. Compared to unmodified systems, Cu-HAp-modified composites showed more defined ablation zones, deeper material removal, and enhanced uniformity across fiber and matrix phases. The results confirm that Cu-HAp serves as an efficient near-infrared absorber, enhancing the precision and quality of fs-laser machining of CFRP. These findings support the potential of Cu-HAp additives for advanced micromachining and functional surface structuring of polymer composites.

Key words: CFRP, femtosecond laser, copper hydroxyapatite, epoxy resin, carbon fiber.

Carbon fiber reinforced plastics (CFRP) have a number of properties that provide them with applications in aerospace, automotive and marine applications, including lightness, strength, ease of formation, ease of scaling, and resistance to aggressive environments. However, the processing of such material has difficulties due to the heterogeneity of phases (fiber and polymer), which requires an increase in processing operations [1]. One of the promising processing methods is laser processing, however, for CFRP there is a problem related to heat affected zones (HAZ) [2]. The laser processing method utilizes constant or pulsed laser exposure, but this method is energy intensive and the cut site has a high HAZ value [3].

The use of femtosecond laser pulse can reduce the influence of HAZ due to high machining accuracy and minimizing the heating area of the material [4]. Another advantage of femtosecond laser processing is the possibility of equalizing the ablation rate for both the polymer part (epoxy matrix) and reinforcing fibers (carbon fiber) in the composite material. The epoxy degrades much faster than the carbon fiber when exposed to the laser beam, resulting in uneven cutting of the CFRP. One option to further improve the thermal resistance of the resin is to introduce adsorbers - additives that will sorb the laser radiation and compensate for the heating. Copper hydroxyphosphates have attracted attention due to their strong absorption in the NIR region and are a possible adsorber for systems with laser radiation with a wavelength of 1030 nm [5]. The aim of this work was to determine the effect of copper hydroxyapatite-based additives on the femtosecond laser ablation process.

The synthesis of copper hydroxyapatite particles was performed in accordance with [6]. The surface morphology of synthesized copper hydroxyapatite (Cu-HAp) microparticles was investigated by scanning electron microscopy (Fig. 1). The particles have a well-defined quasi-cubic morphology with well-defined faceted surfaces. The average particle size is 2.5 μm and individual particles consisted of densely packed plate-like substructures. The particles are not agglomerated. Hierarchical and layered surface structure, along with high apparent surface area, which may contribute to more efficient heat dissipation and localized energy

absorption during femtosecond laser ablation. These morphological features are expected to enhance the functional performance of the material as an infrared radiation absorber. The hierarchical and layered surface structure, along with the high apparent surface area, may improve the interaction with near-infrared laser radiation, particularly at a wavelength of 1030 nm. Copper-containing hydroxyapatites are known for their strong NIR absorption, and the morphological characteristics observed here may contribute to more efficient heat dissipation and localized energy absorption during femtosecond laser ablation. This supports the potential application of Cu-HAp as an additive for laser-sensitive polymer systems, where precise control over ablation efficiency and thermal effects is critical.

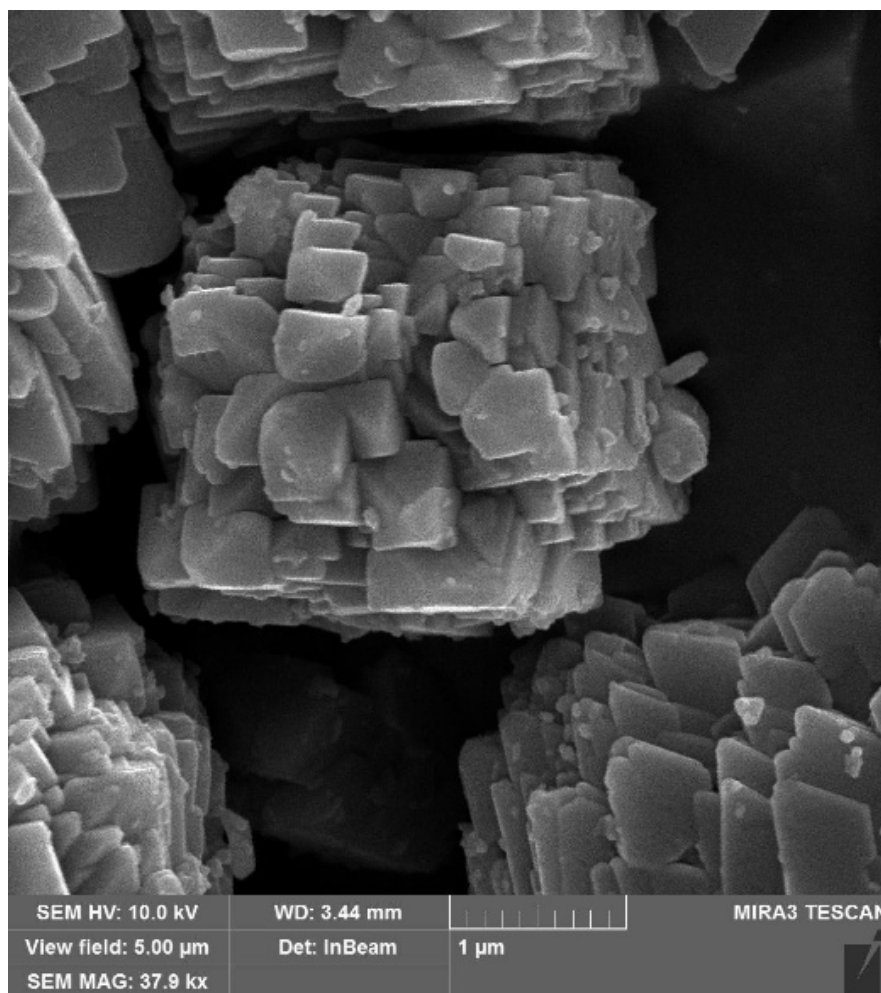


Fig. 1. SEM image of copper hydroxyapatite microparticles

For laser treatment of CFRP, a femtosecond laser-based system was used (Fig. 2). A laser with a wavelength of 1030 nm, forming a Gaussian beam with a diameter of 4,1 mm (at an intensity level of $1/e^2$), was used as a radiation source. The maximum output power of the laser was 6 W, and the operating frequency was up to

200 kHz. The power was adjusted using an external attenuator including a half-wave plate (HWP) and a polarizer (Pol). To convert linear polarization to circular polarization, the beam was additionally passed through a quarter-wave plate (QWP). The beam was focused using a 10x Mitutoyo Plan Apo NIR lens mounted on the Z-axis, with a focal spot diameter of about $3,9 \mu\text{m}$ ($1/e^2$ level). The CFRP samples were placed on precision XY line tables (Aerotech ANT130-XY). Processing was performed by passing reciprocating the sample to ensure ablation of a $0,5 \times 0,5 \text{ mm}$ area. The track spacing was $2,5 \mu\text{m}$ and the degree of overlap was varied to achieve the optimal value. CFRP samples were washed in an ultrasonic bath in distilled water after processing.

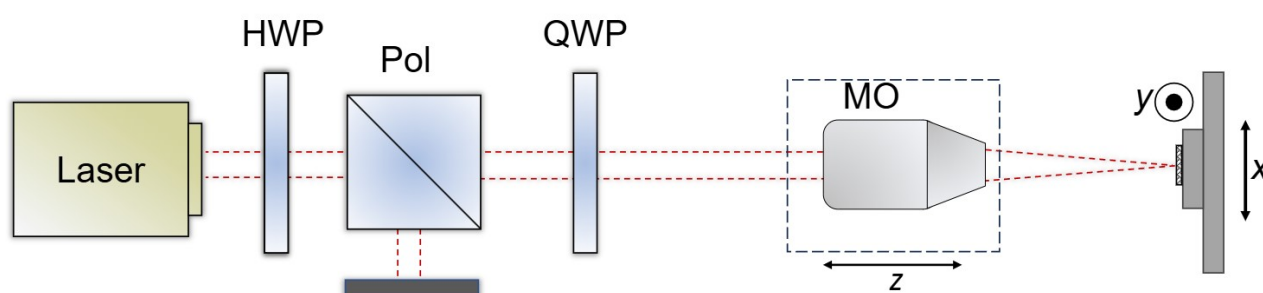


Fig. 2. Optical setup for the fabrication of the CFRP

To evaluate the effect of Cu-HAp additive on the laser ablation performance of CFRP, the surface morphology after exposure to femtosecond laser irradiation was examined by SEM (Fig. 3). The intact epoxy sample (Fig. 3a) exhibits a relatively smooth ablated surface with moderate edge definition, indicating limited NIR laser energy absorption and inefficient material removal. In contrast, the Cu-HAp modified epoxy resin (Fig. 3b, 3c) exhibits a markedly different morphology: the ablation zone appears more textured and granular, with improved material removal and sharper edges. This suggests improved laser absorption in the presence of Cu-HAp, probably due to its strong interaction with near-infrared light, resulting in increased localized heating and effective ablation. Further improvement is observed in fiber-reinforced systems. CFRP (Fig. 3d) shows partial exposure of fibers and a characteristic

furrowed texture along the scanning direction, with resin not completely removed. After Cu-HAp modification (Fig. 3e, 3f), the ablation becomes much more uniform. Secondary (SE) and backscattered (BSE) images show improved ablation contrast, indicating deeper penetration into the resin matrix and improved edge quality.

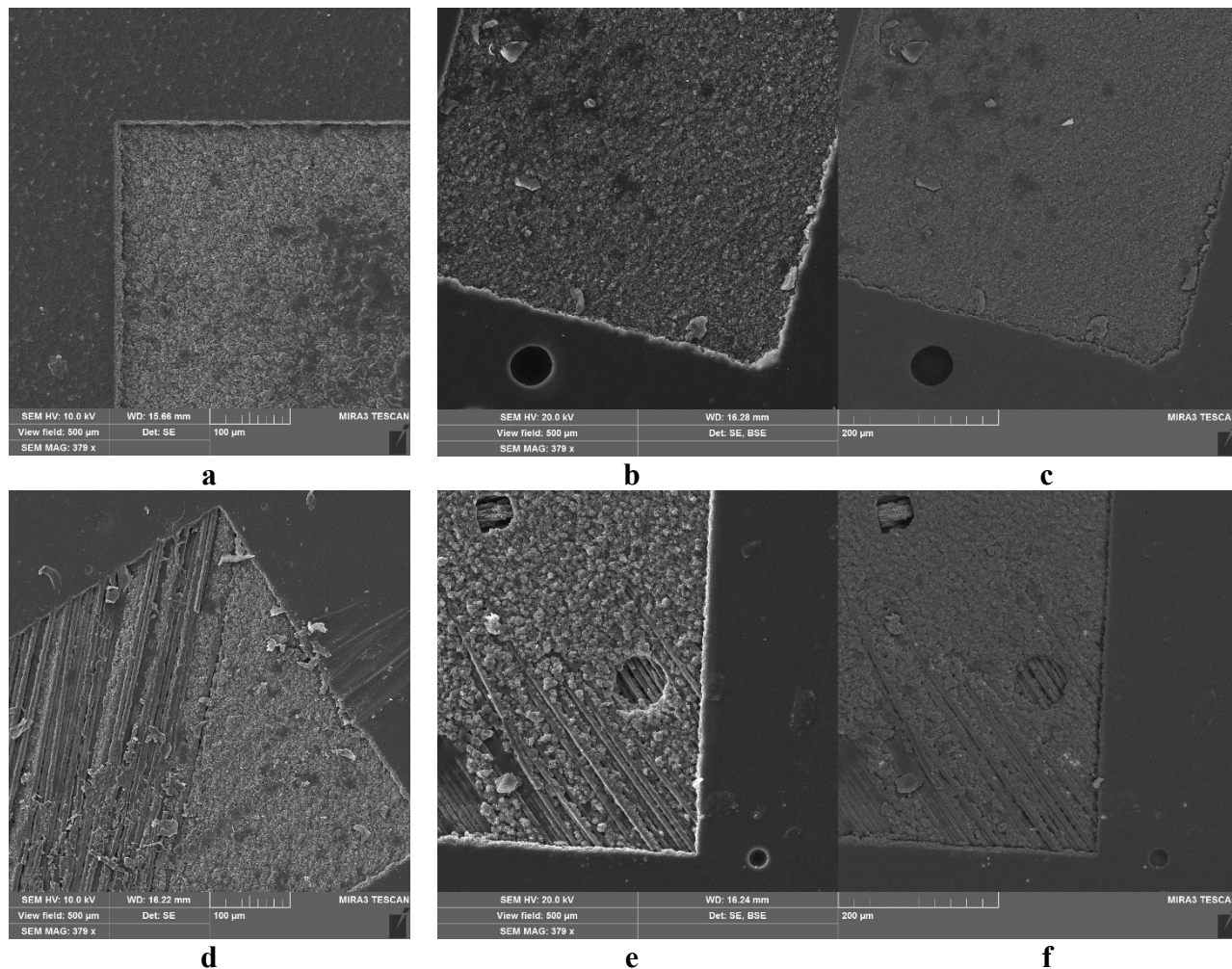


Fig. 3. SEM images: a – epoxy resin; b, c – SE, BSE image of Cu-HAp modified epoxy resin; d – epoxy resin + carbon fiber; e, f – SE, BSE image of Cu-HAp modified epoxy resin + carbon fiber

CONCLUSIONS

The results show that Cu-HAp acts as an efficient absorber of 1030 nm laser radiation, facilitating more controlled and efficient femtosecond laser ablation. This is particularly relevant for applications requiring precise microstructuring and laser cutting of polymer composites.

FUNDING

This research was funded by the Research Council of Lithuania, grant number P-LU-24-46, and by the Ministry of Education and Science of Ukraine, agreement number M/50-2024, reg. number 0124U003362.

References:

1. Seo, J., Kim, D. C., Park, H., Kang, Y. S., & Park, H. W. (2023). Advancements and challenges in the Carbon Fiber-Reinforced Polymer (CFRP) trimming process. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 11(4), 1341–1360. <https://doi.org/10.1007/s40684-023-00552-1>
2. 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*, 167, 109756. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109756>
3. Oh, S., Lee, I., Park, Y., & Ki, H. (2018). Investigation of cut quality in fiber laser cutting of CFRP. *Optics & Laser Technology*, 113, 129–140. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.12.018>
4. Lei, S., Zhao, X., Yu, X., Hu, A., Vukelic, S., Jun, M. B. G., Joe, H., Yao, Y. L., & Shin, Y. C. (2020). Ultrafast Laser Applications in Manufacturing Processes: A State-of-the-Art Review. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 142(3). <https://doi.org/10.1115/1.4045969>
5. Zhang, J., Zhou, T., Wen, L., & Zhang, A. (2016). Fabricating Metallic Circuit Patterns on Polymer Substrates through Laser and Selective Metallization. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(49), 33999–34007. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11305>
6. Pérez-Barrado, E., & Darton, R. J. (2018). Synthesis and applications of near-infrared absorbing additive copper hydroxyphosphate. *MRS Communications*, 8(3), 1070–1078. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.144>

Список літератури:

1. Seo, J., Kim, D. C., Park, H., Kang, Y. S., & Park, H. W. (2023). Advancements and challenges in the Carbon Fiber-Reinforced Polymer (CFRP) trimming process. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 11(4), 1341–1360. <https://doi.org/10.1007/s40684-023-00552-1>
2. 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*, 167, 109756. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109756>
3. Oh, S., Lee, I., Park, Y., & Ki, H. (2018). Investigation of cut quality in fiber laser cutting of CFRP. *Optics & Laser Technology*, 113, 129–140. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.12.018>
4. Lei, S., Zhao, X., Yu, X., Hu, A., Vukelic, S., Jun, M. B. G., Joe, H., Yao, Y. L., & Shin, Y. C. (2020). Ultrafast Laser Applications in Manufacturing Processes: A State-of-the-Art Review. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 142(3). <https://doi.org/10.1115/1.4045969>
5. Zhang, J., Zhou, T., Wen, L., & Zhang, A. (2016). Fabricating Metallic Circuit Patterns on Polymer Substrates through Laser and Selective Metallization. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(49), 33999–34007. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11305>
6. Pérez-Barrado, E., & Darton, R. J. (2018). Synthesis and applications of near-infrared absorbing additive copper hydroxyphosphate. *MRS Communications*, 8(3), 1070–1078. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.144>

ОЦІНКА ВПЛИВУ ДОБАВКИ МІДНОГО ГІДРОКСИПАТИТУ НА ФЕМТОСЕКУНДНУ ЛАЗЕРНУ АБЛЯЦІЮ АРМОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИМ ВОЛОКНОМ ПЛАСТИКІВ

Денис БАКЛАН

Доктор філософії, асистент,

Анна БІЛОУСОВА

Аспірант, асистент,

Олексій МИРОНЮК

Д.т.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

Егдіус ВАНАГАС

Доктор філософії, дослідник

Центр фізичних наук та технологій (FTMC)

Анотація: Армовані вуглепластики (CFRP) широко використовуються в аерокосмічній, автомобільній та морській промисловості завдяки їхньому відмінному співвідношенню міцності до ваги, хімічній стійкості та здатності до формування. Однак їх неоднорідна структура ускладнює звичайну механічну обробку, часто вимагаючи багатоетапної обробки. Лазерна мікрообробка, особливо з використанням фемтосекундних (фс) імпульсів, пропонує багатообіцяючу альтернативу, мінімізуючи зони термічного впливу (ЗТВ) і забезпечуючи точну абляцію. Проте нерівномірність абляції між епоксидною матрицею і вуглецевими волокнами залишається проблемою. У цій роботі було синтезовано мікрочастинки заміщеного міддю гідроксиapatиту (Си-НАр) та введено в епоксидну матрицю для покращення поглинання лазерної енергії та рівномірності абляції. Аналіз за допомогою РЕМ показав, що частинки Си-НАр мають ієрархічну квазікубічну морфологію з високою площею поверхні, сприятливою для поглинання інфрачервоного випромінювання. Зразки вуглепластику, модифіковані Си-НАр, обробляли за допомогою fs-лазера з довжиною хвилі 1030 нм і досліджували морфологію поверхні, що утворилася. Порівняно з немодифікованими системами, композити, модифіковані Си-НАр, показали більш чітко окреслені зони абляції, глибше видалення матеріалу та покращену однорідність між волокнистою та матричною фазами. Результати підтверджують, що Си-НАр слугує ефективним поглиначем ближнього інфрачервоного випромінювання, підвищуючи точність та якість лазерної обробки вуглепластику. Ці результати підтверджують потенціал добавок Си-НАр для вдосконаленої мікрообробки та функціонального структурування поверхні полімерних композитів.

Ключові слова: армовані вуглецевим волокном пластики, фемтосекундний лазер, гідроксиapatит міді, епоксидна смола, вуглецеве волокно.

УДК: 678.7

DOI: 10.20535/iwccmm2025327326

ВПЛИВ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ НА ПРОЦЕС БАГАТОРАЗОВОЇ ПЕРЕРОБКИ ПВХ КОМПОЗИТІВ

Андрій САВЧУК,

Аспірант

Київський національний університет технологій та дизайну,

Andriy.pvh@gmail.com

Надія СОВА,

Д.т.н., професор

Київський національний університет технологій та дизайну,

djanc@ukr.net

Ярослав КУРИПТА,

Аспірант,

Київський національний університет технологій та дизайну,

yarik_lg@ukr.net

Анотація. Досліджено вплив наповнювача карбонату кальцію на реологічні та фізико-механічні властивості отриманих жорстких ПВХ-композицій у процесі циклічної переробки. З метою визначення оптимальних параметрів модифікуючих добавок було проведено серію експериментів із варіацією їх концентрацій та аналізом змін показника течії розплаву (ПТР), міцності при розтягуванні, відносного видовження та ударної в'язкості впродовж п'яти циклів переробки. Результати свідчать, що введення 15-20 мас. частин карбонату кальцію підвищує термостабільність і забезпечує збереження механічних властивостей, але перевищення цього значення негативно впливає на ударну міцність та обмежує повторне використання матеріалу. Отримані результати є вагомим внеском у розвиток технологій багаторазової переробки ПВХ в умовах циклічної економіки та дозволяють удосконалити рецептури компаундів для промислового застосування.

Ключові слова: ПВХ, циклічна переробка, фізична модифікація, наповнювач, карбонат кальцію, механічні властивості, показник течії розплаву.

Полівінілхлорид (ПВХ) один із найпоширеніших термопластів у світі[1-3]. Проте початкова пластичність і термостабільність ПВХ поступаються іншим широко використовуваним термопластам, таким як поліетилен і полістирол, та ускладнює повторну багаторазову переробку[1, 4]. Для покращення властивостей та полегшення переробки ПВХ модифікують добавками, такими як пластифікатори, термостабілізатори, мастила, наповнювачі та інші полімери, а також за рахунок співполімеризації з іншими мономерами[5-7]. Добре відомо,

що термостійкість полімерних матеріалів можна покращити шляхом додавання неорганічних наповнювачів на основі кремнезему, оксиду титану, шаруватих силікатних глин, карбонату кальцію, феромагнітних наночастинок та ванадію. Як активні наповнювачі, які можуть реагувати з хлороводнем, більше уваги привертають карбонат кальцію та гідроксиди або оксиди металів[8].

Враховуючи, що карбонат кальцію значно впливає на термостабільність ПВХ композиту важливою задачею являється підбір раціональних параметрів даної добавки, що може значно покращити повторну багаторазову переробку ПВХ композиту.

Для приготування зразків ПВХ композитів у роботі використовували полівінілхлорид марки VYNOVA S6706(Vynova Group, Бельгія), стабілізатор кальцій/цинковий BAEROPAN MC 91424 FP/1 (виробник Baerlocher Kimya San. Tic. Ltd. Şti. Akhisar Şubesi, Турція), карбонат кальцію Omyacarb 2T – KA(KARABIGA, Турція), та поліетиленовий віск Licowax PE 520(Clariant, Німеччина).

Для дослідження впливу карбонату кальцію на властивості ПВХ композиту в умовах багаторазової переробки було розроблено ряд рецептур(табл. 1) де варіювали концентрацію наповнювача від 5 до 25 масових частин.

Таблиця 1 – Рецептури ПВХ композицій

Компонент	Марка	Масові частини				
		Композит №1	Композит №2	Композит №3	Композит №4	Композит №5
ПВХ	S6706	100	100	100	100	100
Карбонат кальцію	Omyacarb 2T - KA	5	10	15	20	25
Стабілізатор, кальцій/цинк	BP MC 91424 FP/1	4	4	4	4	4
Поліетиленовий віск	Licowax PE 520	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

Приготування ПВХ композитів відбувалось наступним чином. Спочатку компоненти композиту змішували у високошвидкісному міксері HKN-SG400 Hurakan впродовж 5-10 хв. Отриману порошкову масу переробляли у гранулят за допомогою екструдера зі шнеком діаметром 25 мм і співвідношенням $L/D = 16$ та стренгогранулятора. Температура на зоні завантаження екструдера складала 165 °С, на зоні плавлення – 185 °С, на зоні дозування – 180 °С. Після цього з грануляту виготовляли стрічки на екструдері з плоскощілинною голівкою. У результаті отримували стрічку завтовшки 2 мм і шириною 18 мм. Після дослідження властивостей стрічки її повторно подрібнювали та переробляли на екструдері у нову стрічку впродовж 5 разів.

На кожному циклі переробки ПВХ композитів досліджували їх реологічні та механічні властивості. Показник течії розплаву визначали згідно стандартів ASTM D1238 та ISO R1133 за допомогою капілярного віскозиметру постійного тиску типу ИИРТ-АМ (ООО ПТП «АСМА-Прибор», Україна). Для визначення механічних властивостей при розтягуванні проводили згідно стандарту ISO 527-2:2012. на розривній машині типу ZD-10t/91M (ООО ПТП «АСМА-Прибор», Україна).

Проведене дослідження показало, що збільшення вмісту карбонату кальцію значно знижує ПТР розплаву ПВХ композиту (табл. 2), знижується рухливість макромолекул полімеру, що суттєво впливає на процес переробки.

Таблиця 2 – Показник течії розплаву ПВХ композитів в залежності від концентрації карбонату кальцію та циклу переробки

№ композиту	ПТР, г/10хв				
	1 цикл	2 цикл	3 цикл	4 цикл	5 цикл
1	32,5	35	37	38	38,5
2	29	30	32	31	31
3	21	22	22	23	22
4	17	16	18	17	16
5	8	7,5	7	5	5

Введення карбонату кальцію до 10 мас. частин не призводить до значного зниження ПТР, проте подальше збільшення наповнювача до 15 мас. частин

знижує показник приблизно у 1,5 рази. При подальшому збільшенні концентрації карбонату кальцію до 25 мас. частин ПТР зменшується не менше як у 4 рази. При багаторазовій переробці найбільш стабільним ПТР залишається для композитів з концентрацією карбонату кальцію від 10 до 20 мас. частин.

Механічні властивості також суттєво погіршуються при збільшенні концентрації карбонату кальцію (табл. 3).

Таблиця 3 – Механічні властивості ПВХ композиту в залежності від концентрації карбонату кальцію та циклу переробки

Показник	Цикл переробки	№ композиту				
		1	2	3	4	5
Міцність при розриві, МПа	1	31	25	23	20	17
	2	29	24	21	19	16
	3	27	23	21	20	14
	4	26,5	23,2	20,7	18	14
	5	27	23	20	18	13
Відносне видовження, %	1	19	15	12	10	9
	2	17	14	11	9	8
	3	16	13	10	9	7
	4	15,5	12	10	8	7
	5	15	12	9	7	6
Ударна в'язкість, кДж/м ²	1	27	20	17	13	5
	2	36	19	16	12	4
	3	39	18	14	14	3
	4	37	17	14	13	3
	5	36	18	13	12	4

Зі збільшенням вмісту карбонату кальцію до 25 мас. частин значно погіршує механічні властивості, а саме зменшується майже вдвічі міцність на розрив, відносне видовження та майже в 5 разів, знижується ударна в'язкість порівняно з ПВХ композитом №1.

Отримані результати дають змогу обґрунтувати раціональний вміст карбонату кальцію в складі ПВХ-компаундів для збереження стабільних механічних властивостей і зменшення проявів деградації під час багаторазової переробки. Введення 15–20 мас. частин наповнювача сприяє збереженню жорсткості та стійкості механічних характеристик навіть після п'яти циклів переробки. Проте при збільшенні концентрації крейди до 25 мас. частин відмічається зменшення ударної в'язкості, що обмежує застосування таких компаундів у виробках, схильних до значних динамічних навантажень.

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження підтвердили, що фізико-механічні та реологічні характеристики жорсткого ПВХ суттєво залежать від вмісту карбонату кальцію в процесі багаторазової переробки. Раціональне коригування складу ПВХ-компаундів дає змогу забезпечити оптимальне співвідношення між текучістю, механічною міцністю та здатністю до багаторазового перероблення без істотної деградації властивостей.

Встановлено, що додавання карбонату кальцію в межах 15–20 мас. частин забезпечує збереження високих експлуатаційних характеристик навіть після п'яти циклів переробки. Окрім цього, використання крейди сприяє зниженню вартості матеріалу та покращує його термостійкість. Водночас перевищення концентрації наповнювача до 25 мас. частин призводить до зниження показника течії розплаву та ударної в'язкості через надмірну жорсткість і втрату еластичності, що ускладнює подальшу переробку та обмежує застосування компаунду в динамічно навантажених виробках.

Таким чином, використання карбонату кальцію у кількості 15–20 мас. частин є оптимальним для збереження стабільних властивостей ПВХ-композицій у багаторазових циклах переробки, що узгоджується з принципами циклічної економіки.

Список літератури:

1. Havaei, M., Akin, O., Locaspi, A., Varghese, R. J., Minette, F., Romers, E., De Meester, S., & Van Geem, K. M. (2024). Beyond the Landfill: A critical review of techniques for End-of-Life Polyvinyl chloride (PVC) valorization. *Waste Management*, 193, 105–134. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2024.11.023>
2. Ait-Touchente, Z., Khellaf, M., Raffin, G., Lebaz, N., & Elaissari, A. (2023). Recent advances in polyvinyl chloride (PVC) recycling. *Polymers for Advanced Technologies*, 35(1). <https://doi.org/10.1002/pat.6228>
3. Mathews, G. (2024c). *PVC: Production, Properties and Uses*. CRC Press.
4. Lee, J. E., Lee, D., Lee, J., & Park, Y. (2024). Current methods for plastic waste recycling: Challenges and opportunities. *Chemosphere*, 370, 143978. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.143978>
5. Elgharbawy, A. (2022). Poly Vinyl Chloride Additives and Applications-A Review. *Journal of Risk Analysis and Crisis Response*, 12(3). <https://doi.org/10.54560/jracr.v12i3.335>

6. Zhang, H., & Zhang, J. (2022). Rheological behaviors of plasticized polyvinyl chloride thermally conductive composites with oriented flaky fillers: A case study on graphite and mica. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(21). <https://doi.org/10.1002/app.52186>
7. Xia, X., Sun, M., Zhou, M., Chang, Z., & Li, L. (2020). Polyvinyl chloride microplastics induce growth inhibition and oxidative stress in *Cyprinus carpio* var. larvae. *The Science of the Total Environment*, 716, 136479. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136479>
8. Deng, X., Zhang, C., Chen, Y., Yan, Y., Liu, Y., & Chen, X. (2018). Crush behaviors of polyvinyl chloride cellular structures with liquid filler. *Composite Structures*, 189, 428–434. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.01.103>

References:

1. Havaei, M., Akin, O., Locaspi, A., Varghese, R. J., Minette, F., Romers, E., De Meester, S., & Van Geem, K. M. (2024). Beyond the Landfill: A critical review of techniques for End-of-Life Polyvinyl chloride (PVC) valorization. *Waste Management*, 193, 105–134. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2024.11.023>
2. Ait-Touchente, Z., Khellaf, M., Raffin, G., Lebaz, N., & Elaissari, A. (2023). Recent advances in polyvinyl chloride (PVC) recycling. *Polymers for Advanced Technologies*, 35(1). <https://doi.org/10.1002/pat.6228>
3. Mathews, G. (2024c). *PVC: Production, Properties and Uses*. CRC Press.
4. Lee, J. E., Lee, D., Lee, J., & Park, Y. (2024). Current methods for plastic waste recycling: Challenges and opportunities. *Chemosphere*, 370, 143978. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.143978>
5. Elgharbawy, A. (2022). Poly Vinyl Chloride Additives and Applications-A Review. *Journal of Risk Analysis and Crisis Response*, 12(3). <https://doi.org/10.54560/jracr.v12i3.335>
6. Zhang, H., & Zhang, J. (2022). Rheological behaviors of plasticized polyvinyl chloride thermally conductive composites with oriented flaky fillers: A case study on graphite and mica. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(21). <https://doi.org/10.1002/app.52186>
7. Xia, X., Sun, M., Zhou, M., Chang, Z., & Li, L. (2020). Polyvinyl chloride microplastics induce growth inhibition and oxidative stress in *Cyprinus carpio* var. larvae. *The Science of the Total Environment*, 716, 136479. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136479>
8. Deng, X., Zhang, C., Chen, Y., Yan, Y., Liu, Y., & Chen, X. (2018). Crush behaviors of polyvinyl chloride cellular structures with liquid filler. *Composite Structures*, 189, 428–434. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.01.103>

INFLUENCE OF CALCIUM CARBONATE ON THE PROCESS OF MULTIPLE RECYCLING OF PVC COMPOSITES

Andriy SAVCHUK
Yaroslav KURYPTYA
PhD student,
Nadiya SOVA

Doctor of Technologies Science, professor
Kyiv National University of Design and Technologies

Abstract *The influence of calcium carbonate filler on the rheological and physicomachanical properties of the obtained rigid PVC compositions during the cyclic processing process was investigated. In order to determine the optimal parameters of modifying additives, a series of experiments was conducted with the variation of their concentrations and the analysis of changes in the melt flow index (MFR), tensile strength, relative elongation and impact toughness during five processing cycles. The results show that the introduction of 15-20 wt. parts of calcium carbonate increases thermal stability and ensures the preservation of mechanical properties, but exceeding this value negatively affects the impact strength and limits the reuse of the material. The results obtained are a significant contribution to the development of technologies for multiple PVC recycling in the conditions of a cyclical economy and allow improving the formulations of compounds for industrial use.*

Key words: *PVC, cyclic processing, physical modification, filler, calcium carbonate, mechanical properties, melt flow index.*

УДК: 667.6

DOI: 10.20535/iwccmm2025327354

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ФОРМУВАННЯ СТАБІЛЬНИХ ПЛА-ДИСПЕРСІЙ

Анна БІЛОУСОВА,

Аспірант

КПІ ім. Ігоря Сікорського

a.bilousova@kpi.ua

Денис БАКЛАН,

Доктор філософії, асистент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

d.baklan@kpi.ua

Олексій МИРОНЮК,

Д. т. н., зав. кафедри ХТКМ

КПІ ім. Ігоря Сікорського

o.myronyuk@kpi.ua

Анотація: Збільшення забруднення довкілля традиційними пластиками на основі нафти стало важливою причиною активного розвитку біорозкладних матеріалів, які виготовляють з відновлюваної сировини, зокрема полімолочної кислоти (ПЛА). Серед численних форм її застосування значний інтерес викликають водні дисперсії, які можуть бути використані для створення функціональних покриттів або плівок. Однак стабільність таких дисперсій та морфологія частинок значною мірою залежать від технологічних параметрів процесу їх одержання. У цій роботі представлено результати дослідження впливу технологічних параметрів на отримання ПЛА-дисперсій. Було розроблено методiku отримання стабільної дисперсії шляхом диспергування розчину ПЛА у дихлорметані в присутності змочувача SDS за низькошвидкісного перемішування, поступового нагрівання та подальшої стабілізації системи згущувачем. Установлено, що дихлорметан забезпечує рівномірне випаровування та дозволяє уникнути передчасної коагуляції частинок, на відміну від етилацетату, який продемонстрував недостатню ефективність у цьому процесі. Також було встановлено, що ультразвукова обробка в застосованих умовах не забезпечує зменшення розміру частинок. Отримані результати дозволили визначити оптимальні умови формування ПЛА-дисперсій з частинками мікронного розміру.

Ключові слова: ПЛА, дисперсія, мікрочастинки, дихлорметан, ультразвукова обробка.

Збільшення забруднення довкілля традиційними пластиками на основі нафти стало важливою причиною активного розвитку біорозкладних матеріалів, які виготовляють з відновлюваної сировини [1]. Серед біополімерів полімолочна кислота (ПЛА) посідає одне з провідних місць завдяки поєднанню

таких характеристик, як біорозкладність, термопластичність, біосумісність, доступність сировини та біовідновлюваність. Згідно з прогнозами, у період з 2024 по 2029 рік ринок біополімерів демонструватиме стійке зростання із середньорічним темпом близько 18 %, причому найбільша частка припадатиме саме на ПЛА [2]. Це зростання відкриває нові можливості для застосування ПЛА в різних галузях, зокрема в виробництві екологічно безпечних покриттів на водній основі.

Зазвичай технології отримання дисперсій включають розчинення ПЛА в органічному розчиннику, диспергування його у водному середовищі, а потім випаровування розчинника, що призводить до утворення частинок ПЛА у воді. Однак стабільність таких дисперсій і розміри сформованих частинок багато в чому залежать від умов їхнього отримання - зокрема, від вибору розчинника, температури, складу водної фази та режиму перемішування [3]. З огляду на це, в роботі проведено дослідження впливу технологічних параметрів на формування ПЛА-дисперсій, для оптимізації умов отримання стабільної системи.

З цієї метою було розроблено експериментальну методику отримання ПЛА-дисперсій. На початковому етапі, за температури 25 °C здійснювали розчинення 0,17 г натрій додецилсульфату (SDS) у 42,86 мл дистильованої води з використанням верхньопривідної мішалки за швидкості обертання не вище 40 об/хв. Підтримання низької швидкості перемішування було критично важливим для запобігання інтенсивному піноутворенню, яке ускладнювало рівномірний розподіл компонентів. Після повного розчинення ПАВ (SDS), в суміш поступово вводили 40 мл 15% розчину полілактиду (PLA 4060d, Natureworks) в дихлорметані. Вибір дихлорметану як розчинника обумовлений його оптимальною швидкістю випаровування. Процес перемішування тривав протягом 2-3 годин з поступовим підвищенням температури водної бані від 25 до 60 °C кожні 15 хвилин на 5-10 °C, після чого систему витримували при 60 °C протягом 10 хвилин. Після цього було додано загущувач (Carbopol Ultrez 21) у вигляді концентрованого водного розчину до 0,65 мас. % для стабілізації

частинок, після чого повторно перемішували на низьких обертах та проводили вакуумування для видалення залишкового дихлорметану. У результаті було отримано дисперсію ПЛА з частинками мікронного розміру (Рис. 1) з мінімальною коагуляцією.

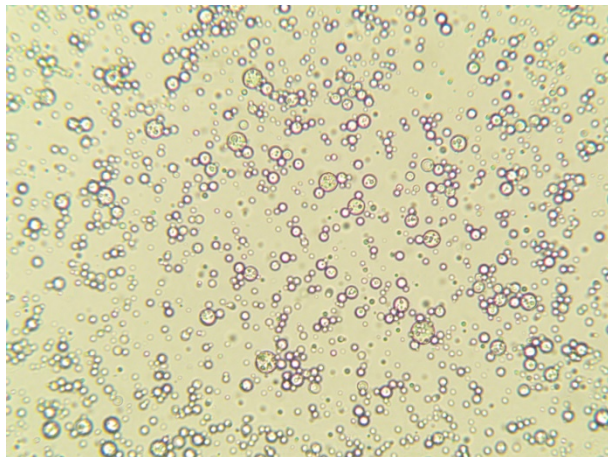


Рис. 1. Фото оптичної мікроскопії частинок ПЛА отриманих з використанням дихлорметану та вакуумуванням (збільшення 10х)

У рамках роботи було випробувано додаткові методики отримання дисперсій ПЛА, проте окремі з них виявилися малорезультативними в заданих умовах. При використанні розчину ПЛА в етилацетаті спостерігалася низька сумісність полімеру з розчинником, що призводило до помутніння розчину. У результаті диспергування коагуляція частинок відбувалася вже в перші 20-30 хвилин перемішування, що перешкоджало формуванню стійкої дисперсії (Рис. 2. а). У інших роботах [4] для усунення цього ефекту застосовували ротаційний випаровувач. Під час дослідження при використанні верхньопривідної мішалки і вакуумної камери досягти аналогічних умов не вдалося, що обмежило ефективність цього методу.

Для зниження розміру частинок дисперсної фази було також випробувано ультразвукову обробку з використанням установки УЗДН-2Т. Однак, на відміну від описаних у літературі [5, 6] результатів, в експериментальних умовах даної роботи його застосування не призвело до зменшення розміру частинок (Рис. 2. б). Можливою причиною є недостатня потужність установки або невідповідність параметрів обробки (потужність, тривалість, режим) системи.

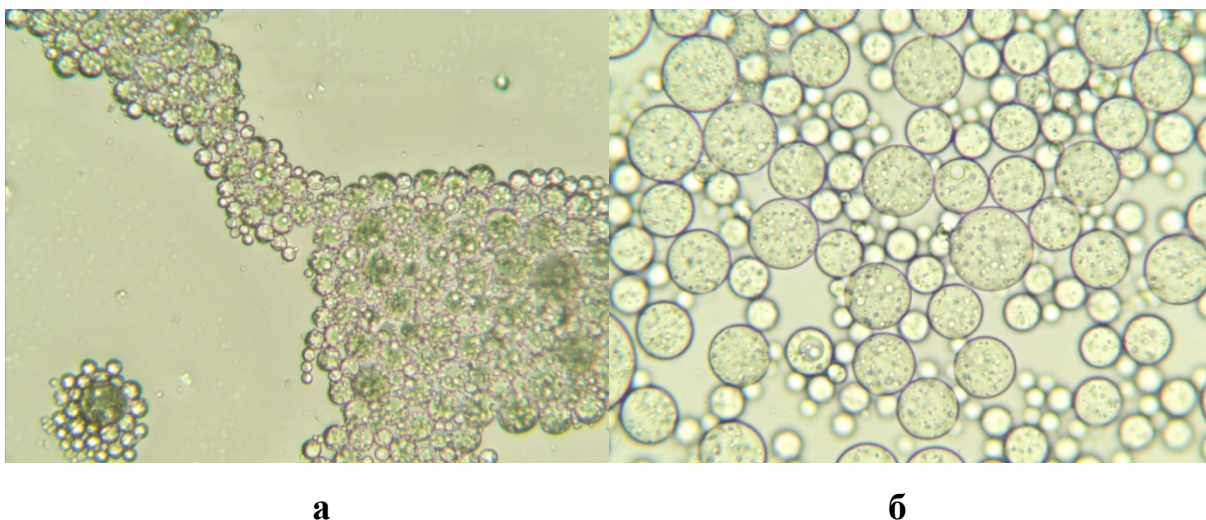


Рис. 2. Фото оптичної мікроскопії отриманих дисперсій (збільшення 10х): а – з використанням етилацетату як розчинника; б – з використанням установки УЗДН-2Т.

ВИСНОВКИ

Проведені спроби модифікації методики показали, що вибір розчинника і способу видалення летючої фази має критичний вплив на стабільність одержуваної дисперсії ПЛА. Застосування етилацетату супроводжувалося швидкою коагуляцією частинок через нерівномірне випаровування. Використання вакуумної камери та мішалки виявилось недостатнім для підтримання необхідних умов. Також показано, що ультразвукова обробка із застосуванням установки УЗДМ-1000 не забезпечила очікуваного зменшення розмірів частинок. На підставі проведених порівнянь було обрано методику із застосуванням розчину ПЛА в дихлорметані, що забезпечує більш рівномірне та швидке випаровування і дає змогу формувати стабільні дисперсії за контрольованого температурного режиму. Вакуумування використовується лише як фінальний етап для повного видалення дихлорметану. Цю схему було взято за основу і використано в подальших дослідженнях як таку, що найбільш відтворюється і технологічно реалізується.

ФІНАНСУВАННЯ

Дослідження виконані в рамках науково-технічної роботи, що фінансуються за рахунок зовнішнього інструменту допомоги Європейського Союзу для виконання зобов'язань України у Рамковій програмі Європейського Союзу з наукових досліджень та

інновацій “Горизонт 2020” «Створення нової технології виробництва біосировних покриттів з використанням іонних рідин» (Договір №РН/53-2024).

Список літератури:

1. Rajeshkumar, G., Seshadri, S. A., Devnani, G., Sanjay, Siengchin, S., Maran, J. P., Al-Dhabi, N. A., Karuppiyah, P., Mariadhas, V. A., Sivarajasekar, N., & Anuf, A. R. (2021). Environment friendly, renewable and sustainable poly lactic acid (PLA) based natural fiber reinforced composites – A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 310, 127483. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127483>
2. Lovelace, A. (2025, January 12). Global bio-based polymer production capacity to grow 18% annually through 2029; total capacity expected to reach 5.7 million tonnes with PLA leading growth: Renewable Carbon Initiative. Industry Intelligence Inc. <https://www.industryintel.com/news/global-bio-based-polymer-production-capacity-to-grow-18-annually-through-2029-total-capacity-expected-to-reach-5-7-million-tonnes-with-pla-leading-growth-renewable-carbon-initiative-167362071552>
3. Belletti, G., Buoso, S., Ricci, L., Guillem-Ortiz, A., Aragón-Gutiérrez, A., Bortolini, O., & Bertoldo, M. (2021). Preparations of Poly(lactic acid) Dispersions in Water for Coating Applications. *Polymers*, 13(16), 2767. <https://doi.org/10.3390/polym13162767>
4. Calosi, M., D'Iorio, A., Buratti, E., Cortesi, R., Franco, S., Angelini, R., & Bertoldo, M. (2024). Preparation of high-solid PLA waterborne dispersions with PEG-PLA-PEG block copolymer as surfactant and their use as hydrophobic coating on paper. *Progress in Organic Coatings*, 193, 108541. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108541>
5. Buoso, S., Belletti, G., Ragno, D., Castelvetro, V., & Bertoldo, M. (2022). Rheological Response of Polylactic Acid Dispersions in Water with Xanthan Gum. *ACS Omega*, 7(15), 12536–12548. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05382>
6. Belletti, G., Ronconi, G., Mazzanti, V., Buratti, E., Marchi, L., Sotgiu, G., Calosi, M., Mollica, F., & Bertoldo, M. (2023). Morphology and Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol)/Poly(lactic acid) Blend Films Prepared from Aqueous Dispersions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 309(1). <https://doi.org/10.1002/mame.202300237>

References:

1. Rajeshkumar, G., Seshadri, S. A., Devnani, G., Sanjay, Siengchin, S., Maran, J. P., Al-Dhabi, N. A., Karuppiyah, P., Mariadhas, V. A., Sivarajasekar, N., & Anuf, A. R. (2021). Environment friendly, renewable and sustainable poly lactic acid (PLA) based natural fiber reinforced composites – A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 310, 127483. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127483>
2. Lovelace, A. (2025, January 12). Global bio-based polymer production capacity to grow 18% annually through 2029; total capacity expected to reach 5.7 million tonnes with PLA leading growth: Renewable Carbon Initiative. Industry Intelligence Inc. <https://www.industryintel.com/news/global-bio-based-polymer-production-capacity-to-grow-18-annually-through-2029-total-capacity-expected-to-reach-5-7-million-tonnes-with-pla-leading-growth-renewable-carbon-initiative-167362071552>
3. Belletti, G., Buoso, S., Ricci, L., Guillem-Ortiz, A., Aragón-Gutiérrez, A., Bortolini, O., & Bertoldo, M. (2021). Preparations of Poly(lactic acid) Dispersions in Water for Coating Applications. *Polymers*, 13(16), 2767. <https://doi.org/10.3390/polym13162767>
4. Calosi, M., D'Iorio, A., Buratti, E., Cortesi, R., Franco, S., Angelini, R., & Bertoldo, M. (2024). Preparation of high-solid PLA waterborne dispersions with PEG-PLA-PEG block copolymer as surfactant and their use as hydrophobic coating on paper. *Progress in Organic Coatings*, 193, 108541. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108541>

5. Buoso, S., Belletti, G., Ragno, D., Castelvetro, V., & Bertoldo, M. (2022). Rheological Response of Polylactic Acid Dispersions in Water with Xanthan Gum. *ACS Omega*, 7(15), 12536–12548. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05382>
6. Belletti, G., Ronconi, G., Mazzanti, V., Buratti, E., Marchi, L., Sotgiu, G., Calosi, M., Mollica, F., & Bertoldo, M. (2023). Morphology and Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol)/Poly(lactic acid) Blend Films Prepared from Aqueous Dispersions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 309(1). <https://doi.org/10.1002/mame.202300237>

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE FORMATION OF STABLE PLASMA DISPERSIONS

Anna BILOUSOVA

PhD student,

Denys BAKLAN

PhD, assistant ,

Oleksiy MYRONYUK

Doctor of Technical Sciences, Head of Department

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Abstract: *Increasing environmental pollution by traditional oil-based plastics has become an important reason for the active development of biodegradable materials made from renewable raw materials, in particular polylactic acid (PLA). Among its numerous applications, aqueous dispersions are of great interest, as they can be used to create functional coatings or films. However, the stability of such dispersions and the morphology of the particles largely depend on the technological parameters of the process of their preparation. This paper presents the results of a study of the influence of technological parameters on the preparation of PLA dispersions. A methodology was developed for obtaining a stable dispersion by dispersing a solution of PLA in dichloromethane in the presence of SDS wetting agent under low-speed stirring, gradual heating, and subsequent stabilization of the system with a thickener. It was found that dichloromethane ensures uniform evaporation and avoids premature coagulation of the particles, unlike ethyl acetate, which demonstrated insufficient efficiency in this process. It was also found that sonication under the applied conditions does not reduce the particle size. The obtained results allowed us to determine the optimal conditions for the formation of PLA dispersions with micron-sized particles.*

Key words: *PLA, dispersion, microparticles, dichloromethane, sonication.*

УДК: 678.5

DOI: 10.20535/iwscmm2025326847

ОЦІНКА УФ-СТІЙКОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ПЛА З ВИКОРИСТАННЯМ НАТУРАЛЬНИХ ПЛАСТИФІКАТОРІВ

Ангеліна ЛЕБЕДЕНКО,

Студент

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

lebedenko.angelina@lil.kpi.ua

Дарина НАЙДОВА,

Студент

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

naidova.darina@lil.kpi.ua

Анна БІЛОУСОВА,

Аспірант

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

naidova.darina@lil.kpi.ua

Анотація У роботі досліджено вплив біорозкладних пластифікаторів — натурального та соєвого восків — на стабільність полілактидної (PLA) плівки під дією ультрафіолетового випромінювання. Об'єктом дослідження є біополімерні плівки на основі PLA, предметом — модифікація їх властивостей за допомогою натуральних пластифікаторів. Метою є оцінка ефективності таких добавок з позицій покращення експлуатаційних характеристик без втрати екологічної переваги матеріалу. Встановлено, що обидва типи восків покращують гідрофобність плівки після УФ-старіння порівняно з чистим PLA та зразками, модифікованими PEG. Найменше зниження кута змочування спостерігалось для зразків із натуральним воском. Висновки свідчать про доцільність використання біопластифікаторів для підвищення УФ-стабільності PLA-плівок без зниження їх біорозкладності, що відкриває перспективи їхнього застосування у сфері екологічної упаковки.

Ключові слова: ПЛА, пластифікатори, соєвий віск, натуральний віск, УФ-випромінювання, біополімери

Полілактид (PLA) — це перспективний біорозкладний полімер, який отримують із відновлюваних джерел, зокрема кукурудзяного крохмалю або цукрової тростини. Завдяки своїй здатності до біорозкладання він вважається більш екологічно стійким, ніж традиційні пластики, виготовлені на основі нафти. Після використання, PLA за відповідних промислових умов компостування розкладається на вуглекислий газ, воду та біомасу, що сприяє

зменшенню кількості пластикових відходів і зниженню рівня забруднення довкілля [1, 2].

Попри свої екологічні переваги, PLA має певні експлуатаційні обмеження — зокрема, він є крихким матеріалом, що ускладнює його застосування в деяких сферах. Проте ці властивості можна коригувати: додавання пластифікаторів дозволяє суттєво підвищити гнучкість і міцність полімеру. Це пояснюється тим, що пластифікатори зменшують міжмолекулярні взаємодії в структурі PLA, забезпечуючи більшу рухливість полімерних ланцюгів і, як наслідок, покращену пластичність матеріалу [3].

З огляду на екологічну спрямованість PLA, важливою задачею сучасних досліджень є пошук пластифікаторів, які б не тільки покращували механічні властивості полімеру, але й відповідали принципам сталого розвитку. У цьому контексті особливу увагу привертають біопластифікатори — добавки на основі природних або біорозкладних речовин, які можуть забезпечити сумісність з PLA без шкоди для його екологічної переваги. Вивчення їхньої ефективності, а також впливу на стабільність та здатність до розкладання полімерної плівки, зокрема під дією ультрафіолетового випромінювання, є актуальним напрямом досліджень.

Ультрафіолетове випромінювання здатне викликати фотостаріння полімерів, що призводить до зменшення їхнього терміну експлуатації, а також до змін у механічних, оптичних і бар'єрних властивостях матеріалу [4, 5]. Це особливо актуально для плівок на основі PLA, які використовуються в харчовій упаковці, адже для них важливо не лише зберегти екологічні переваги, а й забезпечити належний рівень міцності для ефективного захисту продуктів. Водночас надмірна стійкість до УФ-випромінювання також є небажаною, оскільки вона може сповільнити процес природного розкладання, що суперечить принципам екологічності матеріалу [4].

У дослідженні були використані два типи біорозкладних пластифікаторів — натуральний віск та соєвий віск, які демонструють хорошу сумісність із PLA. Вибір між ними залежить від бажаних властивостей кінцевого матеріалу.

Натуральний віск, завдяки своїй вищій температурі плавлення, забезпечує підвищену жорсткість і міцність, що робить його придатним для використання в умовах змінних температур. Натомість соєвий віск характеризується нижчою температурою плавлення, завдяки чому надає плівкам більшої гнучкості та еластичності [3]. Для оцінки ефективності цих біопластифікаторів усі зразки порівнювали з еталонними, отриманими з використанням поліетиленгліколю (PEG) — поширеного пластифікатора, який забезпечує передбачувану поведінку плівок у стандартних умовах.

В ході дослідження було використано розчин PLA 15% з додаванням до нього розчинів натурального та соєвого восків в різних розчинниках, таких як дихлорметан та етилацетат. Плівки виготовлені на основі етилацетату мали меншу швидкість застигання, а також значно більшу адгезію. Далі в дослідженні етилацетат, як розчинник, не використовувався. На відміну від етилацетату, дихлорметан показав кращі властивості при висиханні плівки та меншу адгезію. Для виготовлення зразків плівок було використано аплікатор та предметне скло, товщина вологої плівки складала 200 нм.

До складу зразків (Рис. 1) було додано целюлозу марки TECHNOCEL 500, як наповнювач. В якості пластифікаторів використовували натуральний віск (3% відносно полімеру), соєвий віск (3% відносно полімеру), та PEG (3% відносно полімеру).

Готові зразки були випробувані на стійкість до ультрафіолетового випромінювання за допомогою УФ-лампи потужністю 250 Вт, з інтенсивністю випромінювання на 340 нм (UVA 340) 0,7 Вт/м². Зразки були розміщені на підкладці для поліпшення відведення тепла, а відстань між УФ-лампю та поверхнею зразка складала 50 см. Для оцінки впливу ультрафіолетового випромінювання було застосовано метод сидячої краплі. Після різних періодів експозиції ультрафіолету, на зразок наносили по п'ять крапель води, після чого обчислювали середнє значення кута змочування. Статичний кут змочування вимірювали, використовуючи цифрову камеру UCMOS 1300 (Sigeta) та програму TourView. Для порівняння з літературними даними, отримані

результати були переведені в еквівалент часу, де 1 рік впливу ультрафіолету

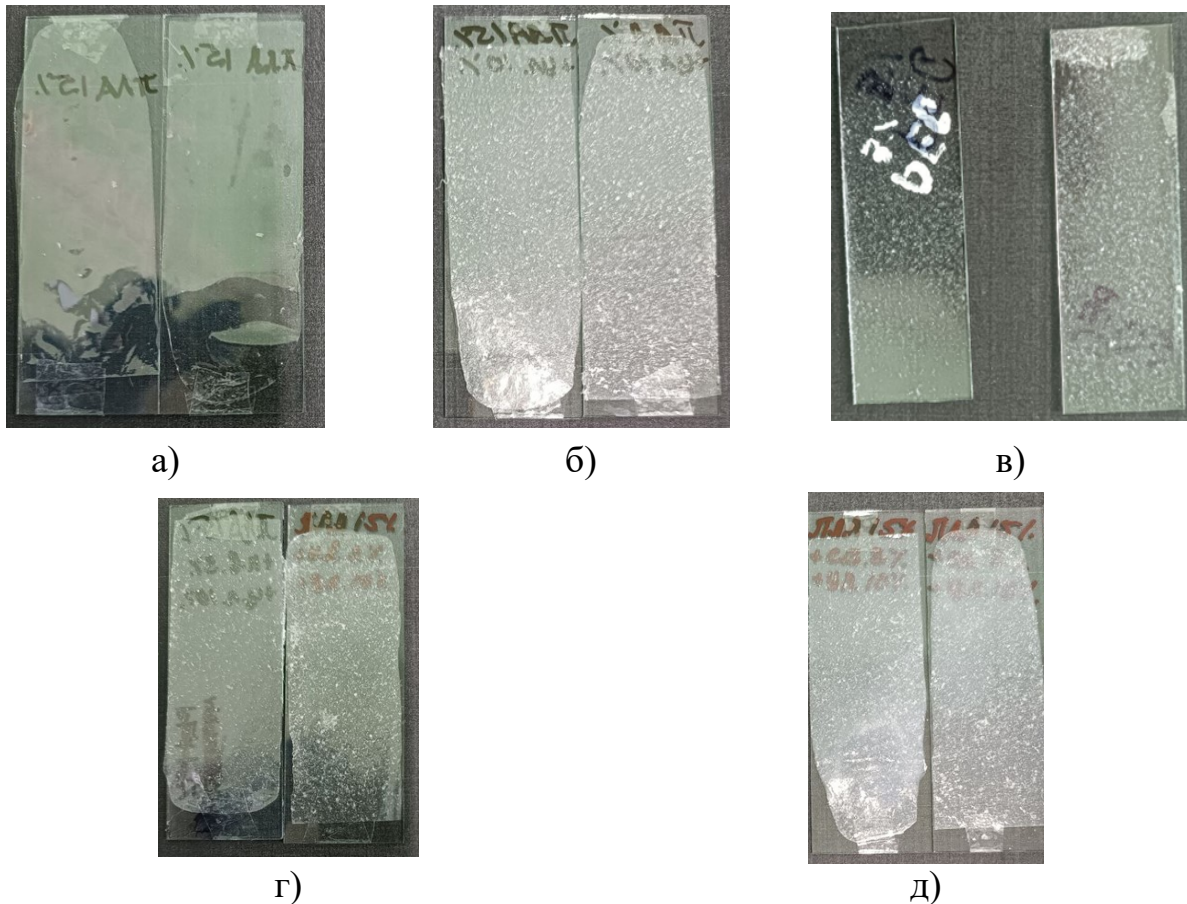


Рис. 1. Зразки плівок на основі 15% розчину ПЛА з різними добавками: а) чистий зразок ПЛА; б) ПЛА + 10% целюлози; в) ПЛА + 10% целюлози + 3% ПЕГ; г) ПЛА + 10% целюлози + 3% натурального воску; д) ПЛА + 10% целюлози + 3% соєвого воску

відповідає 140 годинам опромінення. Результати випробувань наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Результати вимірювання кутів змочування після УФ-опромінення

Час, хв	Час, дні	ПЛА 15% чистий	ПЛА + Цл 10%	ПЛА + Цл 10% + НВ 3%	ПЛА + Цл 10% + СВ 3%	ПЛА + Цл 10% + ПЕГ 3%
0	0	73	74	73	74	74
5	13	73	73	73	74	74
10	26	73	73	72	74	74
15	39	71	71	69	73	71
20	52	71	70	68	71	69
25	65	70	68	67	70	68
30	78	69	67	66	70	67
40	104	68	65	66	66	65
50	130	67	64	64	66	64
90	235	51	58	65	64	57

120	313	47	51	61	58	53
-----	-----	----	----	----	----	----

На основі отриманих даних було побудовано графік залежності кута змочування від тривалості УФ-опромінення (Рис. 1).

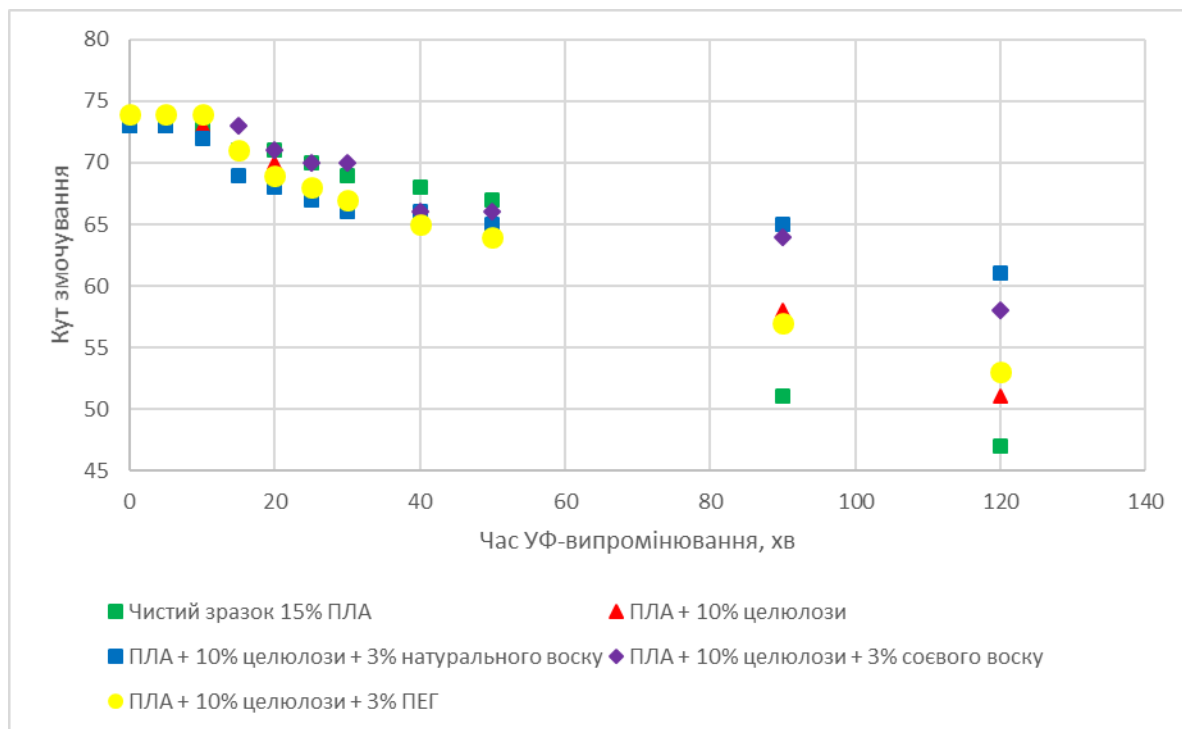


Рис. 2. Залежність кута змочування від тривалості УФ-опромінення

Під час проведених випробувань на вплив ультрафіолетового випромінювання (УФ) всі зразки на основі PLA продемонстрували зниження кута контакту з водою, хоча розклад матеріалу відрізнявся в залежності від пластифікатора. Найбільше зниження кута змочування зафіксовано для чистого ПЛА. Додавання 10% целюлози дещо покращило стабільність матеріалу (51°), а введення 3% поліетиленгліколю (ПЕГ) дозволило знизити розклад зразків ще більше — до 53°. Зразки з додаванням натурального та соєвого восків продемонстрували найменше зменшення гідрофобності: 61° і 58° відповідно.

Усі зразки проявили ознаки деструкції, зокрема лущення поверхні при механічному контакті, вже після 40 хвилин УФ-опромінення, що відповідає приблизно 104 дням природного старіння. Отримані результати узгоджуються з даними, наведеними в літературі [6].

ВИСНОВКИ

У результаті проведеного дослідження було досягнуто поставлену мету — оцінено вплив біорозкладних пластифікаторів натурального та соєвого восків на стабільність плівок на основі полілактиду (PLA) під дією ультрафіолетового випромінювання. Результати вимірювання кута змочування свідчать, що композиції з додаванням восків демонструють вищу УФ-стійкість порівняно як із чистим ПЛА, так і зі зразками, що містять поліетиленгліколь (ПЕГ). Після 120 хв опромінення зразки з натуральним і соєвим воском зберігали вищі значення кута змочування — 61° і 58° відповідно, тоді як зразок із ПЕГ мав 53° , а контрольний — лише 47° . Таким чином, використання біопластифікаторів на основі восків підвищує довговічність полімерних матеріалів без втрати їх екологічності.

Список літератури:

1. Jacobson, J., Keif, M., Rong, X., Singh, J., & Vorst, K. (n.d.). Flexography printing performance of PLA film. *Industrial Technology and Packaging*. https://digitalcommons.calpoly.edu/it_fac/37
2. Malek, N. S. A., Faizuwan, M., Khusaimi, Z., Bonnia, N. N., Rusop, M., & Asli, N. A. (2021). Preparation and Characterization of Biodegradable Polylactic Acid (PLA) film for food packaging application: a review. *Journal of Physics Conference Series*, 1892(1), 012037. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1892/1/012037>
3. Chen, C., Wang, L., Es-Haghi, S. S., Tajvidi, M., Wang, J., & Gardner, D. J. (2024). Biodegradable and recyclable bio-based laminated films of poly (lactic acid) and cellulose nanocrystals for food barrier packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 42, 101244. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2024.101244>
4. Podzorova, M. V., Tertyshnaya, Y. V., Pantyukhov, P. V., Popov, A. A., & Nikolaeva, S. G. (2017). Influence of ultraviolet on polylactide degradation. *AIP Conference Proceedings*. <https://doi.org/10.1063/1.5013854>
5. Ludwiczak, J., Dmitruk, A., Skwarski, M., Kaczyński, P., & Makuła, P. (2023). UV resistance and biodegradation of PLA-based polymeric blends doped with PBS, PBAT, TPS. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 28(4), 366–382. <https://doi.org/10.1080/1023666x.2023.2218696>
6. Hamdan, M. N., Naim, A. M. M., Rozi, N. S. M., Sajab, M. S., & Kaco, H. (2024). Intensify Biodegradation Process of Polylactic Acid (PLA) Waste Generated from 3D Printing Activities. *Materials Science Forum*, 1114, 137–144. <https://doi.org/10.4028/p-m2eeip>

Список літератури:

1. Jacobson, J., Keif, M., Rong, X., Singh, J., & Vorst, K. (n.d.). Flexography printing performance of PLA film. *Industrial Technology and Packaging*. https://digitalcommons.calpoly.edu/it_fac/37
2. Malek, N. S. A., Faizuwan, M., Khusaimi, Z., Bonnia, N. N., Rusop, M., & Asli, N. A. (2021). Preparation and Characterization of Biodegradable Polylactic Acid (PLA) film for

- food packaging application: a review. *Journal of Physics Conference Series*, 1892(1), 012037. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1892/1/012037>
3. Chen, C., Wang, L., Es-Haghi, S. S., Tajvidi, M., Wang, J., & Gardner, D. J. (2024). Biodegradable and recyclable bio-based laminated films of poly (lactic acid) and cellulose nanocrystals for food barrier packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 42, 101244. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2024.101244>
 4. Podzorova, M. V., Tertyshnaya, Y. V., Pantyukhov, P. V., Popov, A. A., & Nikolaeva, S. G. (2017). Influence of ultraviolet on polylactide degradation. *AIP Conference Proceedings*. <https://doi.org/10.1063/1.5013854>
 5. Ludwiczak, J., Dmitruk, A., Skwarski, M., Kaczyński, P., & Makuła, P. (2023). UV resistance and biodegradation of PLA-based polymeric blends doped with PBS, PBAT, TPS. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 28(4), 366–382. <https://doi.org/10.1080/1023666x.2023.2218696>
 6. Hamdan, M. N., Naim, A. M. M., Rozi, N. S. M., Sajab, M. S., & Kaco, H. (2024). Intensify Biodegradation Process of Polylactic Acid (PLA) Waste Generated from 3D Printing Activities. *Materials Science Forum*, 1114, 137–144. <https://doi.org/10.4028/p-m2eeip>

EVALUATION OF THE UV RESISTANCE OF PLA-BASED FILMS USING NATURAL PLASTICIZERS

Angelina LEBEDENKO

Student,

Daryna NAIDOVA

Student,

Anna BILOUSOVA

PhD student

Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

Abstract The paper investigates the effect of biodegradable plasticizers - natural and soybean waxes - on the stability of polylactide (PLA) films under the influence of ultraviolet radiation. The object of the study is biopolymer films based on PLA, and the subject is the modification of their properties using natural plasticizers. The aim is to evaluate the effectiveness of such additives in terms of improving performance characteristics without losing the environmental benefits of the material. It was found that both types of waxes improve the hydrophobicity of the film after UV aging compared to pure PLA and samples modified with PEG. The smallest decrease in the contact angle was observed for samples with natural wax. The conclusions indicate the feasibility of using bioplastifiers to increase the UV stability of PLA films without reducing their biodegradability, which opens up the prospects for their use in the field of eco-friendly packaging.

Key words: PLA, plasticizers, soy wax, natural wax, UV radiation, biopolymers

УДК: 66.095:547.963

DOI: 10.20535/iwscmm2025326793

ОЛІГОЕТЕРГУАНІДИНІЄВІ КОМПЛЕКСИ ЗІ СРІБЛОМ НА ОСНОВІ АЛКІЛЗАМІСНИХ ОЛІГОМЕРІВ

Марина ВОРТМАН,

К.хім.наук,ст.наук.співр.,

ІХВС НАН України

ymar1962@i.ua

Жанна КОПТЄВА,

К.біол.наук,ст.наук.співр.,

ІМВ НАН України

zhanna.kopteva38@gmail.com

Ганнв КОПТЄВА,

Пров.інж.,

ІМВ НАН України

Валентина ЛЕМЕШКО,

Мол.наук.співр.,

ІХВС НАН України

vlem1308@gmail.com

Валерій ШЕВЧЕНКО,

Чл.-кор. НАН України.

Д.хім.наук, проф.,

ІХВС НАН України

valpshevchenko@gmail.com

Анотація. Синтезовані олігоетергуанідинієві комплекси зі сріблом на основі ароматичного гуанідинієвого олігомеру та алкілзамісних олігомерів реакцією гуанідивмісного олігомеру з нітратом срібла за мольного співвідношення компонентів 1:1 в диметилформіді за кімнатної температури. Комплекси гуанідинвмісного ароматичного, аліфатичного олігомерів та аліфатичних алкілзамісних гуанідинієвмісних олігомерів з нітратом срібла проявляли антимікробну дію щодо ґрунтових гетеротрофних бактерій-деструкторів захисних покриттів. Діаметр зон затримки росту бактерій становив 11-29мм. Комплекси аліфатичних алкілзамісних гуанідинієвмісних олігомерів проявляли більшу антимікробну активність проти досліджених бактерій ніж гуанідинвмісний ароматичний олігомер. Виявлено, що антимікробна активність олігоетергуанідинієвих композицій залежить від довжини алкільного радикалу. Найбільші зони пригнічення росту бактерій спостерігались під дією комплексу гуанідинієвих олігомерів з Alk- C_7H_{15} Alk - $C_{10}H_{15}$ з сріблом.

Ключові слова: синтез, олігоетергуанідинієві комплекси, ароматичні гуанідинієвмісні олігомери, аліфатичні алкілзамісні гуанідинієвмісні олігомери,

Гуанідини та їх похідні становлять інтерес як ліганди в координаційній хімії завдяки наявності CN_3 -фрагменту і є хорошими донорами електронів завдяки локалізації 6 π -електронів у Y-подібній частині фрагмента CN_3 , який називається Y-ароматичністю або резонансною стабілізацією і є основною причиною високої основності гуанідинів [1-3]. Завдяки описаному вони є універсальними та ефективними лігандами для комплексів з перехідними металами, такими як Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Hg та Ag. [2-5]. Серед полімерних похідних гуанідину найбільш поширений полігексаметиленгуанідингідрохлорид, який має хороші антибактеріальні властивості та відноситься до 4 класу небезпеки. Раніше нами були синтезовані алкілзамісні гуанідинвмісні олігомери та досліджена їх антибактеріальна дія. З метою посилення антимікробних властивостей було синтезовано олігоетергуанідинієві комплекси зі сріблом на основі алкілзамісних олігомерів.

Олігоетергуанідинієві комплекси зі сріблом на основі ароматичного гуанідинієвого олігомеру та алкілзамісних олігомерів отримані реакцією гуанідивмісного олігомеру з нітратом срібла за мольного співвідношення компонентів 1:1 в диметилформіді за кімнатної температури. Отриманий комплекс переосаджували в діетиловий етер та висушували у вакуумі до постійної маси. Синтез ароматичного та аліфатичного гуанідинвмісного олігомеру ґрунтувався на введенні гуанідинієвих фрагментів як кінцевих груп олігоефірного алкілароматичного ланцюга. З цією метою здійснювали реакцію гуанідину з діановим епоксидним олігомером – дигліцидиловим ефіром дифенілолпропану або дигліцидиловимктером діетиленгліколю. Ця реакція характеризується легкістю розкриття оксиранового кільця таким сильним нуклеофілом, як гуанідин. В результаті реакції утворюється фрагмент з аліфатичної C-N зв'язком, в якій зберігається висока основність атома азоту. Особливістю даного синтезу є попередній переклад гуанідину з сольової форми в основну в розчині етанолу з видаленням хлориду натрію, що утворився.

Синтезовані олігомери є дифільними сполуками з алкілароматичною етерною або аліфатичною складовою, містять гідроксильні групи, кінцеві гуанідінієві фрагменти і є реакційно здатними.

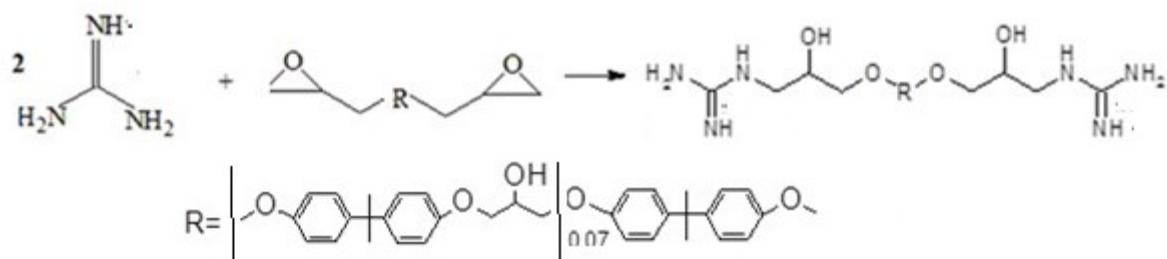
Будова олігомерів охарактеризована методами ІЧ, ^1H ЯМР та ^{13}C ЯМР спектр. В ІЧ спектрі олігомерів в області $3200\text{--}3550\text{ см}^{-1}$ присутні смуги поглинання валентних коливань ОН та NH груп. Присутність CH , CH_2 і CH_3 груп підтверджують відповідно смуги поглинання 2869 см^{-1} , 2926 см^{-1} , 2964 см^{-1} , що відповідають валентним коливанням С-Н зв'язків, смуги деформаційних коливань цих зв'язків знаходяться в області 1460 см^{-1} . Смуга поглинання валентних коливань $\text{C}=\text{N}$ гуанідинових фрагментів та деформаційні коливання NH груп знаходяться в області 1640 см^{-1} . У діапазоні $1450\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ знаходяться смуги поглинання $\text{C}=\text{H}$ зв'язків бензольного кільця. Смуги поглинання в інтервалі частот $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ відповідають С-О-С зв'язкам. У порівнянні з вихідними зникають смуги поглинання епоксидних груп області 920 см^{-1} .

У ^1H ЯМР спектрі олігомерів присутні сигнали протонів при 2,73 м.д. NH-CH_2 групи і зникають сигнали протонів оксиранового циклу. У спектрі є також сигнали протонів при 1,72 м.д. (т, 3H, CH_3), 2,73 м.д. -NH (NH-CH_2 (с)), 2,58 м.д. - CH_2 (CH_2CHOH), 3,58 м.д. -ОН (CH-OH), 3,96 м.д. -CH (CH-OH), 6,8 та 7,2 м.д. -CH ароматичного бензольного кільця, 8,4 та 8,6 м.д. -NH (NH_2 групи). У ^{13}C ЯМР спектрі олігомерів є сигнали 30,9 м.д. ($-\text{CH}_3$)), 42,2 м.д. ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{NH-CH}_2\text{CHOH})$), 68,8 м.д. ($-\text{CH}(\text{CHOH})$), 73,5 м.д. ($-\text{CH}_2(\text{O-CH}_2\text{CHOH})$), 114,9 і 127,1 м.д. (-CH ароматичного кільця та 156 м.д. ($-\text{CH-O}$) ароматичного кільця), 160 м.д. ($-\text{C}=\text{N}$).

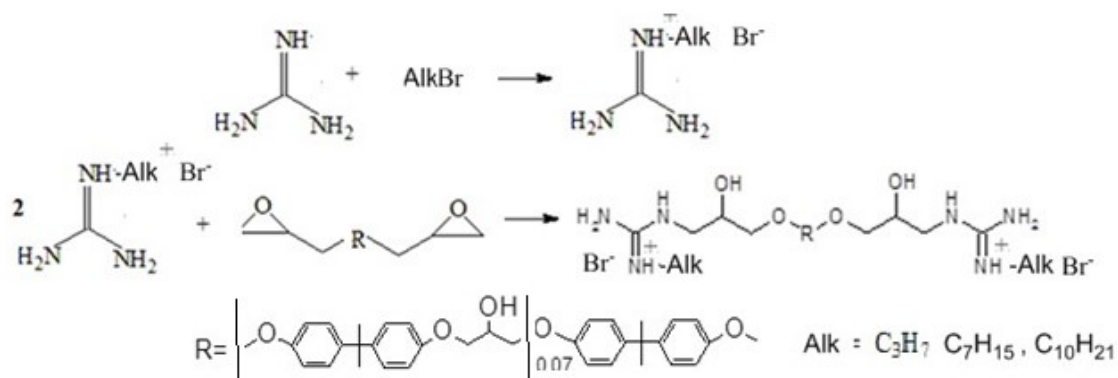
Середньочислова молекулярна маса синтезованого ароматичного олігомеру становить 516 г/моль і близька до розрахованої (556 г/моль). Це вказує на відсутність реакції зростання ланцюга у вибраних умовах проведення реакції. Значення коефіцієнта полідисперсності синтезованої речовини дорівнює 1,06 і свідчить про вузький молекулярно-масовий розподіл. За результатами диференціальної скануючої калориметрії синтезована речовина є

аморфною сполукою з температурою склування 70°C . Температура втрати маси зразка 10 % становить 185°C .

Схему синтезу гуанідинвмісних олігомерів можна представити наступним чином:



Алкілзамісні гуанідинвмісні олігомери отримували у дві стадії. На першій – отримували алкілзамісний гуанідин реакцією гуанідину та алкілброміду у мольному співвідношенні компонентів 1:1. На другій стадії проводять реакцію між ароматичною епоксидною смолою DER-331 та алкілзамісним гуанідином у мольному співвідношенні компонентів 1:2.



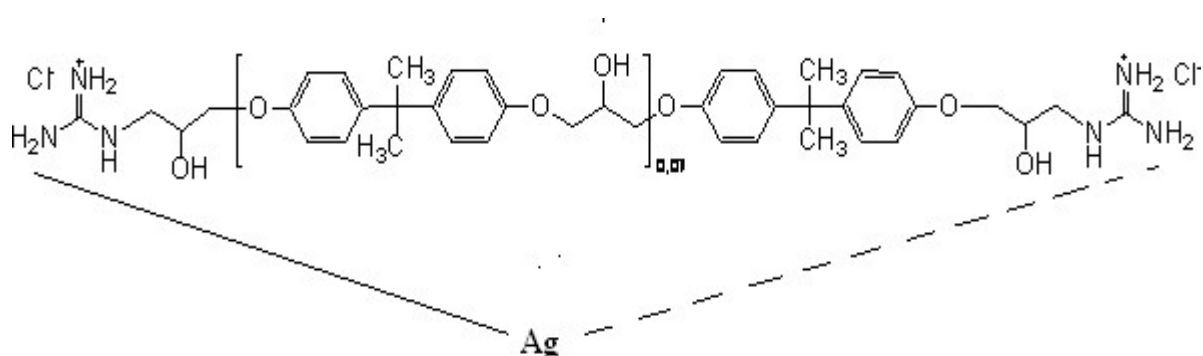
Контроль за завершенням реакції проводили методом ІЧ спектроскопії по зникненню смуг поглинання епоксидних груп 920 см^{-1} . В ІЧ-спектрі отриманого продукту в межах $3200\text{--}3550\text{ см}^{-1}$ присутні смуги поглинання валентних коливань ОН та НН груп. Присутність $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ та $-\text{CH}_3$ груп підтверджують відповідно смуги поглинання 2869 см^{-1} , 2926 см^{-1} , 2964 см^{-1} , які відповідають валентним коливанням С-Н зв'язку, смуги деформаційних коливань цих зв'язків знаходяться в межі 1460 см^{-1} . Смугою поглинання валентних коливань $\text{C}=\text{N}$ гуанідинових фрагментів спостерігається при 1640 см^{-1} та перекриває смугу деформаційних коливань НН груп. В діапазоні $1450\text{--}1650\text{ см}^{-1}$

знаходяться смуги поглинання $C=C$ зв'язків бензольного кільця. Смуги поглинання в інтервалі частот $1100-1300\text{ см}^{-1}$ вказують на коливання $C-O-C$ зв'язків етерних груп. В порівнянні з вихідними продуктами зникають смуги поглинання епоксидних груп в межах 920 см^{-1} .

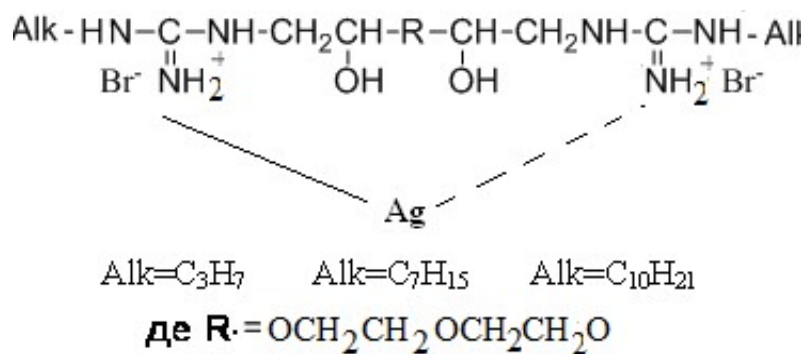
Будову отриманого олігомеру підтверджено методом ^1H ЯМР спектроскопії. В ^1H ЯМР(CDCl_3) спектрі алкілзамісного гуанідинвмісного олігомеру присутні сигнали протонів при 1,72 м.д. (т, 3H, $-\text{CH}_3$), 2,73 м.д. $-\text{NH}$ ($\text{NH}-\text{CH}_2$), 2,58 м.д. $-\text{CH}_2$ (CH_2CHOH), 3,58 м.д. $-\text{OH}$ ($\text{CH}-\text{OH}$), 3,96 м.д. $-\text{CH}$ ($\text{CH}-\text{OH}$), 6,8 м.д. и 7,2 м.д. $-\text{CH}$ бензольного кільця, 8,4 м.д. и 8,6 м.д. $-\text{NH}$ (NH_2 групи).

Алкілзамісні гуанідинвмісні олігомери являють собою в'язкі рідини світло-жовтого кольору, які розчинні у воді, етанолі, метанолі, метилетилкетоні, диметилформаміді, диметилсульфоксиді, диметилацетаміді та нерозчинні у діетиловому етері, гексані, ацетоні. Синтезовані алкілзамісні гуанідинвмісні олігомери є поліфункціональними сполуками з гідрофобною ароматичною складовою, алкільними замісниками, містять гідроксильні групи та гуанідинівсі фрагменти.

Структуру комплексу ароматичного гуанідинвмісного олігомеру зі сріблом можна представити таким чином:



Структуру комплексу алкілзамісних гуанідинвмісних олігомерів зі сріблом можна представити наступним чином:



Отримання комплексу підтверджується УФ спектром (рис.1).

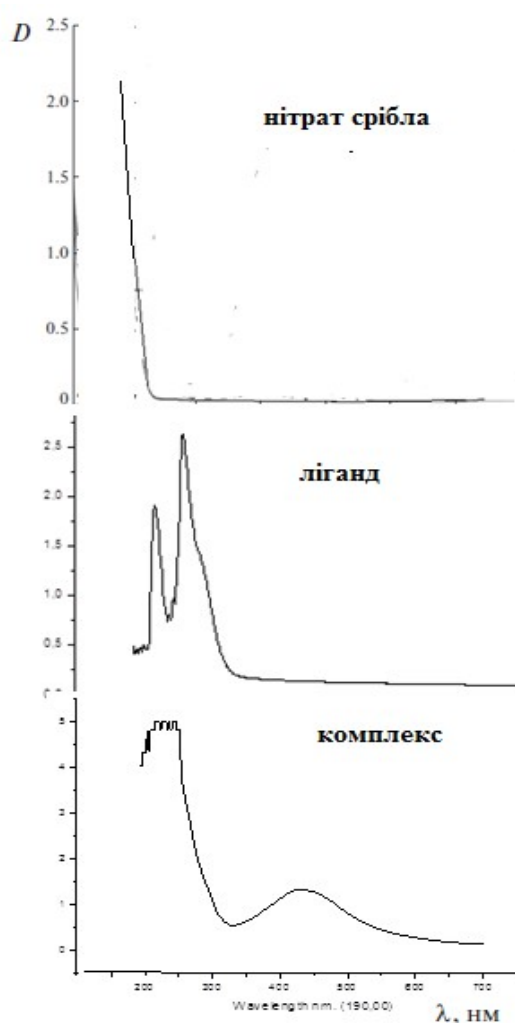


Рис.1 УФ спектр - олігоестергуанідинієвий комплекс зі сріблом на основі алкілзамісного олігомеру $\text{Alk}=\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

Як видно з рис. 1 максимум поглинання комплексу 430 нм, що відповідає смузі поглинання срібла.

Комплекси гуанідинвмісного ароматичного, аліфатичного олігомерів та аліфатичних алкілзамісних гуанідинвмісних олігомерів з нітратом срібла проявляли антимікробну дію щодо ґрунтових гетеротрофних бактерій-деструкторів захисних покриттів. Діаметр зон затримки росту бактерій становив 11-29 мм. Комплекси аліфатичних алкілзамісних гуанідинвмісних олігомерів проявляли більшу антимікробну активність проти досліджених бактерій ніж гуанідинвмісний ароматичний олігомер. Виявлено, що антимікробна активність олігоетергуанідинієвих композицій залежить від довжини алкільного радикалу. Найбільші зони пригнічення росту бактерій спостерігались під дією комплексу гуанідинієвих олігомерів з Alk- C₇H₁₅ Alk - C₁₀H₁₅ зі сріблом (табл. 1).

Таблиця 1 – Зони пригнічення росту гетеротрофних бактерій під дією комплексів гуанідинвмісних олігомерів (мм)

Штами бактерій	Ароматичний олігомер	Аліфатичний олігомер	Алкілзамісні аліфатичні олігомери		
			Alk=C ₃ H ₇	Alk=C ₇ H ₁₅	Alk=C ₁₀ H ₂₁
	Комплекси зі сріблом				
<i>P.pseudoalcaligenes</i> 109	17±0,16	20±0,21	18±0,17	15±0,12	20±0,21
<i>P.pseudoalcaligenes</i>	17±0,16	20±0,21	18±0,17	15±0,12	20±0,21
<i>R.erythropolis</i> 102	14±0,13	20±0,21	23±0,18	26±0,27	29±0,3
<i>B.subtilis</i> 138	17±0,16	15±0,14	17±0,16	14±0,12	19±0,2
<i>P.aeruginosa</i> 27	0	0	25±0,26	0	0
<i>P.mendocina</i> 29	0	0	18±0,17	0	0
<i>P. mendocina</i> 101	11±0,1	0	18±0,17	22±0,21	16±0,15
<i>St. maltophilia</i> 31	11±0,1	15±0,14	14±0,13	20±0,21	19±0,18
<i>Pseudomonas sp.</i> 100	15±0,14	0	17±0,16	24±0,25	19±0,2
<i>Pseudomonas sp.</i> T/2	16±0,5	14±0,13	16±0,15	20±0,21	20±0,21

З даних літератури відомо, що захисні покриття з додаванням сполук срібла пригнічують утворення біоплівки на їх поверхнях, що негативно впливає на ступінь деструкції захисного матеріалу [2]. Такі композиції екологічно безпечні для довкілля ніж покриття з вмістом продуктів хімічного виробництва.

ВИСНОВКИ

Таким чином комплекси алкілзамісних гуанідинвмісних олігомерів на основі аліфатичного олігоетеру з додаванням нітрату срібла проявляють високу антибактеріальну дію по відношенню до досліджених гетеротрофних бактерій-деструкторів захисних покриттів. У порівнянні з вихідними олігомерами ці композиції мають значну антимікробну дію, яка залежить від довжини алкільного радикалу. Отримані комплекси можуть бути використані як дезінфектанти для обробки приміщень, інгібітори мікробної корозії, в якості компонентів полімерних покриттів, стійких до мікробної біодеградації.

Список літератури:

1. Solomon, E. I., Heppner, D. E., Johnston, E. M., Ginsbach, J. W., Cirera, J., Qayyum, M., Kieber-Emmons, M. T., Kjaergaard, C. H., Hadt, R. G., & Tian, L. (2014). Copper Active Sites in Biology. *Chemical Reviews*, 114(7), 3659–3853. <https://doi.org/10.1021/cr400327t>.
2. Bailey, P. J., & Pace, S. (2001). The coordination chemistry of guanidines and guanidates. *Coordination Chemistry Reviews*, 214(1), 91–141. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(00\)00389-1](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(00)00389-1)
3. Edelmann F.T. (2008). Advances in the coordination chemistry of amidinate and guanidinate ligands. In: Hill A.F., Fink M.J. (eds) *Advances in organometallic chemistry*, 57. Elsevier, Oxford, P. 183–352. [https://doi.org/10.1016/S0065-3055\(08\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(08)00003-8).
4. Majid, K., Mushtaq, R., & Ahmad, S. (2008). Synthesis, Characterization and Coordinating Behaviour of Aminoalcohol Complexes with Transition Metals. *E-Journal of Chemistry*, 5(s1), 969–979. <https://doi.org/10.1155/2008/680324>.
5. Vargová, Z., Olejníková, P., Kuzderová, G., Rendošová, M., Havlíčková, J., Gyepes, R., & Vilková, M. (2023). Silver(I) complexes with amino acid and dipeptide ligands – Chemical and antimicrobial relevant comparison (mini review). *Bioorganic Chemistry*, 106907. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2023.106907>.

References:

1. Solomon, E. I., Heppner, D. E., Johnston, E. M., Ginsbach, J. W., Cirera, J., Qayyum, M., Kieber-Emmons, M. T., Kjaergaard, C. H., Hadt, R. G., & Tian, L. (2014). Copper Active Sites in Biology. *Chemical Reviews*, 114(7), 3659–3853. <https://doi.org/10.1021/cr400327t>.
2. Bailey, P. J., & Pace, S. (2001). The coordination chemistry of guanidines and guanidates. *Coordination Chemistry Reviews*, 214(1), 91–141. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(00\)00389-1](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(00)00389-1)
3. Edelmann F.T. (2008). Advances in the coordination chemistry of amidinate and guanidinate ligands. In: Hill A.F., Fink M.J. (eds) *Advances in organometallic chemistry*, 57. Elsevier, Oxford, P. 183–352. [https://doi.org/10.1016/S0065-3055\(08\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(08)00003-8).
4. Majid, K., Mushtaq, R., & Ahmad, S. (2008). Synthesis, Characterization and Coordinating Behaviour of Aminoalcohol Complexes with Transition Metals. *E-Journal of Chemistry*, 5(s1), 969–979. <https://doi.org/10.1155/2008/680324>.

5. Vargová, Z., Olejníková, P., Kuzderová, G., Rendošová, M., Havlíčková, J., Gyepes, R., & Vilková, M. (2023). Silver(I) complexes with amino acid and dipeptide ligands – Chemical and antimicrobial relevant comparison (mini review). *Bioorganic Chemistry*, 106907. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2023.106907>.

SILVER OLIGOETHERGUANIDINIUM COMPLEXES BASED ON ALKYL-SUBSTITUTED OLIGOMERS

Maryna VORTMAN

PhD (Chemical sciences),

Institute of Macromolecular Chemistry,

Zhanna KOPTEVA

Candidate of Biological Sciences,

Ganyv KOPTEVA

Lead engineer,

Institute Of Microbiology And Virusology,

Valentyn LEMESKO

Research Assistant,

Valeriy SHEVCHENKO

Doctor of Chemical Sciences, professor,

Institute of Macromolecular Chemistry

Abstract. Synthesized oligoetherguanidinium complexes with silver based on aromatic guanidinium oligomer and alkyl-substituted oligomers by the reaction of guanidinium-containing oligomer with silver nitrate at a molar ratio of components 1:1 in dimethylformamide at room temperature. Complexes of guanidinium-containing aromatic, aliphatic oligomers and aliphatic alkyl-substituted guanidinium-containing oligomers with silver nitrate exhibited antimicrobial activity against soil heterotrophic bacteria-destructors of protective coatings. The diameter of the zones of bacterial growth inhibition was 11-29 mm. Complexes of aliphatic alkyl-substituted guanidinium-containing oligomers exhibited greater antimicrobial activity against the studied bacteria than the guanidinium-containing aromatic oligomer. It was found that the antimicrobial activity of oligoetherguanidinium compositions depends on the length of the alkyl radical. The highest inhibition of bacterial growth was observed under the action of a complex of guanidinium oligomers with $\text{Alk-C}_7\text{H}_{15}$ $\text{Alk-C}_{10}\text{H}_{15}$ with silver.

Key words: synthesis, oligoetherguanidinium complexes, aromatic guanidinium-containing oligomers, aliphatic alkyl-substituted guanidinium-containing oligomers, antibacterial activity

СЕКЦІЯ 2

**КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ,
НЕМЕТАЛЕВИХ І СИЛКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ**

УДК:666.982.24

DOI: 10.20535/iwscmm2025325281

МІЦНІСТЬ КОМПОЗИТУ ЯК ФУНКЦІЯ ВЗАЄМОДІЇ ЇЇ КОМПОНЕНТІВ У ЗОНІ КОНТАКТУ

Владислав ГЛУХОВСЬКИЙ,

к.т.н., доцент

КПІ імені Ігоря Сікорського,

svscomp@ukr.net

***Анотація** Бетон, який представляє собою композиційний 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 є незворотне зростання технологічних тріщин до тріщин руйнування або магістральних. У зв'язку з чим, вирішення проблеми підвищення міцності бетонів з урахуванням несприятливого впливу навколишнього середовища є виправданим та практично необхідним. [1]. Дисперсне армування зменшує розмір об'ємних деформацій бетону в початковий період твердіння, причому його вплив тим більше, чим вище концентрація волокна в цементній матриці.*

Предметом дослідження є вивчення залежності експлуатаційних властивостей композицій на основі неорганічних в'язучих та мінеральних волокон від процесів хімічної взаємодії у зоні контакту між новоутвореннями твердіючого неорганічного в'язучого та армуючим компонентом з використанням модельних систем

У якості об'єктів дослідження використані склоцементні композиції на основі армуючих компонентів зі стекол різної гідролітичної стійкості та матриць на основі неорганічних в'язучих.

***Ключові слова:** дисперсно-армовані композиційні матеріали, скляні волокна, скляні штапики, міцність на розтяг при згині, портландцемент, глиноземистий цемент, будівельний гіпс, гіпсове в'язуче α -модифікації.*

Найбільш широко використовуваним композиційним матеріалом на основі портландцементу є бетон. Беручи до уваги експлуатаційні характеристики будівель та споруд на основі портландцементного бетону, протягом усього їх життєвого циклу, бетон забезпечує значні переваги у плані стійкості порівняно з іншими будівельними матеріалами завдяки своїм внутрішнім властивостям, таким як міцність, довговічність, стійкість до екстремальних погодних умов та техногенних подій. Крім того, цього

конструкційного матеріалу достатньо, він доступний за ціною, доступний на місцевому рівні і може використовуватися незліченними способами [2].

У той же час, одним із недоліків конструкцій на основі бетону, є їхня висока матеріалоемність, яка компенсує крихкість цього композиту та його низьку міцність при розтягу, що досягається використанням металевої арматури.

У разі, коли необхідно створити тонкостінну конструкцію, спосіб армування виробів металевою арматурою не підходить, що зумовлює необхідність використання у якості армуючого компонента тонких дисперсних волокон різного хімічного складу. Але якщо армуючий компонент вводиться з метою підвищення міцності композицій при розтягу, дисперсні волокна які використовуються, повинні мати модуль пружності вище, ніж модуль пружності матеріалу матриці. До таких волокон відноситься: хризотил-азбест, скляне волокно, вуглецеві та корундові волокна та відрізки металевого дроту.

Властивості дисперсно-армованих композитів на основі неорганічних в'язучих та тонких мінеральних волокон (діаметром 10...15 мкм) 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 [3-4].

Метою науково-дослідної роботи є дослідження основних закономірностей формування зони контакту композицій на основі неорганічних в'язучих та мінеральних волокон з використанням модельних систем.

В якості об'єктів дослідження використані склоцементні композиції у яких у якості матеріалу матриці використовувалися портландцемент, гіпсоглиноземистий цемент, гіпсові в'язучі марки Г4 та α - напівгідрат марки Г22. Вибір перерахованих в'язучих як матеріал матриці обумовлений тим, що цементний камінь, одержуваний на основі кожного з них, відрізняється природою лужних оксидів, що створюють лужне середовище, величиною рН

цього середовища і складом новоутворень. Гіпсоглиноземистий цемент представлений переважно низькоосновними алюмінатами кальцію, при гідратації яких створюється слаболужне середовище з рН 10 - 11. Портландцемент представлений в основному високоосновними силікатами, алюмінатами і алюмоферитами кальцію, при гідратації яких утворюється лужне середовище з рН 12,5 - 13, значення якого залишається постійною протягом значного періоду. Середовище твердіючого гіпсового в'язучого, незалежно від марки, характеризується нейтральним значенням рН.

В якості модельних систем для вивчення процесу формування зони контакту матеріалу матриці та армуючого компонента у композиціях на основі неорганічних в'язучих були обрані системи, що являють собою зразки-балочки, виготовлені з тіста нормальної густоти неорганічного в'язучого з арматурою у вигляді скляних штапиків. Вибір даного виду армуючого компонента для модельних систем був обумовлений наступними положеннями:

- використання як армуючого компонента «масивного скла», яке на відміну від скляних волокон, практично не змінює своєї міцності при розтягуванні в середовищі в'язучого, що твердіє, дозволило встановити основні закономірності формування міцності композицій з часом без урахування процесів, пов'язаних з корозією тонких скляних волокон;

- використання штапиків із скла різного хімічного складу та з різним значенням гідролітичної стійкості дозволить оцінити залежність характеристик міцності досліджуваних композицій від інтенсивності процесів взаємодії агресивних новоутворень неорганічного в'язучого з поверхнею армуючого компонента;

- добре виражена межа контакту армуючого компонента у модельних системах дозволила провести дослідження з вивчення складу та основних фізико-механічних характеристик новоутворень зони контакту армуючий компонент – матриця;

- суттєва відмінність значень температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) для скла С90-1 ($0,97 \cdot 10^{-5}$ град.⁻¹) та С52-1 ($0,52 \cdot 10^{-5}$ град.⁻¹)

1) дозволило визначити вплив цього параметру на формування міцності композиції при тепловологій обробці з урахуванням того, що ТКЛР матеріалу матриці становив $1,02-0,98 \cdot 10^{-5}$ град. $^{-1}$, тобто близький до аналогічної показника скла С90-1 і майже 2 рази відрізнявся від ТКЛР скла С52-1.

Результати визначення гідролітичного класу скляних штапиків, які використовувалися при дослідженні основних закономірностей формування структури композицій та їхнє позначення у тексті представлені у таблиці 1.

Таблиця 1 - Гідролітичний клас скляних штапиків та їхнє позначення у тексті

Армуючий компонент	Гідролітичний клас скла армуючого компоненту	Позначення армуючого компоненту у тексті
Скло марки С90-1	III – тверді апаратні стекла	Ст1
Скло марки С52-1	I – стекла, що не змінюються водою	Ст2

Кінетика зміни межі міцності при згині ($R_{зг}$) модельних композицій на основі портландцементу та армуючого компонента Ст1, що тверділи у воді, представлена на рисунку 1.

Представлені результати показують, що у разі використання в якості армуючого компонента скла з низьким рівнем гідролітичної стійкості рівень міцності композиції постійно збільшується. У віці 28 діб максимальне значення цього показника становить 28,8 – 29,3 МПа (при $\mu = 30 - 35\%$), а у віці 720 діб водного твердіння становить 66,2 – 66,4 МПа (при $\mu = 30 - 45\%$).

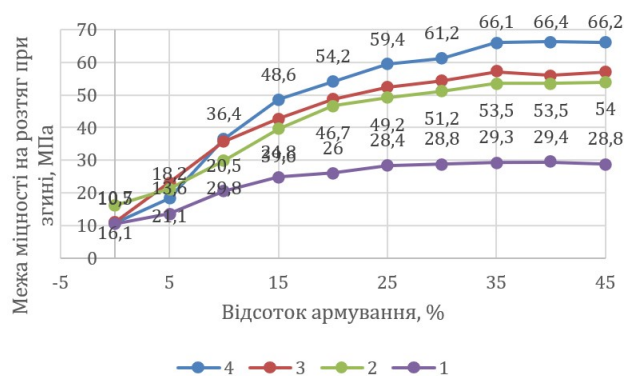


Рис. 1. Залежність межі міцності на розтяг при згинанні композицій на основі портландцементу з армуючим компонентом Ст1 від відсотка армування при їх твердінні у воді протягом 28 (1), 180 (2), 360 (3) та 720 (4) діб.

Аналогічна композиція, яка тверділа в гідрозатворі (рис. 2), характеризується нижчим кінцевим рівнем міцності, значення якого у віці 720 діб становить 45,9-47,3 МПа (при $\mu = 30$ -35%).

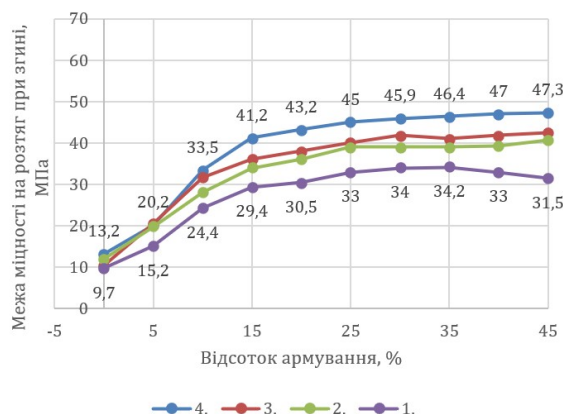


Рис. 2. Залежність межі міцності на розтяг при згині композицій на основі портландцементу з армуючим компонентом Ст1 від відсотка армування при їх твердінні в гідрозатворі протягом 28 (1), 180 (2), 360 (3) та 720 (4) діб.

При цьому на рис. 1 виділяється період твердіння композиції від 28 до 180 діб, протягом якого відбувається суттєвий набір міцності композиції з 28,8 – 29,3 МПа до 53,5 – 54 МПа (при $\mu = 30 - 45\%$), тобто. у 1,8 – 1,9 рази. Зростання міцності за аналогічний період композиції, що тверділа в гідрозатворі (рис. 2), незначний і перевищує аналогічну характеристику у 28 добовому віці в 1,3 рази.

При використанні армуючого компонента Ст2, що характеризується більшою гідролітичною стійкістю, рівень міцності композиції при твердінні у воді (рис. 3) та гідрозатворі (рис. 4) становить відповідно 43,1 і 41,6 МПа через 720 діб твердіння.

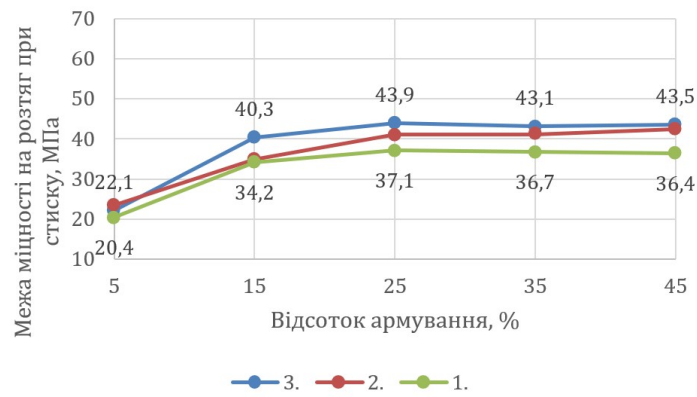


Рис. 3. Залежність межі міцності при згині композицій на основі портландцементу та армуючого компонента Ст2 від відсотка армування при їх твердінні у воді протягом 28 (1), 360 (2) та 720 (3) діб

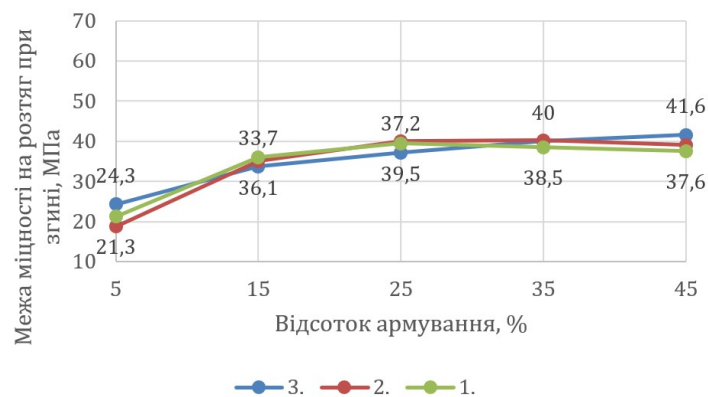


Рис. 4. Залежність межі міцності при згині композицій на основі портландцементу і армуючого компонента Ст2 від відсотка армування при їх твердінні в гідрозатворі протягом 28 (1), 360 (2) та 720 (3) діб

Тепловолога обробка при температурі 98⁰С призводить до різкого збільшення межі міцності при згинанні композицій на основі портландцементу і армуючого компонента Ст1 (рис. 5). Відразу після пропарювання максимальний рівень міцності досліджуваних композицій становить 54,7 – 55,7 МПа (при $\mu = 35 - 45\%$) що незначно відрізняється від рівня міцності композиції у віці 720 діб - 61 МПа (при $\mu = 40 - 45\%$), що вказує на суттєву залежність міцності композицій від умов твердіння.

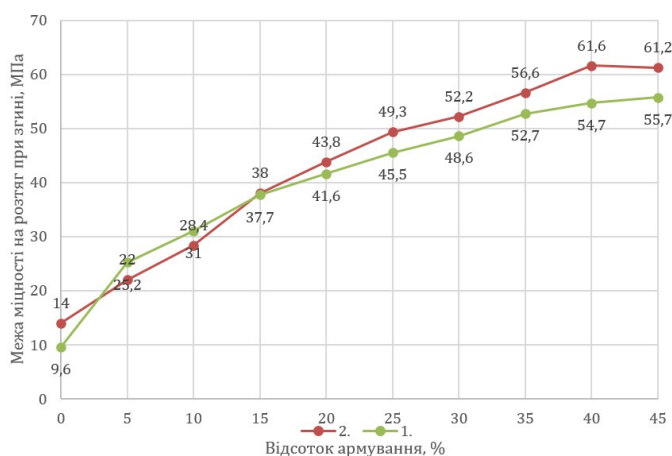


Рис. 5. Залежність межі міцності при згинанні композицій на основі портландцементу та армуючого компонента Ст1 від відсотка армування відразу після теплової обробки (1), і через 1 рік (2).

При порівнянні рівня міцності досліджуваних композицій після автоклавування при температурі 175⁰С (рис. 6) видно, що досліджуваний показник в даному випадку відрізняється несуттєво. Відразу після пропарювання він становить 55,7 - 60,7 МПа (при $\mu = 35 - 45\%$), а після автоклавування - 52,0 - 55,7 МПа (при $\mu = 40 - 45\%$).

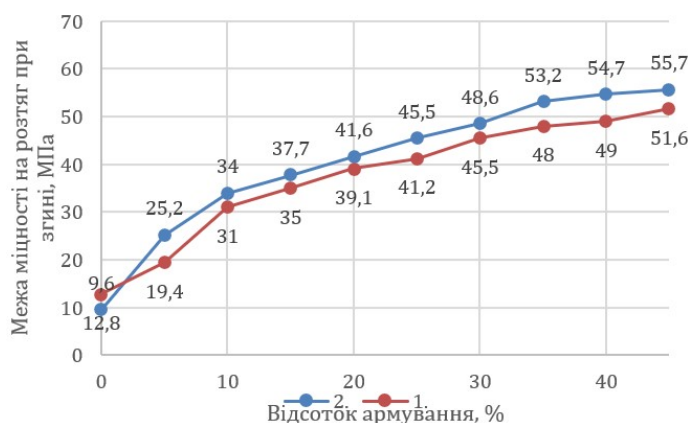


Рис. 6. Залежність межі міцності при згинанні композицій на основі портландцементу з армуючим компонентом Ст1 від відсотка армування відразу після теплової обробки (1) та після автоклавування (2).

У той же час, у разі використання армуючого компонента Ст2, рівень міцності композицій після теплової обробки (рис. 7) не перевищує аналогічний показник для цієї композиції у разі її нормального твердіння у воді і становить 37,1 - 38,2 МПа (при $\mu = 35 - 45\%$). Твердіння досліджуваної композиції в умовах автоклавування призводить до різкого зниження рівня її

міцності до 14,8 – 17,9 МПа (при $\mu = 35 - 45\%$), що є наслідком різниці у значенні ТКЛР армуючого компонента Ст2 та матеріалу матриці.



Рис. 7. Залежність межі міцності при згинанні композицій на основі портландцементу та армуючого компонента Ст2 від відсотка армування відразу після тепловологої обробки (2) та після автоклавування (1)

При дослідженні кінетики зміни межі міцності при згинанні композицій на основі гіпсоглиноземистого цементу встановлено, що у разі використання армуючого компонента Ст1 при твердінні у воді (рис. 8) максимальний рівень міцності зразків у віці 7 та 28 діб відрізняється незначно і становить 24,6 – 25,5 МПа (при $\mu = 35 - 45\%$).

Після закінчення 360 діб їх твердіння у воді він збільшується до 32,5 - 34 МПа (при $\mu = 35 - 45\%$) і надалі практично не змінюється.

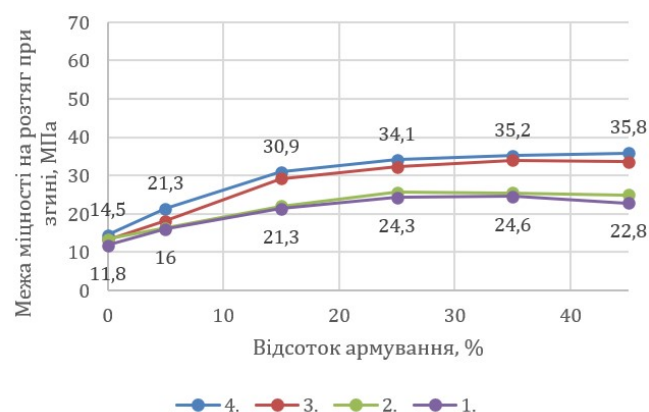


Рис. 8. Залежність межі міцності при згинанні композицій на основі гіпсоглиноземистого цементу та армуючого компонента Ст1 від відсотка армування при їх твердінні у воді протягом 7 (1), 28 (2), 360 (3) та 720 (4) діб

Аналогічно відбувається збільшення межі міцності композицій, що тверділи в гідрозатворі (рис. 9) і відрізняється від попередніх композицій тим, що різниця між рівнем міцності у віці 28 та 360 діб ще менша.

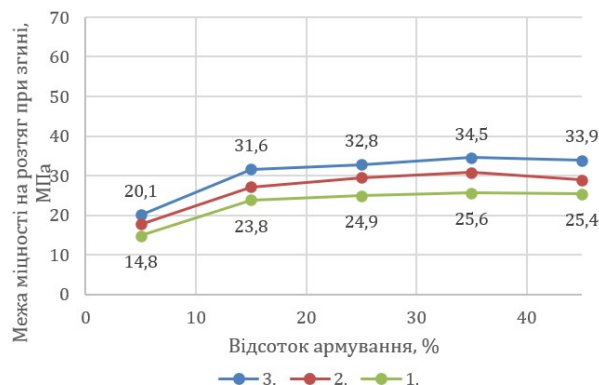


Рис. 9. Залежність межі міцності при згинанні композицій на основі гіпсоглиноземистого цементу та армуючого компонента Ст2 від відсотка армування після їх твердіння в гідрозатворі протягом 7 (1), 28 (2) та 360 (3) діб.

Порівняння значення межі міцності при згинанні композицій на основі портландського та гіпсоглиноземистого цементів у віці 360 діб (рис. 10) показує, що рівень міцності композицій на основі гіпсоглиноземистого цементу не залежить від гідролітичної стійкості досліджуваного армуючого компонента. Тоді як у разі використання у якості матеріалу матриці портландцементу, рівень міцності композицій визначається гідролітичною стійкістю армуючого компоненту.



Рис. 10. Залежність межі міцності при згинанні композицій на основі портландцементу та армуючого компонента Ст1 (4) і Ст2 (3) та на основі гіпсоглиноземистого цементу та армуючого компонента Ст1 (2) і Ст2 (1) від відсотка армування після їх твердіння у воді протягом 360 діб.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що зі зменшенням гідролітичної стійкості скла, що використовується, міцність при згині досліджуваних композицій збільшується, що може бути пояснено зміцненням зони контакту за рахунок вилугування оксидів скла з поверхні армуючого компонента та їхньої наступної взаємодії з продуктами гідратації в'язучого.

У разі використання армуючого компоненту з показником ТКЛР близьким до значення аналогічної характеристики матеріалу матриці, міцність зразків на основі портландцементу збільшується при їхній тепловолінійній обробці (98⁰C) та при автоклавуванні. У разі використання армуючого компоненту ТКЛР якого суттєво відрізняється від аналогічної характеристики матеріалу матриці, міцність зразків після автоклавної обробки характеризується меншими значеннями у порівнянні з пропареними зразками, що свідчить про наявність деструктивних процесів, пов'язаних з руйнуванням зони контакту при охолодженні.

У разі використання у якості матеріалу матриці в'язучого яке характеризується більш високим рівнем агресивності до кремнезем вміщуючого компоненту (портландцементу), рівень міцності зразків залежить від гідролітичної стійкості армуючого компоненту. У разі використання у якості матеріалу матриці гіпсоглиноземистого цементу, продукти гідратації якого характеризуються рН на рівні 10 -11, рівень міцності дослідних зразків практично не залежить від гідролітичної стійкості скла армуючого компоненту.

Список літератури:

- 1 Вировий В.Н., Дорофєєв В.С., Фіц С.Б. Бетон в умовах ударної дії. Монографія. Одеса: Внешрекламсервіс, 2004. 270 с.
- 2 Global Cement and Concrete Association. Код доступу: <https://gccassociation.org/>
3. Bentur, A., Mindess. S. Fiber Reinforced Cementitious Composites, Second Edition, Taylor and Francis Group, London and New York, 2007. 594 p.
4. Majumdar A.I., West J.M. Larner L.J. Properties of glass fibres in cement environment. J.Mater. Sci.-1977.-№5. P. 927-936.

References:

- 1 Vyrovyi V.N., Dorofiev V.S., Fits S.B. (2004) Beton v umovakh udarnoi dii. Monohrafiia. Odesa: Vneshreklamsservis. 270 p.
- 2 Global Cement and Concrete Association. Access: <https://gccassociation.org/>

3. Bentur, A., Mindess. S. (2007) Fiber Reinforced Cementitious Composites, Second Edition, Taylor and Francis Group, London and New York, 594 p.
4. Majumdar A.I., West J.M. Larnar L.J. (1977) Properties of glass fibres in cement environment. J.Mater. Sci. №5. P. 927-936.

COMPOSITE STRENGTH AS A FUNCTION OF THE INTERACTION OF ITS COMPONENTS IN THE CONTACT AREA

Vladislav GLUHOVSKY

Candidate of Technical Sciences, Associate professor,
Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

Abstract: *Concrete is a composite heterogeneous material. It is characterized by the presence of such structural parameters as technological cracks and residual deformations that arise during the period of obtaining the material itself during molding and subsequent hardening. In this regard, the main cause of the destruction of such materials is the irreversible growth of technological cracks to fracture or main cracks. In this regard, solving the problem of increasing the strength of concrete taking into account the adverse effects of the environment is justified and practically necessary. [1]. Dispersed reinforcement reduces the size of volumetric deformations of concrete in the initial period of hardening, and its effect is greater the higher the concentration of fiber in the cement matrix.*

The subject of the research is the study of the dependence of the operational properties of compositions based on inorganic binders and mineral fibers on the processes of chemical interaction in the contact zone between new formations of a hardening inorganic binder and a reinforcing component using model systems.

Glass-cement compositions based on reinforcing components from glasses of different hydrolytic resistance and matrices based on inorganic binders were used as research objects.

Key words: *dispersion-reinforced composite materials, glass fibers, glass beads, flexural tensile strength, Portland cement, alumina cement, construction gypsum, α -modified gypsum binder.*

UDC: 621.762.55

DOI: 10.20535/iwccmm2025325370

HIGH-PERFORMANCE DRUM-TYPE ABRASIVE TOOLS EQUIPPED WITH INTERCHANGEABLE CUTTING ELEMENTS WITH SHM

Olexiy GONCHARUK,

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
Department of Laser Technics and Applied technologies
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
goncharuk.alex@gmail.com

Leonid GOLOVKO,

Doctor of Technical Sciences, Professor
Department of Laser Technics and Applied technologies
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
leongolovko@gmail.com

Olexiy KAGLYAK,

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
Department of Laser Technics and Applied technologies
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
kaglyak.olexa@gmail.com

Andriy BONDARCHUK,

student, bachelor
Department of Laser Technics and Applied technologies
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",
bondar.3636@gmail.com

Abstract. *The processes of synthesis of the working layer of abrasive tools using various methods are considered, their features and disadvantages are noted. The results of the use of laser radiation for sintering composites with superhard materials (SHM) are presented. It is shown for the first time that laser heating of composites containing a metal bond and SHM grains to temperatures of 1600 °C does not lead to a loss of their strength. The results of the study of the effect of laser radiation with a wavelength of 10.6 and 1.06 μm on SHM grains and a combination of various methods of protecting abrasive grains from thermal effects are presented. It is shown that the time of laser radiation and melting of the bond on SHM grains should not exceed 0.3 s. Data on high-performance drum-type tools equipped with replaceable inserts with SHM are highlighted. The results of mathematical modeling of the processes of forming a layer with SHM, methods for calculating sintering parameters are highlighted, and a set of devices and tools for ensuring the process of manufacturing abrasive diamond inserts for drums is presented.*

Key words: *abrasive tool, bond, laser synthesis, mathematical modeling, superhard materials.*

Introduction. One of the trends in the development of modern machine-building production is the creation of metalworking technological complexes that allow using one or more universal tools to produce parts of various shapes and sizes, while carrying out a full cycle of mechanical processing. Such tools must have high cutting ability and a long period of stability. In addition, to implement optimal cutting kinematics, they must have a rather complex shape (sphere, ellipsoid, hyperboloid, torus, etc.) and a certain geometry of cutting elements. These requirements can be met by tools made of special superhard composite materials.

The main tasks of the technology for manufacturing tools from superhard materials, including diamond, are to obtain the required shape and size, ensure strong fixation of abrasive grains on the working surfaces, and provide them with cutting ability, which must be continuously maintained during operation.

Analyzing the state of diamond tool production technologies in general, it should be noted that they have very low productivity. The demand of the world market significantly exceeds the capabilities of the most modern diamond tool production. In the manufacture of diamond tools, a limited number of bonds are used, containing as a basis only low-melting components with a melting point not exceeding 700°C [1-8].

This significantly limits the possibilities of its optimal use in processing a wide range of structural materials that differ significantly in hardness, chemical composition and other characteristics. In addition, such bonds do not hold diamond grains firmly enough, which limits cutting performance, tool stability, contributes to an increase in diamond consumption, and processing costs. Existing methods for manufacturing tool composites do not allow controlling the location of diamond grains, especially to create single-row, multi-layer tools.

The most promising and effective method of manufacturing the above-mentioned universal tools is the method of layer-by-layer laser sintering of powder composites.

As shown by the results of research carried out in this direction by specialists of the Department of Laser Technics and Applied technologies of National Technical

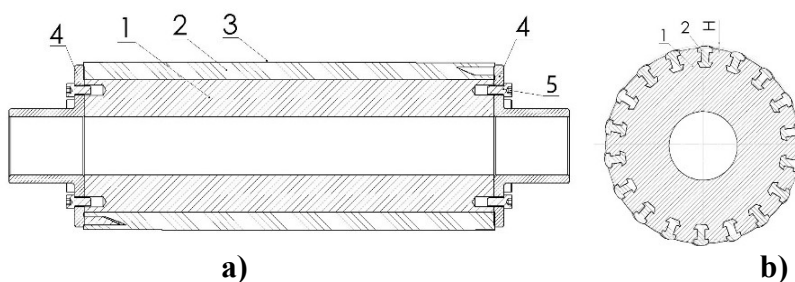
University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” and the Institute of Superhard Materials named after V. M. Bakul, laser radiation allows, due to the high speed of contactless energy input into the material and its precision dosing, to carry out ultrafast heating of local areas of the composite containing a metallic bond (Cu, Fe, Ni) and SHM grains (diamond, cubic boron nitride (CBN)) to temperatures of 1500 - 1600 °C without loss of their strength and other properties [9]. It has been established that the time of action of laser radiation and melting of the bond on SHM grains should not exceed 0.3 s. With a longer exposure time, their graphitization begins. The high locality of the process allows layer-by-layer formation of single- or multi-row working elements from SHM and, thus, to obtain tools of almost any configuration, to easily control the concentration of composite components, to obtain structures with high dispersion and other physical and mechanical properties. The developed process and manufactured prototypes of diamond disk tools that have passed the tests indicate the feasibility of developing and implementing the development in production.

This study is aimed at expanding the application of laser synthesis processes in the manufacture of cutting elements of high-performance drum-type tools.

Materials and Methods. For mechanical high-performance processing of the external surfaces of large-sized metal and non-metallic products, it is proposed to use a grinding drum in the form of a metal hollow round cylinder with rectangular grooves evenly spaced along its entire length, at a certain distance from each other, at an angle of 5° to its axis. Rectangular metal inserts are tightly installed and fixed in the grooves of a certain width and depth, the length of each of which is 5 mm greater than half the length of the cylinder, on the outer surface of which a layer containing SHM of a given thickness and radius of curvature of its outer surface is applied by laser sintering. Flanges are attached to both ends of the cylinder, on the opposite surfaces of which, corresponding to the protrusions on the ends of the metal inserts, corresponding recesses and holes are made for placing screws that secure the flanges to the housing.

Results and Discussion. The general view of such a drum is presented in Fig. 1a, b. The drum contains several separate elements: directly a metal cylinder with a system of longitudinal grooves 1, rectangular inserts 2 located and fixed in them, on the outer surfaces of which a layer of SHM 3 is applied by laser sintering, which protrudes along the radius from its surface to the working depth of the drum circle H and two flanges 4, fixing and securing the inserts with SHM on the ends of the cylinder with screws 5. One of the main tasks of this work is to determine the conditions for laser sintering of composites containing synthetic diamonds. On the outer surfaces of the inserts, a layer of synthetic diamonds of grades AC 15-H, AC 32-H and grades AC15, AC20 and AC32 with a grain size of 500/400 - 200/160 with a metal bond is applied by laser sintering (AC – synthetic diamond brand).

To determine the conditions for implementing the process of laser liquid-phase synthesis of an abrasive layer from SHM, its mathematical modeling was carried out [10, 11]. In this case, the speed of movement of the workpiece was determined, at which the formation of an abrasive composite from SHM was ensured, the radiation power with a wavelength of $1.06\ \mu\text{m}$ was 1500 W, and the size of the focusing zone varied within 3 mm, 4 mm and 5 mm. The results of the calculations are shown in Fig. 2.



1 – body; 2 – inserts; 3 – SHM layer; 4 – flanges; 5 – screws; H – height of the working abrasive layer

**Fig. 1. Grinding drum with inserts containing SHM obtained by laser sintering: a) main view
b) cross-sectional view**

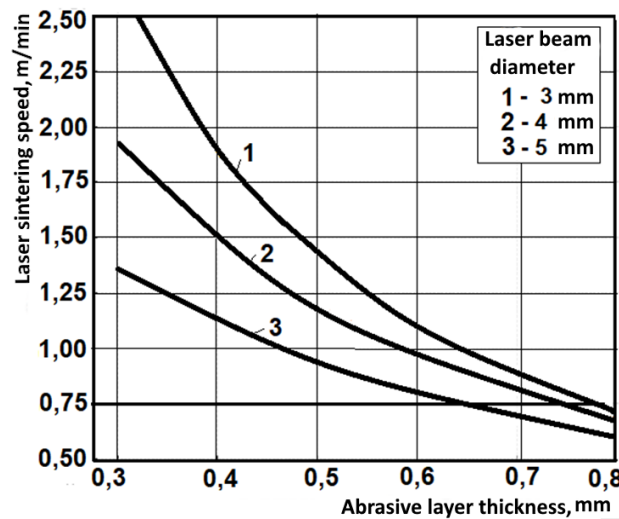


Fig. 2. Movement speed at different thicknesses of the SHM layer and sizes of the focusing zone

Fig. 3 shows a set of devices and tools for ensuring the process of manufacturing inserts from SHM for abrasive drums. The synthesis process is carried out using fiber laser radiation.

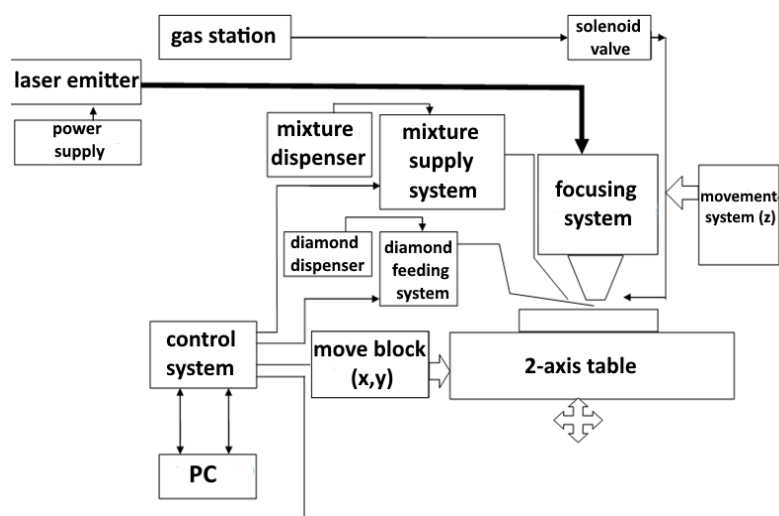


Fig. 3. Block diagram of a laser technological complex for the synthesis of an abrasive layer from SHM

To feed abrasive materials into the synthesis zone, it is necessary to develop a special device that controls the SHM grain feed system, after which they enter the focusing and sintering zone, where the main process of the entire system takes place, namely the synthesis of the abrasive layer on the surface of the insert. In order to control and program the number of SHM grains entering the feed system, a system

was modeled, which includes a binder feed system, a laser radiation transportation and focusing system, and a system for accounting and regulated feed of abrasive grains. The sintering process is carried out using fiber or blue lasers by directional heating of the substrate with laser radiation of a mixture of powders to temperatures of 1500-1600°C for 0.2-0.4 seconds, which allows avoiding the phenomenon of graphitization and preserving the initial strength of diamonds. Depending on the selected typesetting plate and other components, the laser radiation power to ensure this process is in the range of 1.0 - 2.5 kW. The diameter of the focusing zone is 0.7-2.0 mm. The scanning amplitude of the laser beam is 7 mm. The scanning frequency is 150-200 Hz. The speed of relative movement of the laser beam and the matrix is (0.2-2.0) m/min. Our device has the ability to adjust the focal distance of the laser beam relative to the typesetting plate. This adjustment is carried out automatically in a mechanical way.

Conclusion. For the first time, a process of laser synthesis of composites based on synthetic SHM s on the working surfaces of tool drum inserts has been developed, which allows to radically (by 20 or more times) increase the productivity of manufacturing such tools, reduce the cost of their manufacture. A new design of a cylindrical tool drum at the level of the invention is proposed, which contains a system of replaceable metal inserts, located with a certain pitch and angle of inclination to its axis (4-5°), on the surfaces of which an abrasive layer of SHM of a certain thickness is applied by laser sintering.

Acknowledgments. The article contains the results obtained within the framework of the grant support of NFDU under the competition “Science for Strengthening the Defense Capability of Ukraine” in 2024 (project registration number No. 2023.04/0051).

References:

1. C.A. Huang, C.H. Shen, P.Y. Li, et al., Effect of fabrication parameters on grinding performances of electroplated Ni-B-diamond tools with D150-diamond particles [J], J. Manuf. Process. 80 (2022) 374–381. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.05.055>
2. L. Zhang, Filler metals, brazing processing and reliability for diamond tools brazing: a review[J], J. Manuf. Process. 66 (2021) 651–668. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.04.015>

3. P. Meng, Residual stress distribution in synthetic diamond grains brazed with Ni-Cr brazing filler metal[J], *Mat'eria* (Rio de Janeiro) 28 (2023) e20230116.
4. Yongqian Chen, Shanghua Zhang, Jialin Liu, Wei Zhang, Qingyuan Ma, Xiwang Wu, Shirui Guo, Yinghao Cui, Xiaolei Li, Bo Zheng, Lujun Cui, Numerical simulation of temperature characteristics and graphitization mechanism of diamond in laser powder bed fusion [J], *Materials* 18 (2023), <https://doi.org/10.3390/MA16186338>.
5. Kai Li, Hu Zijian, Wenxin Yang, Wei Duan, Xiaonan Ni, Hu Zhenjie, Wentao He, Zhicheng Cai, Yike Liu, Zhe Zhao, Xin Deng, Jinyang Liu, Qu Zhi, Feng Jin, Selective laser melting and mechanical behavior of Mo-coated diamond particle reinforced metal matrix composites, *Diamond Relat. Mater.* 18 (2023) 110952, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.110952>.
6. Bouabid A, Denkena B, Breidenstein B, Krödel A. Influence of the Manufacturing Process on the Local Properties of Bronze-Bonded Grinding Tools[J]. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2020, 142(6) <https://doi.org/10.1115/1.4046744>
7. Tian C, Li X, Chen Z, Guo G, Wang L, Rong Y. Study on formability, mechanical property and finite element modeling of 3D-printed composite for metal-bonded diamond grinding wheel application[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 54: 38-47. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.02.028>
8. Li X, Wang C, Tian C, Fu S, Rong Y, Wang L. Digital design and performance evaluation of porous metal-bonded grinding wheels based on minimal surface and 3D printing[J]. *Materials & Design*, 2021, 203: 109556 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109556>
9. O.O. Goncharuk Laser synthesis of CBN-contained abrasive layers / O.O. Goncharuk , O.D. Kaglyak, D.A. Lesyk, L.F. Golovko, S.M. Voloshko, O.A. Savchenko // *Welding and Related Technologies: Proceedings of the VIIth International Conference on Welding and Related Technologies*. Taylor & Francis – 2025. – Vol. 1. – pp. 88–91. (Scopus) <https://doi.org/10.1201/9781003518518> [eBook ISBN: 9781003518518]
10. Goncharuk A.A. Laser thermal deformation sintering of abrasive tools based on cubic boron nitride / A.A. Goncharuk, L.F. Golovko, A.D. Kaglyak // *Mechanics and Advanced Technologies*. #1(88), 2020. – P. 108-123. DOI: <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2020.88.200770>
11. Goncharuk, O. O., Holovko, L. F., Voloshko, S. M., Kaglyak, O. D., Burmak, A. P., & Klyuchnikov, Yu. V. (2024). Mathematical modeling of laser synthesis of the working layer of an abrasive tool. *Printing Technology and Technique*, (3(85), 51–68. [https://doi.org/10.20535/2077-7264.3\(85\).2024.312495](https://doi.org/10.20535/2077-7264.3(85).2024.312495)

Список літератури:

1. C.A. Huang, C.H. Shen, P.Y. Li, et al., Effect of fabrication parameters on grinding performances of electroplated Ni-B-diamond tools with D150-diamond particles [J], *J. Manuf. Process.* 80 (2022) 374–381. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.05.055>
2. L. Zhang, Filler metals, brazing processing and reliability for diamond tools brazing: a review[J], *J. Manuf. Process.* 66 (2021) 651–668. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.04.015>
3. P. Meng, Residual stress distribution in synthetic diamond grains brazed with Ni-Cr brazing filler metal[J], *Mat'eria* (Rio de Janeiro) 28 (2023) e20230116.
4. Yongqian Chen, Shanghua Zhang, Jialin Liu, Wei Zhang, Qingyuan Ma, Xiwang Wu, Shirui Guo, Yinghao Cui, Xiaolei Li, Bo Zheng, Lujun Cui, Numerical simulation of temperature characteristics and graphitization mechanism of diamond in laser powder bed fusion [J], *Materials* 18 (2023), <https://doi.org/10.3390/MA16186338>.
5. Kai Li, Hu Zijian, Wenxin Yang, Wei Duan, Xiaonan Ni, Hu Zhenjie, Wentao He, Zhicheng Cai, Yike Liu, Zhe Zhao, Xin Deng, Jinyang Liu, Qu Zhi, Feng Jin, Selective laser melting and mechanical behavior of Mo-coated diamond particle reinforced metal matrix

- composites, Diamond Relat. Mater. 18 (2023) 110952, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.110952>.
6. Bouabid A, Denkena B, Breidenstein B, Krödel A. Influence of the Manufacturing Process on the Local Properties of Bronze-Bonded Grinding Tools[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2020, 142(6) <https://doi.org/10.1115/1.4046744>
7. Tian C, Li X, Chen Z, Guo G, Wang L, Rong Y. Study on formability, mechanical property and finite element modeling of 3D-printed composite for metal-bonded diamond grinding wheel application[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 54: 38-47. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.02.028>
8. Li X, Wang C, Tian C, Fu S, Rong Y, Wang L. Digital design and performance evaluation of porous metal-bonded grinding wheels based on minimal surface and 3D printing[J]. Materials & Design, 2021, 203: 109556 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109556>
9. O.O. Goncharuk Laser synthesis of CBN-contained abrasive layers / O.O. Goncharuk , O.D. Kaglyak, D.A. Lesyk, L.F. Golovko, S.M. Voloshko, O.A. Savchenko // Welding and Related Technologies: Proceedings of the VIIth International Conference on Welding and Related Technologies. Taylor & Francis – 2025. – Vol. 1. – pp. 88–91. (Scopus) <https://doi.org/10.1201/9781003518518> [eBook ISBN: 9781003518518]
10. Goncharuk A.A. Laser thermal deformation sintering of abrasive tools based on cubic boron nitride / A.A. Goncharuk, L.F. Golovko, A.D. Kaglyak // Mechanics and Advanced Technologies. #1(88), 2020. – P. 108-123. DOI: <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2020.88.200770>
11. Goncharuk, O. O., Holovko, L. F., Voloshko, S. M., Kaglyak, O. D., Burmak, A. P., & Klyuchnikov, Yu. V. (2024). Mathematical modeling of laser synthesis of the working layer of an abrasive tool. Printing Technology and Technique, (3(85), 51–68. [https://doi.org/10.20535/2077-7264.3\(85\).2024.312495](https://doi.org/10.20535/2077-7264.3(85).2024.312495)

ВИСОКОПРОДУКТИВНІ АБРАЗИВНІ ІНСТРУМЕНТИ БАРАБАННОГО ТИПУ ОСНАЩЕНІ ЗМІННИМИ РІЖУЧИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ З НТМ

Олексій ГОНЧАРУК

К.т.н., доцент,

Леонід ГОЛОВКО

Д.т.н., професор,

Олексій КАГЛЯК

К.т.н., доцент,

Андрій БОНДАРЧУК

Студент, бакалавр,

Кафедра лазерної техніки та прикладних технологій

КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Розглянуто процеси синтезу робочого шару абразивних інструментів з використанням різних способів, відмічені їх особливості, недоліки. Наведені результати застосування лазерного випромінювання для спікання композитів з надтвердих матеріалів (НТМ). Вперше показано, що лазерне нагрівання композитів, що містять металеву зв'язку і зерна НТМ до температур 1600 °С не призводить до втрати їх міцності. Наведено результати дослідження впливу лазерного випромінювання з довжиною хвилі 10,6 та 1,06 мкм

на зерна НТМ та комбінація різних методів захисту зерен абразиву від термічного впливу. Показано, що час дії лазерного випромінювання і розплаву зв'язки на зерна НТМ не повинен перевищувати 0,3 с. Висвітлюються дані про високопродуктивні інструменти барабанного типу, оснащених змінними вставками з НТМ. Висвітлюються результати математичного моделювання процесів формування шару з НТМ, методи розрахунку параметрів спікання, представлено комплекс пристроїв та засобів для забезпечення процесу виготовлення абразивних алмазних вставок барабанів.

Ключові слова: абразивний інструмент, зв'язка, лазерний синтез, математичне моделювання, надтверді матеріали

УДК: 546

DOI: 10.20535/iwccmm2025326411

СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ГІДРОКСИАПАТИТІВ З ZrO_2

Лідія ДРЕМОВА,

студентка

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

lydiadremova04@gmail.com

Наталія СТРУТИНСЬКА,

Доктор хімічних наук, старший дослідник

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

n.strutynska@knu.ua

Ірина ГРИНЮК,

Кандидат біологічних наук, старший науковий співробітник

Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського,

igrynyuk@ukr.net

Анотація Метою роботи було розробка одностадійного методу синтезу композитів модифікованих катіонами натрію і магнію та карбонат-аніоном кальцій фосфатів апатитового типу з різним (5, 10 та 25 мас%) вмістом ZrO_2 . Зразки синтезовано з водних розчинів системи Ca^{2+} - Mg^{2+} - Na^+ - NH_4^+ - PO_4^{3-} - CO_3^{2-} - NO_3^- з додаванням цирконілнітрату та відпалено при температурі 600 °C. За даними рентгенівської дифракції на порошках встановлено формування кальцій фосфатів апатитового типу (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$) та ZrO_2 . Присутність карбонат-аніонів у складі гідроксиapatитів підтверджено даними ІЧ-спектроскопії. Дослідження впливу синтезованих композитів з вмістом 10 чи 25 мас% ZrO_2 на значення рН модельного розчину виявило їх активність зі зростанням рН впродовж перших 3 днів, що є децю вищим для композитів з більшим вмістом активної фосфатної компоненти. Одержані результати можуть бути використані у розробках біоактивних матеріалів для ортопедії.

Ключові слова: мікроелементи, гідроксиapatит, циркон, натрій, магній, ІЧ-спектроскопія.

Біоматеріали на основі кальцій фосфатів з апатитовим типом структури викликають значний інтерес у медичних застосуваннях через їхню схожість за складом із природною неорганічною компонентою кісток і зубів. Однак їх механічні властивості та біоактивність часто потребують покращення шляхом іонного заміщення атомів у катіонній і аніонній підгратках структури або створення композитних матеріалів на їх основі. У даному аспекті введення незначних кількостей мікроелементів натрію (Na) і магнію (Mg) в структуру

апатиту, а також розробка композитів на його основі з іншими оксидами, зокрема з оксидом цирконію, є перспективними підходами для підвищення їхньої функціональності в медичних застосуваннях.

Відомо, що часткове заміщення кальцію на натрій у гідроксиапатиті (Na-НAp) дозволяє покращувати остеокондуктивність та біоактивність синтетичного матеріалу. Показано, що присутність натрію сприяє утворенню структурних вакансій, що покращує іонний обмін і підвищує розчинність мінералу, прискорюючи таким чином процес регенерації кісткової тканини [1]. Крім того, натрійвмісні гідроксиапатити продемонстрували покращену механічну стабільність і здатність до біомінералізації [2]. Разом з тим, катіони магнію (Mg) відіграють важливу роль у метаболізмі кісткової тканини. Магній-заміщений гідроксиапатит (Mg-НAp) покращує біоактивність, механічну міцність та остеогенний потенціал завдяки впливу на процеси кристалізації та іонного обміну [3]. Відомо, що катіони Mg також сприяють кращому прикріпленню та приживанню кісткових тканин, що визначає його важливість у матеріалах для ортопедії і стоматології.

Для покращення механічних характеристик синтетичних матеріалів значної уваги привертають композити апатитів з оксидом цирконію, який відзначається високою біосумісністю, міцністю та стійкістю [4]. А їх комбінування дозволяє поєднати біоактивність апатиту з механічною міцністю циркону, що забезпечує створення матеріалів з підвищеною довговічністю та ефективністю в умовах механічного навантаження.

Метою роботи було розробка одностадійного методу синтезу композитів модифікованих катіонами натрію і магнію та карбонат-аніоном кальцій фосфатів апатитового типу з різним вмістом ZrO_2 . Встановлення впливу складу композитів на активність розроблених композитів у модельних розчинах при $pH = 7.45$ та температурі $37\text{ }^{\circ}C$ для оцінки перспектив їх подальшого практичного використання.

Зразки синтезовано з водних розчинів системи $Ca^{2+}\text{-}Mg^{2+}\text{-}Na^{+}\text{-}NH_4^{+}\text{-}PO_4^{3-}\text{-}CO_3^{2-}\text{-}NO_3^{-}$ за мольних співвідношень $Ca^{2+}:Mg^{2+}:Na^{+}:PO_4^{3-}:CO_3^{2-} = 9.38 : 0.25 :$

0.25 : 5.5 : 0.5, що передбачало часткове заміщення катіонів кальцію комплексом катіонів натрію та магнію і фосфату – карбонат-аніоном у структурі апатитового типу з додаванням цирконілітрату у кількостях необхідних для одержання композитів з 5, 10 чи 25 мас% ZrO_2 .

За даними рентгенівської дифракції на порошках у всіх випадках встановлено формування фази на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$ (Рис. 1). Внесення 5 мас% ZrO_2 до складу композиту практично не впливає на вигляд його дифрактограми, так як і не визначає формування домішкових фаз (Рис. 1а). Додавання ж 10 чи 25 мас% ZrO_2 супроводжується появою уширених гало у діапазонах $2\theta = 28\text{--}36^\circ$ та $48\text{--}54^\circ$, інтенсивність яких корелює з його вмістом у складі композиту (Рис. 1 б та в).

ІЧ-спектри синтезованих зразків наведено на Рис. 2. У спектрах присутні коливальні моди PO_4 -тетраедрів у частотних діапазонах: $980\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ і $500\text{--}680\text{ см}^{-1}$ та карбонат-аніону: $850\text{--}890\text{ см}^{-1}$ та $1400\text{--}1480\text{ см}^{-1}$. Положення останніх смуг підтверджує реалізацію часткового заміщення фосфату на карбонат у структурі гідроксиapatиту. Широкі смуги у частотних діапазонах $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, $1620\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ відносяться до коливань сорбованої води (Рис. 2).

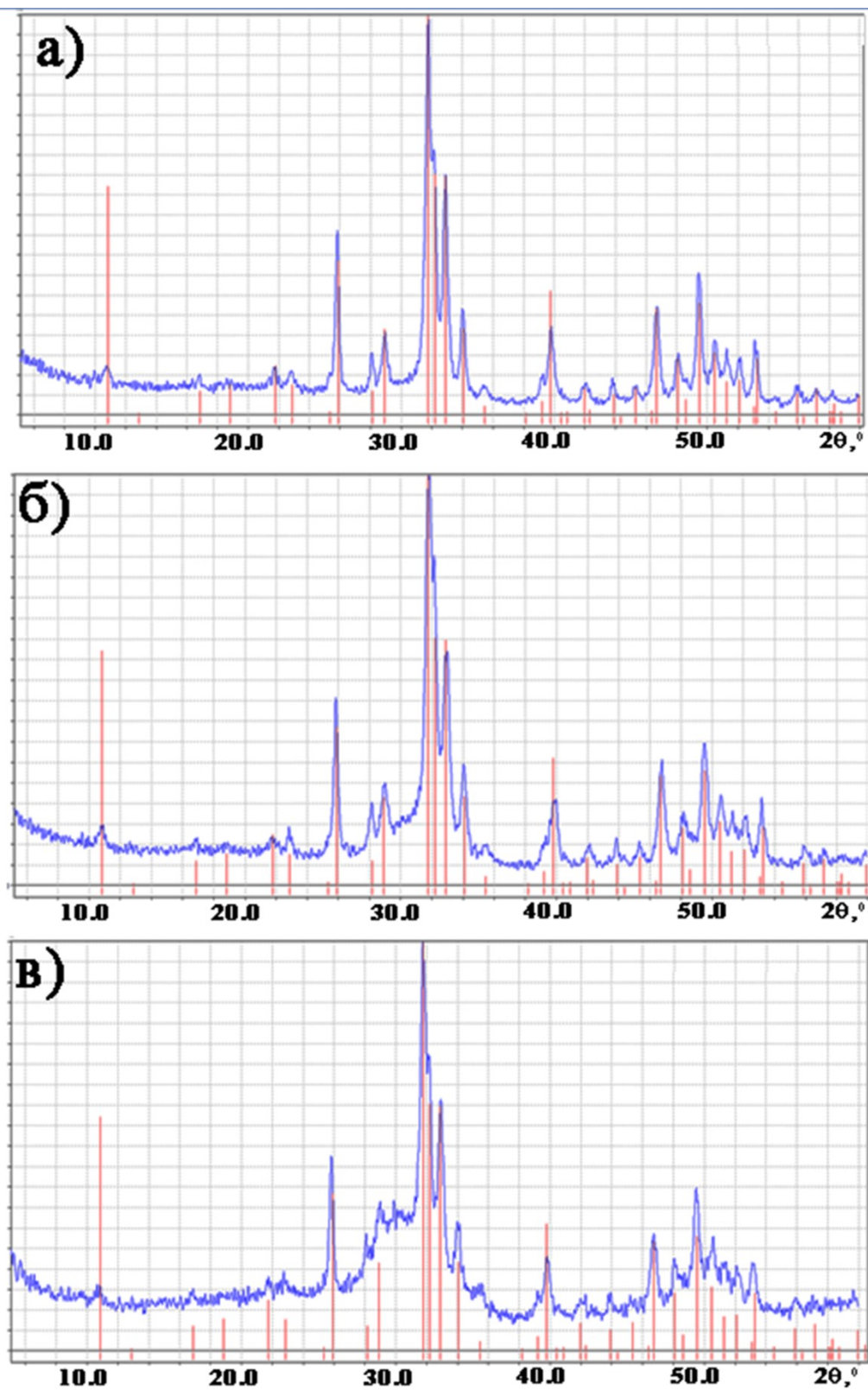


Рис. 1. Рентгенограми композитів гідроксиапатитів з мольним співвідношенням $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}:\text{Na}^{+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = 9.38 : 0.25 : 0.25 : 5.5 : 0.5$ та 5 (а), 10 (б) і 25 (в) мас % ZrO_2 (Вертикальні лінії червоного кольору – фаза апатитового типу #00-009-0432)

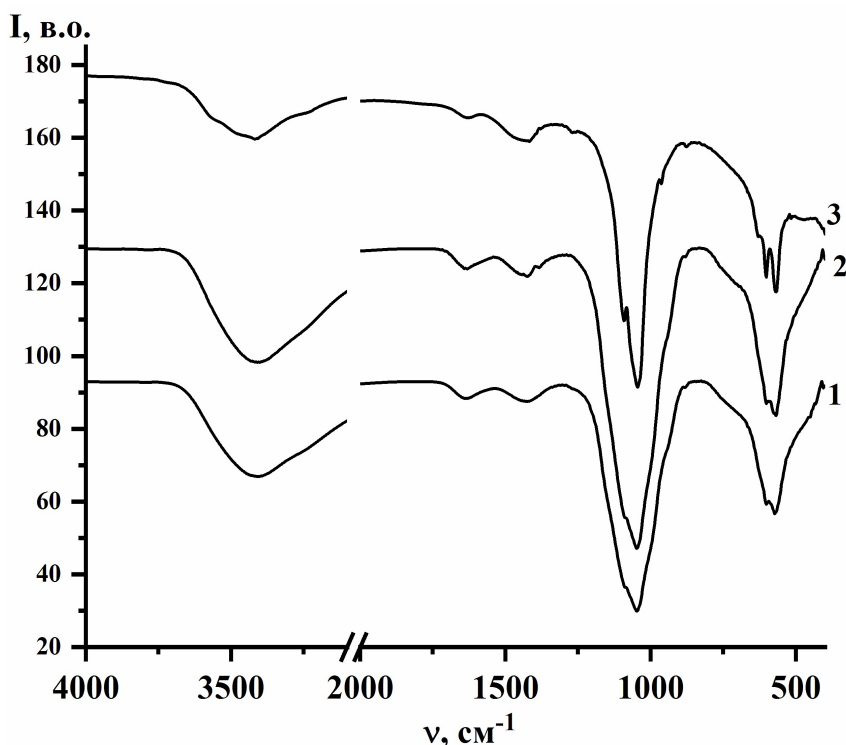


Рис. 2. ІЧ-спектри синтезованих композитів гідроксиапатитів з мольним співвідношенням $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}:\text{Na}^{+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = 9.38 : 0.25 : 0.25 : 5.5 : 0.5$ та 5 (крива 1), 10 (крива 2) і 25 (крива 3) мас% ZrO_2

Досліджено активність *in vitro* синтезованих композитів модифікованих кальцій фосфатів з 10 чи 25 мас% ZrO_2 у модельному розчині при $\text{pH} = 7.45$ та температурі 37°C . Одержані результати представлено, як зміна значення pH розчину у присутності зразків через 24 години протягом 5 днів. Аналіз одержаних даних показав близький характер підвищення значення pH упродовж перших 3 днів, що може вказувати на однаковий склад фосфатної компоненти у композиті, одержаному однастадійним методом. Однак, дещо нижчі значення pH у випадку композиту з більшим вмістом ZrO_2 (25 мас%) (Рис. 3, крива 2), корелюють із зменшенням кількості активної фази модифікованого кальцій фосфату, у порівнянні з композитом, що містить 10мас% ZrO_2 (Рис. 3, крива 1).

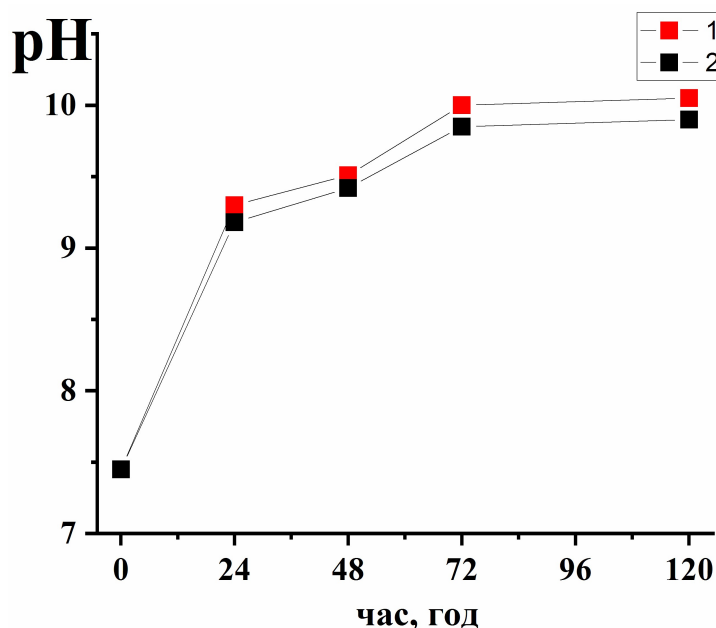


Рис. 3. Зміна рН розчину у присутності синтезованих композитів модифікованих гідроксиапатитів та 5 мас % (крива 1) і 25 мас % (крива 2) ZrO_2

ВИСНОВКИ

Розроблений одностадійний метод синтезу дозволяє одержувати композити легованих катіонами натрію (0,6мас%) і магнію (0,6мас%) та карбонат-аніоном (3 мас%) кальцій фосфатів апатитового типу з різним (5, 10 та 25 мас%) вмістом ZrO_2 . Реалізацію часткового заміщення фосфату карбонатом у структурі апатиту підтверджено даними ІЧ-спектроскопії. Показано, що зменшення вмісту фосфату у складі композиту корелює зі зменшенням його активності у модельному розчині.

Роботу виконано за фінансової підтримки НФДУ (реєстраційний номер №2023.03/0109).

Список літератури:

1. Wong, S. L., Drouet, C., & Deymier, A. (2023). Carbonate environment changes with Na or K substitution in biomimetic apatites. *Materialia*, 29, 101795. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101795>
2. Kołodziejska, B., Sturaro, N., Zgadzaj, A., & Kolmas, J. (2023). Effect of different synthesis conditions on physicochemical and biological properties of apatites. *Ceramics International*, 49(24), 40560–40569. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.035>
3. Cimpeanu, C., Predoi, D., Ciobanu, C. S., Iconaru, S. L., Rokosz, K., Predoi, M. V., Raaen, S., & Badea, M. L. (2024). Development of Novel Biocomposites with

Antimicrobial-Activity-Based Magnesium-Doped Hydroxyapatite with Amoxicillin. Antibiotics (Basel, Switzerland), 13(10), 963. <https://doi.org/10.3390/antibiotics13100963>

4. Nakonieczny, D. S., Ziębowicz, A., Paszenda, Z. K., & Krawczyk, C. (2017). Trends and perspectives in modification of zirconium oxide for a dental prosthetic applications – A review. Journal of Applied Biomedicine, 37(1), 229–245. <https://doi.org/10.1016/j.bbe.2016.10.005>

References:

1. Wong, S. L., Drouet, C., & Deymier, A. (2023). Carbonate environment changes with Na or K substitution in biomimetic apatites. Materialia, 29, 101795. <https://doi.org/10.1016/j.mtl.2023.101795>
2. Kołodziejska, B., Sturaro, N., Zgadzaj, A., & Kolmas, J. (2023). Effect of different synthesis conditions on physicochemical and biological properties of apatites. Ceramics International, 49(24), 40560–40569. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.035>
3. Cimpeanu, C., Predoi, D., Ciobanu, C. S., Iconaru, S. L., Rokosz, K., Predoi, M. V., Raaen, S., & Badea, M. L. (2024). Development of Novel Biocomposites with Antimicrobial-Activity-Based Magnesium-Doped Hydroxyapatite with Amoxicillin. Antibiotics (Basel, Switzerland), 13(10), 963. <https://doi.org/10.3390/antibiotics13100963>
4. Nakonieczny, D. S., Ziębowicz, A., Paszenda, Z. K., & Krawczyk, C. (2017). Trends and perspectives in modification of zirconium oxide for a dental prosthetic applications – A review. Journal of Applied Biomedicine, 37(1), 229–245. <https://doi.org/10.1016/j.bbe.2016.10.005>

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITES BASED ON MODIFIED HYDROXYAPATITES WITH ZrO₂

Lidia DREMOVA

Student

Nataliya STRUTYNSKA

Doctor of Technical Sciences

Iryna GRYNJUK

PhD

Taras Shevchenko National University of Kyiv

Abstract The aim of this work was to develop a one-stage method for synthesizing composites based on modified with sodium and magnesium cations and carbonate anions of apatite-type calcium phosphates and varying ZrO₂ content (5, 10, and 25 wt%). The samples were synthesized from aqueous solutions of the Ca²⁺-Mg²⁺-Na⁺-NH₄⁺-PO₄³⁻-CO₃²⁻-NO₃⁻ system with the addition of zirconyl nitrate and subsequently calcined at 600°C. XRD analysis of the powders confirmed the formation of apatite-type calcium phosphates (hexagonal system, space group P6₃/m) and ZrO₂. The presence of carbonate anions in the structure was verified using FTIR-spectroscopy. The study of the effect of synthesized composites containing 10 or 25 wt% ZrO₂ on the pH values of a model solution revealed their activity, leading to an increase in pH during the first three days. This effect was slightly more pronounced for composites with a higher content of the active phosphate component. The obtained results may be useful in the development of bioactive materials for orthopedics.

Keywords: microelements, hydroxyapatite, zirconium, sodium, magnesium, IR spectroscopy.

УДК 691.3:693.542.4

DOI: 10.20535/iwccmm2025325976

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТІОСУЛЬФАТУ КАЛЬЦІЮ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

Ярослав ЯКИМЕНКО,

д.т.н., проф.

НУ “Львівська політехніка”,

yaroslav.b.yakymenchko@lpnu.ua

Ірина ЛУЦЮК,

д.т.н., проф.

НУ “Львівська політехніка”,

iryna.v.lutsiuk@lpnu.ua

Зенон БОРОВЕЦЬ,

к.т.н., доцент

НУ “Львівська політехніка”,

zenon.i.borovets@lpnu.ua

Софія ШПОНТАК,

студент

НУ “Львівська політехніка”,

sofiia.shpontak.mnkhtml.2024@lpnu.ua

Анотація. Дослідження спрямовані на вирішення актуальної проблеми будівельної індустрії – прискорення процесів тверднення портландцементу на ранніх термінах. Запропоновано використання та вивчено дію добавки тіосульфату кальцію як інтенсифікатора раннього тверднення портландцементу. Досліджено вплив добавки тіосульфату кальцію ($\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) на процеси гідратації та тверднення портландцементу типу СЕМ ІІ/А-52,5R. Встановлено, що введення 0,5–2,0 %(мас.) добавки змінює якісний та кількісний склад продуктів гідратації портландцементу. Згідно з даними рентгенофазового аналізу на ранніх термінах тверднення в портландцементному камені утворюється підвищена кількість волокнистих кристалів еtringіту. Формування такої структури приводить до збільшення показників міцності бетону, що є важливим для виробів із високою ранньою міцністю на згин та стиск. Встановлено, що приріст міцності на стиск/згин на 1 добу тверднення для зразків із добавкою 0,5 %(мас.) тіосульфату кальцію становить 16,3/7,7 %, а для зразків із добавкою 2,0 %(мас.) – 33,7/26,9 %. При цьому максимальна дія тіосульфату кальцію як інтенсифікатора тверднення спостерігається на 1 добу гідратації.

Ключові слова: гідратація портландцементу, еtringіт, міцність на згин, портландит, раннє структуроутворення, тіосульфат кальцію, швидкотверднучий цемент.

Сучасні будівельні технології передбачають високі темпи зведення будівель, що, зокрема можна досягнути за рахунок використання високомарочних цементів, які забезпечують велику міцність у ранні терміни тверднення. Такі властивості цементів є особливо важливими в будівництві

каркасних споруд, де критично важливим є мінімальний час між етапами робіт, зокрема для швидкого переміщення опалубочних систем.

Одним із напрямків вирішення цього завдання є використання прискорювачів тверднення. До таких добавок належать прискорювачі на основі роданідів, тіосульфатів та сульфатів натрію [1–3]. Механізм дії вказаних прискорювачів пов'язаний із процесом лужної активації компонентів цементу, зокрема доменних шлаків, які часто входять до складу різних типів цементів [4]. Однак при їх використанні, особливо в підвищених кількостях, можуть утворюватися висоли, які не лише погіршують зовнішній вигляд бетонів, але й знижують адгезію тинькувальних розчинів до поверхні затверділого бетону.

Ефективними добавками прискорювачами тверднення є водорозчинні солі кальцію. Ці солі містять аніони, які взаємодіють з продуктами гідратації клінкерних мінералів, утворюючи малорозчинні сполуки. Однією з таких добавок є тіосульфат кальцію ($\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), який добре розчиняється у воді, при цьому концентрація його насиченого розчину може досягати 30 % [5].

У роботі досліджено вплив тіосульфату кальцію на міцнісні характеристики портландцементу на ранніх термінах тверднення, а також вивчено зміну фазового складу продуктів гідратації клінкерних мінералів за введення цієї добавки.

Тіосульфат кальцію отримували за спеціально розробленою методикою, яка включала кілька етапів:

- взаємодія гідратного вапна з елементарною сіркою за температури 90 °С;
- окиснення утворених сірчистих сполук кальцію барботуванням повітрям;
- фільтрування та підвищення концентрації солі за допомогою вакуумування.

У результаті отримано 30 %-ний розчин CaS_2O_3 з густиною 1,25 г/см³.

Для досліджень використовували цемент СЕМ ІІ/А-52,5R ПАТ “Івано-Франківськцемент”. Нормальна густоту цементу 38 %, початок тужавлення

90 хв. Як дрібний заповнювач для приготування цементно-піщаного розчину використовували пісок Миколаївського родовища Львівської області. Тіосульфат кальцію до складу в'язучих композицій вводили у кількості 0,5–2,5 % від маси цементу в перерахунку на суху речовину.

Визначення фізико-механічних характеристик зразків проводили на балочках 4×4×16 см за водоцементного відношення 0,45 (співвідношення цемент : пісок = 1 : 3).

Дослідженнями встановлено, що зі збільшенням вмісту тіосульфату кальцію від 0,5 до 2,0 %(мас.) міцність цементного каменю як на стиск, так і на згин динамічно зростає (таблиця). Так, приріст міцності на стиск/згин на 1 добу тверднення для зразків із додатком 0,5 %(мас.) тіосульфату кальцію становить 16,3/7,7 %, а для зразків із додатком 2,0 %(мас.) – 33,7/26,9 %. Подальше збільшення вмісту тіосульфату кальцію до 2,5 %(мас.) призводить до зменшення міцності як на стиск, так і на згин. При цьому необхідно зазначити, що максимальна дія тіосульфату кальцію як інтенсифікатора тверднення спостерігається на 1 добу гідратації, що є визначальним показником для швидкотверднучих цементів. В подальшому на 2 добу тверднення інтенсифікувальна дія тіосульфату кальцію як прискорювача тверднення дещо сповільнюється.

Таблиця 1 – Вплив добавки тіосульфату кальцію на фізико-механічні характеристики портландцементу

Склад №	Вміст CaS_2O_3 , %(мас.)	1 доба тверднення		2 доба тверднення	
		Міцність на стиск/згин, МПа	Приріст міцності на стиск/згин, %	Міцність на стиск/згин, МПа	Приріст міцності на стиск/згин, %
1	0	$\frac{9,8}{2,6}$	–	$\frac{17,9}{3,3}$	–
2	0,5	$\frac{11,4}{2,8}$	$\frac{16,3}{7,7}$	$\frac{18,1}{4,2}$	$\frac{1,1}{27,3}$
3	1,5	$\frac{12,7}{3,1}$	$\frac{29,6}{19,2}$	$\frac{19,9}{4,7}$	$\frac{11,2}{42,4}$
4	2,0	$\frac{13,1}{3,3}$	$\frac{33,7}{26,9}$	$\frac{20,1}{4,8}$	$\frac{12,3}{45,5}$
5	2,5	$\frac{11,8}{3,0}$	$\frac{20,4}{15,4}$	$\frac{19,3}{4,4}$	$\frac{7,8}{33,3}$

Механізм впливу добавки тіосульфату кальцію обумовлений фізико-хімічними процесами гідратації складових портландцементного клінкеру та утворенням нових кристалічних фаз, які є визначальними у формуванні структури цементного каменю та досягнення ним механічних показників на всіх етапах тверднення. За даними рентгенофазового аналізу в системі без добавки тіосульфату кальцію на 1 добу тверднення спостерігається утворення типових продуктів гідратації: портландиту ($d/n = 0,493; 0,263; 0,193$ нм), еtringіту ($d/n = 0,973; 0,561; 0,388$ нм), гідросилікатів кальцію різної основності ($d/n = 0,307; 0,280; 0,183$ нм), а також залишкових негідратованих мінералів C_3S та $\beta\text{-}C_2S$ ($d/n = 0,3022; 0,271; 0,2776; 0,2185$ нм). Натомість для складу з добавкою тіосульфату кальцію в кількості 2,0 %(мас.) на першу добу тверднення практично відсутні рефлекси портландиту, при цьому значно зростають – еtringіту.

На підставі проведених досліджень можна зробити припущення, що під час гідратації цементних мінералів аніони та катіони, що існують в міжпоровій рідині, а також кисень повітря спричиняє окиснення CaS_2O_3 до $CaSO_4$ ($S^{2+} \rightarrow S^{6+}$). Внаслідок цього відбувається взаємодія сульфат-іонів з гідроалюмінатами кальцію за наявності $Ca(OH)_2$ з утворенням еtringіту. Це узгоджується з результатами електронно-мікроскопічних досліджень, якими зафіксовано утворення волокнистих кристалів еtringіту довжиною 1–3 мкм. Утворення додаткової кількості еtringіту в початкові терміни тверднення сприяє зміцненню цементного каменю.

ВИСНОВКИ

Проведеними дослідженнями встановлено ефективність добавки тіосульфату кальцію як прискорювача тверднення для бетонів, де необхідна висока рання міцність на згин. Комплексними фізико-хімічними методами виявлено, що тіосульфат кальцію бере участь у формуванні структури цементного каменю через утворення додаткової кількості еtringіту внаслідок хімічних реакцій окиснення під дією продуктів гідратації цементних мінералів.

Список літератури

1. Dvorkin, L., Nihaeva, Ly. (2021). Modified supersulfated cements. *Zastita Materijala* 62 (4), 340–348. <https://doi.org/10.5937/zasmat2104340D>
2. Subaşı, S. (2009). The effects of accelerator and retarder chemical admixtures on concrete setting time. *Technology*, 12(1), 1–10.
3. Khudhair, M. H. R., El Hilal, B., & Elharfi, A. (2018). Review on chemical (organic) admixtures in the cementitious materials. *J. Mater. Environ. Sci*, 9, 1722–1734. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.6.192>
4. Myrdal, R. (2007). Accelerating admixtures for concrete. State of the art. SINTEF report. <http://hdl.handle.net/11250/2424150>
5. C04B 28/02 (2006.01) WO 2014/118052 A1. Marazzami, B., Kurz, C., Mäder, G., Bürge, C. Accelerator for mineral binding agents.

References:

1. Dvorkin, L., Nihaeva, Ly. (2021). Modified supersulfated cements. *Zastita Materijala* 62 (4), 340–348. <https://doi.org/10.5937/zasmat2104340D>
2. Subaşı, S. (2009). The effects of accelerator and retarder chemical admixtures on concrete setting time. *Technology*, 12(1), 1–10.
3. Khudhair, M. H. R., El Hilal, B., & Elharfi, A. (2018). Review on chemical (organic) admixtures in the cementitious materials. *J. Mater. Environ. Sci*, 9, 1722–1734. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.6.192>
4. Myrdal, R. (2007). Accelerating admixtures for concrete. State of the art. SINTEF report. <http://hdl.handle.net/11250/2424150>
5. C04B 28/02 (2006.01) WO 2014/118052 A1. Marazzami, B., Kurz, C., Mäder, G., Bürge, C. Accelerator for mineral binding agents.

RESEARCH ON THE INFLUENCE OF CALCIUM THIOSULFATE ON THE PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT

Yaroslav YAKYMENKO

Doctor of Technical Sciences,

Iryna LUTSUK

Doctor of Technical Sciences,

Zenon BOROVETS

PhD,

Sofia SHPONTAK

Student,

Lviv Politechnic National University

Abstract: The research is aimed at addressing a pressing issue in the construction industry – the acceleration of Portland cement hardening at early stages. The use of calcium thiosulphate as an early strength enhancer for Portland cement has been proposed and its effects have been studied. The influence of calcium thiosulphate ($\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) on the hydration and hardening processes of Portland cement type CEM II/A-52.5R has been investigated. It has been established that the addition of 0.5–2.0 wt.% of the admixture alters both the qualitative and quantitative composition of Portland cement hydration products. According to X-ray diffraction analysis, an increased amount of fibrous ettringite crystals forms in the cement paste during the early stages of hardening. The formation of such a structure contributes to an

increase in the mechanical strength of concrete, which is crucial for products requiring high early flexural and compressive strength. It was found that the strength gain at 1 day of curing for samples with 0.5 wt.% calcium thiosulphate was 16.3 % in compression and 7.7 % in flexure, while for samples with 2.0 wt.% admixture, the increase reached 33.7 % and 26.9 %, respectively. The maximum effect of calcium thiosulphate as a hardening accelerator was observed at 1 day of hydration.

Key words: *hydration of Portland cement, ettringite, flexural strength, portlandite, early structure formation, calcium thiosulphate, rapid-hardening cement.*

УДК: 544.723

DOI: 10.20535/iwccmm2025326298

**ПІДВИЩЕННЯ СОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ УКРАЇНСЬКОЇ
САПОНІТОВОЇ ГЛИНИ ЩОДО ІОНІВ Fe(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II)
ШЛЯХОМ АКТИВАЦІЇ УЛЬТРАЗВУКОМ ТА ПОДАЛЬШОЇ ХІМІЧНОЇ
МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІМЕРАМИ**

Ольга ОЛЕКСИШИНА,

СТУДЕНТ

Київський Національний Університет імені Тараса Шевченка,

oleksisinao@gmail.com

Еліна ЯНОВСЬКА,

кандидат хімічних наук, доцент

Київський Національний Університет імені Тараса Шевченка,

e.yanovska@knu.ua

Ірина САВЧЕНКО,

доктор хімічних наук, професор

Київський Національний Університет імені Тараса Шевченка,

irassavchenko@knu.ua

Анотація: Досліджені сорбційні властивості сапонітової глини Ташківського родовища Хмельницької області щодо іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) після обробки ультразвуком протягом 10-30 хвилин і подальшої хімічної модифікації поверхні мінералу шляхом *in situ* іммобілізації полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну та адсорбції заздалегідь синтезованого кополімеру полі-(8-метакрилоксихінолін-5-сульфо кислота)-ко-(метилметакрилат)-1:3. За результатами методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту показані зміни параметрів поверхні мінералу після обробки ультразвуком та іммобілізації полімерів. Шляхом термогравіметричного аналізу визначені масові частки полімерів у складі синтезованих композитів і зафіксоване підвищення ефективності методу *in situ* іммобілізації полімеру після обробки мінералу ультразвуком. Знайдено, що у результаті ультразвукової обробки адсорбційна ємність сапоніту зростає щодо іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) у рази, а після подальшої іммобілізації полімерів додатково збільшується на 10-20%.

Ключові слова: сапоніт, сорбція іонів токсичних металів, обробка ультразвуком, *in situ* іммобілізація полімеру, адсорбція кополімеру, полімер-неорганічний композит.

Полімеровмісні адсорбенти широко застосовуються у процесах очищення та регенерації стічних вод, у забезпеченні виробничих замкнутих циклів водопостачання. Розрізняють адсорбенти з іммобілізованими полімерами на неорганічних носіях та ті, у яких неорганічні речовини нанесені на полімерні матриці. У якості неорганічних матриць полімеровмісних композитів усе

частіше використовують екологічно чисті матеріали: поруваті природні мінерали різної хімічної природи, зокрема глини, целюлозні відходи виробництв та побічні продукти сільського господарства, наприклад, клітковину пустих плодів олійної пальми, рисове лущиння, кукурудзяні качани та шкаралупу плодів багатьох рослин тощо [1-3].

Імобілізація на поверхні поруватих неорганічних матриць поліфункціональних полімерів, які можуть одночасно виявляти як іонообмінні властивості, так і здатність до участі у комплексотвірних процесах, підвищує ефективність застосування останніх у якості сорбентів для йонів перехідних токсичних металів. До таких поліфункціональних полімерів можна віднести поліелектроліти з четвертинним атомом нітрогену у боковому (полікатиони) або у головному ланцюзі (полііонени), зокрема такі, як полігексаметиленгуанідін, його похідні, поліанілін, поліакрилова кислота тощо. Але у цих полімерів іонообмінні властивості значно переважають над комплексотвірними, тому сорбенти на їх основі можуть вилучати зі стічних вод переважно аніонні форми багатовалентних металів (молібдати, вольфрамати, хромати та дихромати тощо) або кислотні залишки мінеральних кислот (зокрема нітрати, фосфати, арсенати) характеризуються низькою сорбційною здатністю щодо катіонів перехідних металів. Тому актуальним залишається пошук композитних матеріалів, до складу яких входять полімери з суто комплексотвірними властивостями, які здатні вилучати катіонні форми токсичних металів шляхом їх участі у процесах комплексоутворення з активними (аміно-, азо-, оксохіноліновими, піридиновими, меркапто-, сульфо- тощо) групами у складі іммобілізованих на твердій поверхні полімерів.

Широко відомі ефекти впливу ультразвукової обробки на поруваті природні та синтетичні матеріали, які полягають у додатковому «розритті, активації» пор твердої поверхні у наслідок видалення з них адсорбованої води, газів та залишків розчинників (у випадку синтетичних матеріалів)

Дана робота присвячена дослідженню адсорбційних властивостей сапонітової глини Ташківського родовища на території України щодо іонів

Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) після її обробки ультразвуком і подальшої хімічної модифікації її поверхні шляхом *in situ* іммобілізації полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну та адсорбції заздалегідь синтезованого кополімеру полі-(8-метакрилоксихінолін-5-сульфо кислота)-ко-(метилметакрилат)-1:3. Мета роботи – з'ясувати як попередня обробка ультразвуком і подальша хімічна модифікація обраними полімерами вплине на адсорбційні властивості даного природного мінералу щодо обраних іонів токсичних металів.

Обробку зразків сапоніту ультразвуком проводили на установці «ULTRASONIC CLEANER» моделі PS-20A при напрузі електричного струму 220 V та частоті електричного струму 50/60Hz, потужності ультразвуку 120W та частоті 40KHz, без нагрівання. Зразки мінералу масою по 10 г кожний перед обробкою ультразвуком запаковували у герметичні пакети з застібкою Zip-Lock з попереднім випусканням зайвого повітря.

Хімічну модифікацію поверхні сапоніту, обробленого ультразвуком протягом 20 хвилин (надалі – Sap-US), здійснювали двома способами.

У першому випадку шляхом радикальної полімеризації 5-(4-нітро)фенілазо-8-оксихіноліну на поверхні сапоніту, попередньо обробленого ультразвуком, за методикою, аналогічною [4], був *in situ* іммобілізований полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихінолін. У результаті був отриманий композитний матеріал №1 (надалі – Sap-US]-AzoQN (*in situ*)). У другому, – шляхом адсорбції на поверхні сапоніту кополімеру 5-((4-нітрофеніл)діазеніл)хінолін-8-олу з метилметакрилатом за методикою, аналогічною [5], отриманий композитний матеріал №2 (надалі – Sap-US]-AzoQN-MMA (*adsorb*)).

Факт закріплення полімерів на поверхні сапоніту, попередньо обробленого ультразвуком, встановлено методами ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного аналізу, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, скануючої електронної мікроскопії.

Адсорбційні властивості сапоніту після обробки ультразвуком та синтезованих композитів щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III)

досліджували у статичному режимі. Вибір іонів металів був зумовлений високим рівнем забруднення ними промислових стічних та поверхневих природних вод України, рівнем токсичності цих металів. При цьому 0,1 г сапоніту чи композиту на його основі протягом доби контактував з 25 мл робочих розчинів нітратів відповідних металів різних концентрацій при постійному механічному струшуванні. У результаті проведених досліджень для кожного з цих іонів були побудовані ізотерми адсорбції, з яких визначили значення адсорбційної ємності, що наведені в таблицях 1 та 2.

Таблиця 1 – Порівняння адсорбційної здатності сапоніту до та після обробки ультразвуком протягом 10-30 хвилин щодо іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) з водних розчинів нітратів

Іон	Адсорбційна ємність (ммоль/г) та її приріст після обробки сапоніту ультразвуком протягом 10 (A_{US10}), 20 (A_{US20}) та 30(A_{US30}) хвилин						
	A_0	A_{US10}	A_{US10}/A_0	A_{US20}	A_{US20}/A_0	A_{US30}	A_{US30}/A_0
Fe(III)	0.014	-	-	0.138	9.86	0.123	8.79
Cu(II)	0.017	0.027	1.59	0.040	2.35	0.039	2.29
Pb(II)	0.016	0.017	1.06	0.019	1.19	0.019	1.19
Cd(II)	0.002	0.021	10.5	0.018	9.00	0.022	11.00

Як слідує з даних цієї таблиці, адсорбційна ємність сапоніту щодо іонів Fe(III) після обробки ультразвуком зростає до 10 разів, щодо іонів Cu(II) – у 2,3 рази, щодо іонів Pb(II) – на 20% і щодо іонів Cd(II) збільшується найбільше – у 9-11 разів. Максимальна сорбційна ємність щодо 3-х досліджених іонів (Fe(III), Cu(II), Pb(II)) приматанна зразку сапоніту, обробленому ультразвуком протягом 20 хвилин.

Отримані шляхом обробки ізотерм сорбції іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) на поверхні синтезованих композитів значення сорбційної ємності зібрані у таблиці 2 і порівняні з такими для вихідного мінералу, обробленого ультразвуком та композитами на основі вихідного сапоніту з *in situ* іммобілізованим полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліном та адсорбованим кополімером 5-((4-нітрофеніл)діазеніл)хінолін-8-олу та метилметакрилату, наведеними у [4-6].

Таблиця 2 – Порівняння сорбційної ємності (А) щодо іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II) та Cd(II) вихідного, оброблено ультразвуком сапоніту та композитів на його основі

Іон	Адсорбційна ємність А, ммоль/г					
	Вихідний сапоніт [6]	Сапоніт, оброблений ультразвуком протягом 20 хв	Sap]-AzoQN (<i>in situ</i>) [4]	Sap-US]-AzoQN (<i>in situ</i>)	Sap]-AzoQN-MMA (adsorb) [5]	Sap-US]-AzoQN-MMA (adsorb))
Fe(III)	0.014	0.138	-	0.103	0.085	0.117
Cu(II)	0.017	0.040	0.035	0.044	0.059	0.036
Pb(II)	0.016	0.019	0.033	0.018	0.025	0.021
Cd(II)	0.002	0.018	-	0.013	0.020	0.020

З даних, наведених у таблиці 2, можна зробити загальний висновок про те, що ультразвуковий вплив та хімічна модифікація поверхні сапоніту обраними полімерами в цілому покращують адсорбційну здатність вихідного мінералу щодо іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II) та Cd(II). Зокрема:

– щодо іонів Fe(III) найбільше зростання адсорбційної ємності зафіксоване у результаті ультразвукового впливу на сапоніт. При цьому адсорбційна ємність у порівнянні з вихідним сапоніном зросла майже у 10 (9,86) разів. Серед досліджених композитів на основі сапоніту найвищу сорбційну ємність має сапоніт, оброблений ультразвуком, з *in situ* іммобілізованим полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліном (Sap-US]-AzoQN (*in situ*)). Його сорбційна ємність зросла у порівнянні з вихідним мінералом у понад 7 (7,35) разів, проте становить лише 75% від такої для попередньо обробленого ультразвуком сапоніту;

– щодо іонів Cu(II) максимальне значення сорбційної ємності притаманне вихідному сапоніту з адсорбованим кополімером 5-((4-нітрофеніл)діазеніл)хінолін-8-олу та метилметакрилату Sap]-AzoQN-MMA. Його адсорбційна ємність вища за таку для вихідного сапоніту у майже 3,5 (3,47) разів. Ультразвукова обробка сапоніту приводить до зростання його адсорбційної ємності щодо іонів Cu(II) у понад 2 (2,35) рази, а подальша хімічна модифікація *in situ* іммобілізованим полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліном, ще додатково збільшує її на 10%;

- щодо іонів Pb(II) найбільше зростання адсорбційної ємності зафіксоване для вихідного сапоніту, *in situ* модифікованого полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліном (Sap]-AzoQN (*in situ*)). Його адсорбційна ємність у порівнянні з вихідним сапоніном зросла у 2 (2,06) рази. А ультразвукова обробка сапоніту протягом 20 хвилин приводить до зростання адсорбційної ємності щодо іонів Pb(II) лише на 20%;
- ультразвуковий вплив на сапоніт протягом 20 хвилин приводить до зростання адсорбційної ємності щодо іонів Cd(II) майже у 9 разів. А подальше закріплення на поверхні обробленого ультразвуком кополімеру 5-((4-нітрофеніл)діазеніл)хінолін-8-олу та метилметакрилату збільшує адсорбційну ємність мінералу щодо іонів Cd(II) ще на 10%.

Таким чином, хімічна модифікація обраними полімерами поверхні сапоніту після його обробки ультразвуком приводить до подальшого покращення адсорбційної здатності щодо іонів Pb(II) – на 20%, щодо іонів Cu(II) та Cd(II) – на 10% і її зменшення щодо Fe(III) на 25%.

Отримані результати можна пояснити наступним чином:

- за результатами дослідження поверхні сапоніту після обробки ультразвуком та подальшої хімічної модифікації методами низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та скануючої електронної мікроскопії слідує, що ультразвукова обробка розкриває, вивільняє пори на поверхні мінералу, що і спричиняє зростання кількості адсорбованих іонів металів. Подальша хімічна модифікація поверхні різними методами призводить до покриття цих пор полімерами.
- адсорбція досліджених металів синтезованими композитами відбувається за двома механізмами – по-перше, шляхом адсорбції у пори мінералу (фізична адсорбція), по-друге, шляхом утворення різнолігандних комплексів з активними центрами структурних ланок модифікованих полімерів, а саме: за рахунок заміни аквалігандів у вихідних аквакомплексах металів на нітро-, хіноліновмісні чи азогрупи у складі закріплених на поверхні полімерів (хімічна адсорбція). Оскільки подальша хімічна модифікація поверхні різними методами призводить також до покриття пор на поверхні мінералу полімерами, то

вилучення іонів металів за першим механізмом зменшується, і сумарні кількісні показники адсорбції металоіонів за двома механізмами зростають незначним чином.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що ультразвукова обробка сапонітової глини протягом 10-30 хвилин приводить до зростання адсорбційної здатності щодо іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II) та Cd(II). Зокрема зафіксоване найбільше значення сорбційної ємності щодо іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II) сапоніту, обробленого ультразвуком протягом 20 хв, а щодо іонів Cd(II) – після обробки протягом 30 хвилин.

Здійснена хімічна модифікація поверхні сапоніту, попередньо обробленого протягом 20 хвилин ультразвуком, шляхом *in situ* іммобілізації полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліном та адсорбції кополімеру 5-((4-нітрофеніл)діазеніл)хінолін-8-олу з метилметакрилатом У результаті цього отримані два нові композитні матеріали.

За результатами термогравіметричного аналізу синтезованих композитів та сапоніту, попередньо обробленого ультразвуком, знайдено, що масова частка закріплених полімерів у складі обох композитів становить близько $23 \pm 0,5$ мас. %, що свідчить про підвищення ефективності *in situ* іммобілізації полімеру після обробки мінералу ультразвуком приблизно у 10 разів.

За результатами обробки ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на поверхні синтезованих композитів встановлено, що іммобілізація полімерів на поверхні сапоніту, попередньо обробленого ультразвуком, призвела до зменшення поруватості поверхні мінералу, а саме: до зменшення питомої площі поверхні у 7-9 разів та зменшенням середнього об'єму пор у 2,5-3,5 рази з одночасним зростанням діаметру пор приблизно у 2 рази.

Встановлено, що хімічна модифікація обраними полімерами поверхні сапоніту після його обробки ультразвуком приводить до подальшого покращення адсорбційної здатності щодо іонів Pb(II) – на 20%, щодо іонів Cu(II) та Cd(II) – на 10% і її зменшення щодо Fe(III) на 25%.

Список літератури:

1. Kanmani, P.; Aravind, J.; Kamaraj, M.; Sureshbabu, P.; Karthikeyan, S. (2017). Environmental Applications of Chitosan and Cellulosic Biopolymers: A Comprehensive Outlook. *Bioresour. Technol.*, 242, 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.119>.
2. Феденко, Ю., & Діденко, Д. (2024). Огляд методів очищення стічних вод від сполук різної природи та генезису. Екологічні аспекти. *Вісник Херсонського національного технічного університету*, (4 (91)), 160-165..
3. Joseph, L., Jun, B. M.; Flora, J. R. V.; Park, C. M.; Yoon, Y. (2019). Removal of Heavy Metals from Water Sources in the Developing World Using Low-Cost Materials: A Review. *Chemosphere*, 229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
4. Grishkewich, N.; Mohammed, N.; Tang, J.; Tam, K. C. (2017). Recent Advances in the Application of Cellulose Nanocrystals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 29, 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.01.005>.
5. Янушевська О. І., Донцова Т. А., Алексик А. І., Власенко Н. В., Діденко О. З., Нипадимка А. С. (2020). Поверхневі та структурні властивості глинистих матеріалів на основі природного сапоніту. *Глини та глинисті мінерали*, 68 (5), 465-475.
6. Yue, Y., Zhu, W., Ishag, A., Zhang, B., & Sun, Y. (2024). Ultrasonic-assisted activation of clay for efficient removal of U (VI) and Cr (VI). *Journal of the American Ceramic Society*, 107(12), 7973-7981.
7. I. Savchenko, E. Yanovska, D. Sternik, O. Kychkyruk Sorption properties of porous aluminosilicate minerals of Ukraine, *in situ* modified by poly[5-(p-nitrophenylazo)-8-methacryloxyquinoline] of toxic metal ions // *Applied Nanoscience*. – 2023. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02951-x>
8. I. Savchenko, E. Yanovska, D. Sternik, O. Kychkyruk Synthesis and sorption properties of hybrid composite materials based on saponite and copolymer 5-(4'-nitro)-phenylazo-8-methacryloxyquinoline: MMA // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2024. – V.768, №14. – P. 682-692. <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2358728>.
9. Yanovska, E., Savchenko, I., Sternik, D., Kychkyruk, O. (2023), Adsorption properties of natural Ukrainian saponite clay with adsorbed poly [8-hydroxyquinoline methacrylate] to Pb(II), Cu(II) and Fe(III) ions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 750, 69–79. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073038>.

References:

1. Kanmani, P.; Aravind, J.; Kamaraj, M.; Sureshbabu, P.; Karthikeyan, S. (2017). Environmental Applications of Chitosan and Cellulosic Biopolymers: A Comprehensive Outlook. *Bioresour. Technol.*, 242, 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.119>.
2. Fedenko, Yu., & Didenko, D. (2024). Ohliad metodiv ochyshchennia stichnykh vod vid spoluk riznoi pryrody ta henezysu. Ekolohichni aspekty. *Visnyk Khersonskoho natsionalnoho tekhnichnoho universytetu*, (4 (91)), 160-165..
3. Joseph, L., Jun, B. M.; Flora, J. R. V.; Park, C. M.; Yoon, Y. (2019). Removal of Heavy Metals from Water Sources in the Developing World Using Low-Cost Materials: A Review. *Chemosphere*, 229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
4. Grishkewich, N.; Mohammed, N.; Tang, J.; Tam, K. C. (2017). Recent Advances in the Application of Cellulose Nanocrystals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 29, 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.01.005>.
5. Ianushevska O. I., Dontsova T. A., Aleksyk A. I., Vlasenko N. V., Didenko O. Z., Nypadymka A. S. (2020). Poverkhnevi ta strukturni vlastyvosti hlynystykh materialiv na osnovi pryrodnoho saponitu. *Hlyny ta hlynysti mineraly*, 68 (5), 465-475.
6. Yue, Y., Zhu, W., Ishag, A., Zhang, B., & Sun, Y. (2024). Ultrasonic-assisted activation of clay for efficient removal of U (VI) and Cr (VI). *Journal of the American Ceramic Society*, 107(12), 7973-7981.

7. I. Savchenko, E. Yanovska, D. Sternik, O. Kychkyruk Sorption properties of porous aluminosilicate minerals of Ukraine, in situ modified by poly[5 (p nitrophenylazo) 8 methacryloxyquinoline] of toxic metal ions // Applied Nanoscience. – 2023. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02951-x>
8. I. Savchenko, E. Yanovska, D. Sternik, O. Kychkyruk Synthesis and sorption properties of hybrid composite materials based on saponite and copolymer 5-(4-nitro)-phenylazo-8-methacryloxyquinoline: MMA // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2024. – V.768, №14. – P. 682-692. <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2358728>.
9. Yanovska, E., Savchenko, I., Sternik, D., Kychkyruk, O. (2023), Adsorption properties of natural Ukrainian saponite clay with adsorbed poly [8-hydroxyquinoline methacrylate] to Pb(II), Cu(II) and Fe(III) ions. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 750, 69–79. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073038>.

INCREASE OF SORPTION CAPACITY OF THE UKRAINIAN CLAY SAPONITE TOWARDS Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) IONS BY ULTRASOUND ACTIVATION AND CHEMICAL MODIFICATION OF THE SURFACE WITH POLYMERS

Olha OLEKSYSHYNA

Student ,

Elina YANOVSKA

PhD,

Irina SAVCHENKO

Doctor of Chemical Sciences,

Taras Shevchenko National University of Kyiv

Abstract *The sorption properties of saponite clay from the Tashkivske deposit in the Khmelnytskyi region towards Fe(III), Cu(II), Pb(II), and Cd(II) ions were studied after ultrasonic treatment for 10–30 minutes and subsequent chemical modification of the mineral surface via in situ immobilization of poly-5-(4-nitro)phenylazo-8-methacryloxyquinoline and adsorption of a pre-synthesized copolymer poly-(8-methacryloxyquinoline-5-sulfonic acid)-co-(methyl methacrylate)-1:3. Based on the results of the low-temperature nitrogen adsorption-desorption method, changes in the surface parameters of the mineral after ultrasonic treatment and polymer immobilization were shown. Using thermogravimetric analysis, the mass fractions of the polymers in the synthesized composites were determined, and an increase in the efficiency of the in situ polymer immobilization method after ultrasonic treatment of the mineral was recorded. It was found that as a result of ultrasonic treatment, the adsorption capacity of saponite towards Fe(III), Cu(II), Pb(II), and Cd(II) ions increases several times, and after subsequent polymer immobilization additionally increases by 10–20%.*

Key words: *saponite, sorption of toxic metal ions, ultrasonic treatment, in situ polymer immobilization, copolymer adsorption, polymer-inorganic composite.*

УДК: 546

DOI: 10.20535/iwscmm2025326635

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИТІВ ЛЕГОВАНИХ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТІВ З ФЕРИТОМ МАГНІЮ

Єва КОМАЩЕНКО,

студентка

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

evakoma0809@gmail.com

Наталія СТРУТИНСЬКА,

Доктор хімічних наук, старший дослідник

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

n.strutynska@knu.ua

Оксана ЛІВІЦЬКА,

Доктор філософії

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

oksanalivitska@gmail.com

Анотація. В роботі наведено результати дослідження особливостей формування композитів на основі модифікованих кальцій фосфатів з феритами магнію за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^{+} : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : (24-y) : y : x : 2x$ ($x = 2$ та 15 , $y = 0$ чи 2) відпалених при температурах 600 та 700 °C. Встановлено, що підвищення вмісту катіонів магнію і феруму у вихідному розчині, що передбачало зростання вмісту фериту у складі композиту призводить до формування модифікованих біфазних кальцій фосфатів з однаковим вмістом фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Показано, що синтезовані композити на основі біфазних кальцій фосфатів з феритом характеризуються активністю щодо часткового розчинення у модельному розчині, що можна регулювати через реалізацію часткового заміщення фосфат-аніону на карбонат у складі фази апатитового типу. Це є важливим для одержання матеріалів для контрольованого відновлення кісткової тканини.

Ключові слова: активність *in vitro*, біфазні кальцій фосфати, ІЧ-спектроскопія, мікроелементи, ферити

Пошук біоматеріалів, що мають розширені функціональні властивості є актуальною потребою для сучасної ортопедії. Значну увагу приділяють розробці біомагнітних матеріалів, що включають в себе біокераміку на основі фосфатів кальцію в поєднанні з різноманітними магнітними компонентами, зокрема феритами, їх застосування є перспективним в області локальної магнітної гіпертермії, а також для контрольованої та цільової доставки

лікарських засобів [1-3]. Серед кальцій фосфатів особливу роль займають їх біфазні суміші на основі гідроксиапатиту ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, що є остеокондуктивними та біоактивними, а оскільки вони поєднують в собі переваги обох фаз, як результат демонструють більшу швидкість регенерації кістки, в порівнянні з використанням кожного компонента окремо [4]. Іонне модифікування є способом до розширення функціоналізації таких матеріалів, легування іонами Mg^{2+} та Zn^{2+} дозволяє стимулювати біологічні процеси, а також зумовлює стабілізацію фази на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, яка в свою чергу забезпечує вищу швидкість біорезорбції. Цьому ж процесу сприяє і часткове заміщення PO_4^{3-} на CO_3^{2-} аніон, що значною мірою присутній у кальцій фосфатах біологічного походження [5]. У якості магнітного матеріалу, доцільно розглядати MgFe_2O_4 або леговані аналоги на його основі, оскільки для них характерні біосумісність, стабільність та висока ефективність намагніченості [6].

Метою роботи було дослідити особливості формування композитів на основі модифікованих кальцій з різним вмістом магній фериту за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : 24 : x : 2x$ та $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : 22 : 2 : x : 2x$ ($x = 2$ та 15), що передбачало формування модифікованих кальцій фосфатів з 10 чи 50мас. % $\text{Mg}(\text{FeO}_2)_2$. Синтезовані зразки були відпалені при 600 та 700°C та проаналізовані методами порошкової рентгенографії та ІЧ спектроскопії для встановлення кореляцій між співвідношеннями компонентів у системі та фазовим складом продуктів взаємодії. Оцінено вплив складу синтезованих зразків на зміну рН модельного розчину при 37°C впродовж 7 діб.

Зразки синтезовано за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : 24 : x : 2x$ та $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : 22 : 2 : x : 2x$ ($x = 2$ та 15) з використанням як вихідні компоненти: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4HCO_3 та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.»). Композити

охарактеризовано методами рентгенівської дифракції на порошках (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, діапазон $2\theta = 5-60^\circ$) та ІЧ-спектроскопії (спектрометр PerkinElmer Spectrum BX, у діапазоні частот $400-4000\text{ см}^{-1}$). Активність *in vitro* досліджено у модельному розчині при $\text{pH} = 7.45$ та температурі 37°C . Значення pH розчинів у присутності синтезованих фаз вимірювали кожні 24 години, з використанням рН-метра (ОНАУS Started 2100).

Згідно результатів дифракції на порошках для зразків, одержаних за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : 24 : 2 : 4$ та $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : 22 : 2 : 2 : 4$ та нагрітих при 600°C одержано біфазні кальцій фосфати (суміш фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) з різним співвідношенням основних компонентів. Встановлено, що збільшення кількості катіонів магнію та феруму у вихідному розчині призводить до підвищення вмісту фази на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у складі біфазних кальцій фосфатів до $50\text{мас}\%$, одержаних з безкарбонат-вмісних розчинів. Підтверджено, що додавання карбонату у вихідний розчин сприяє формуванню композитів на основі біфазної суміші з вищим вмістом фази апатитового типу (масове співвідношення фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ становить 2:1) (Рис.1). Аналіз фазового складу зразків після відпалу при температурі 700°C виявив підвищення кристалічності зразків, у порівнянні для відповідних, нагрітих до 600°C що відображається у звуженні рефлексів усіх фаз (Рис. 1).

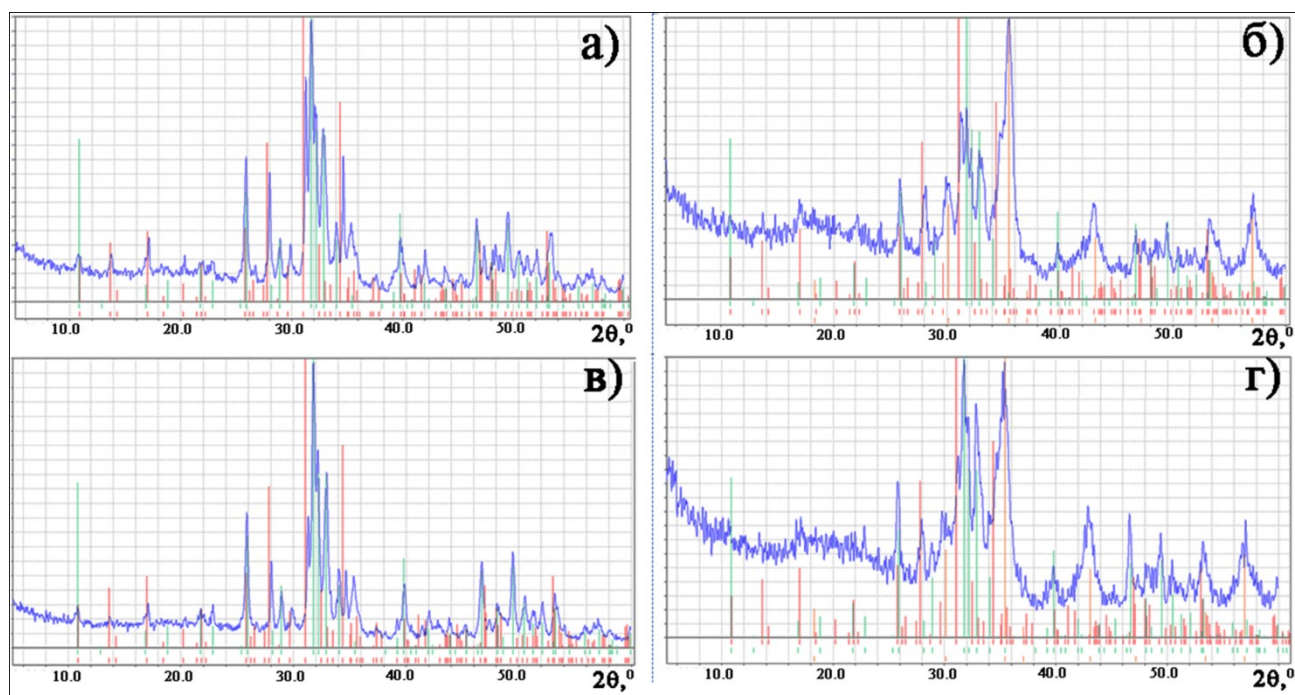


Рис. 1. Дифрактограми зразків, синтезованих за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^{+} : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : (24-y) : y : x : 2x$ ($x = 2$ та 15 , $y = 0$ (а, б) чи 2 (в, г)) відпалених при температурі 700°C .

ІЧ-спектри синтезованих зразків наведено на Рис. 2. Присутні смуги коливань PO_4 тетраедрів в частотних діапазонах $980\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ (ν_1 та ν_3) та $550\text{--}610\text{ cm}^{-1}$ (ν_4), та коливальні моди OH^- -групи при 3570 cm^{-1} . Смуги у діапазонах 3100 та 3600 cm^{-1} належать до коливань сорбованої води. Смуги в діапазонах $1410\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ були віднесені до валентних, а при 881 cm^{-1} до деформаційних коливань CO_3^{2-} . В низькочастотних областях спектру спостерігаються коливання характерні для деформаційних коливань зв'язку Fe-O в октаедричних позиціях фази фериту.

Оцінено вплив фазового складу синтезованих композитів на значення рН модельного розчину ($\text{pH} = 7.45$) при 37°C впродовж 7 діб. Результати наведено на Рис. 3. Аналіз одержаних результатів показав, що незалежно від складу композиту у перші 24 год спостерігається зростання значення рН, що обумовлене частковим розчиненням фосфатної компоненти та свідчить про активність матеріалів.

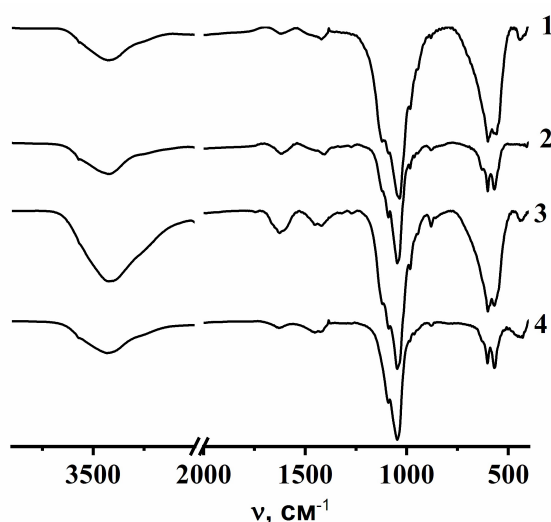


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків, синтезованих за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : (24-y) : y : x : 2x$ ($y = 0: x = 2$ (крива 2) та 15 (крива 1); $y = 2: x = 2$ (крива 4) та 15 (крива 3) відпалених при температурі 700 °С.

У випадку композитів, що містять карбонатвмісний апатит, активність є дещо вищою і зберігається впродовж усього терміну досліджень 168 год (Рис. 3. Крива 3). Встановлено, що легування кальцій фосфату апатитового типу карбонат-аніоном з одночасним легуванням мікроелементами (натрієм та цинком) дозволяє підвищувати активність композиту щодо часткового розчинення, що є особливо важливим для процесів відновлення пошкодженої кісткової тканини.

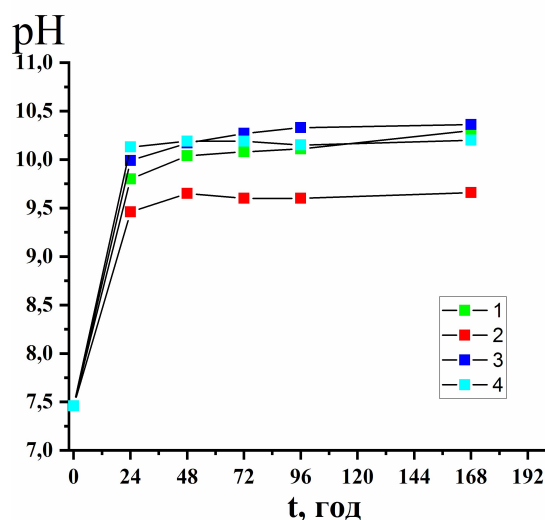


Рис. 3. Зміна рН модельного розчину у присутності зразків, синтезованих за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : (24-y) : y : x : 2x$ ($y = 0: x = 2$ (крива 2) та 15 (крива 1); $y = 2: x = 2$ (крива 4) та 15 (крива 3) відпалених при температурі 700 °С.

ВИСНОВКИ

Здійснено синтез композитів біфазних кальцій фосфатів з феритом магнію (10 чи 50 мас%) з водного розчину, з подальшим нагріванням до температур 600 та 700 °C та встановлено, що додавання карбонату у вихідному розчині сприяє підвищенню вмісту фази апатитового типу, в той час, як підвищення кількості катіонів магнію та феруму у вихідному розчині для систем, що містили 50 мас% фериту, призводить до зростання вмісту фази на основі β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у складі біфазних кальцій фосфатів до 50мас%. Покращення активності композитних матеріалів щодо часткового розчинення може бути здійснено через модифікування аніонної підґратки фази апатитового типу карбонат-аніоном.

ПОДЯКА

Роботу виконано за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України (реєстраційний номер №2023.03/0109).

Список літератури:

1. Tithito, T., Sillapaprayoon, S., Chantho, V., Pimtong, W., Thongbunchoo, J., Charoenphandhu, N., Krishnamra, N., Yong, N., Lert-Itthiporn, A., Maneeprakorn, W., & Pon-On, W. (2024). Evaluation of magnetic hyperthermia, drug delivery and biocompatibility (bone cell adhesion and zebrafish assays) of trace element co-doped hydroxyapatite combined with Mn–Zn ferrite for bone tissue applications. *RSC Advances*, 14(40), 29242–29253. <https://doi.org/10.1039/d4ra03867c>
2. Oliveira, T. M., Berti, F. C. B., Gasoto, S. C., Schneider, B., Stimamiglio, M. A., & Berti, L. F. (2021). Calcium Phosphate-Based Bioceramics in the treatment of osteosarcoma: drug delivery composites and magnetic hyperthermia agents. *Frontiers in Medical Technology*, 3. <https://doi.org/10.3389/fmedt.2021.700266>
3. Akila, B., Kogularasu, S., Vasu, D., Sakthinathan, S., Chen, Y.-L., Chiu, T.-W., & Chang-Chien, G.-P. (2024). Bio-waste derived hierarchical hydroxyapatite core–Shell manganese ferrite ceramic biomaterial: Structural, morphological characterization, and controlled drug release properties. *Ceramics International*, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.317>.

4. Hidayati, N. N., Fitri, E. N., Novita, Sari, A. F., Juliana, N. V., Yuliati, A., Munadziroh, E., Rianti, D., Agustantina, T. H., & Nirwana, I. (2025). Osteoconductivity of biphasic calcium phosphate as a bone graft in bone regeneration process: Scoping review. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 2025, 25(01), 987-998. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2025.25.1.4044>
5. Sainz, M. A., Serena, S., & Caballero, A. (2023). Synthesis and properties of Zn and Zn–Mg-doped tricalcium phosphates obtained by Spark Plasma Sintering. *Ceramics International*, 49(12), 19569-19577. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.104>.
6. Manivasagan, P., Ashokkumar, S., Manohar, A., Joe, A., Han, H., Seo, S., Thambi, T., Duong, H., Kaushik, N. K., Kim, K. H., Choi, E. H., & Jang, E. (2023). Biocompatible calcium Ion-Doped Magnesium ferrite nanoparticles as a new family of photothermal therapeutic materials for cancer treatment. *Pharmaceutics*, 15(5), 1555. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15051555>

References:

1. Tithito, T., Sillapaprayoon, S., Chantho, V., Pimtong, W., Thongbunchoo, J., Charoenphandhu, N., Krishnamra, N., Yong, N., Lert-Itthiporn, A., Maneeprakorn, W., & Pon-On, W. (2024). Evaluation of magnetic hyperthermia, drug delivery and biocompatibility (bone cell adhesion and zebrafish assays) of trace element co-doped hydroxyapatite combined with Mn–Zn ferrite for bone tissue applications. *RSC Advances*, 14(40), 29242–29253. <https://doi.org/10.1039/d4ra03867c>
2. Oliveira, T. M., Berti, F. C. B., Gasoto, S. C., Schneider, B., Stimamiglio, M. A., & Berti, L. F. (2021). Calcium Phosphate-Based Bioceramics in the treatment of osteosarcoma: drug delivery composites and magnetic hyperthermia agents. *Frontiers in Medical Technology*, 3. <https://doi.org/10.3389/fmedt.2021.700266>
3. Akila, B., Kogularasu, S., Vasu, D., Sakthinathan, S., Chen, Y.-L., Chiu, T.-W., & Chang-Chien, G.-P. (2024). Bio-waste derived hierarchical hydroxyapatite core–Shell manganese ferrite ceramic biomaterial: Structural, morphological characterization, and controlled drug release properties. *Ceramics International*, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.317>.
4. Hidayati, N. N., Fitri, E. N., Novita, Sari, A. F., Juliana, N. V., Yuliati, A., Munadziroh, E., Rianti, D., Agustantina, T. H., & Nirwana, I. (2025). Osteoconductivity of biphasic calcium phosphate as a bone graft in bone regeneration process: Scoping review. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 2025, 25(01), 987-998. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2025.25.1.4044>

5. Sainz, M. A., Serena, S., & Caballero, A. (2023). Synthesis and properties of Zn and Zn–Mg-doped tricalcium phosphates obtained by Spark Plasma Sintering. *Ceramics International*, 49(12), 19569-19577. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.104>.
6. Manivasagan, P., Ashokkumar, S., Manohar, A., Joe, A., Han, H., Seo, S., Thambi, T., Duong, H., Kaushik, N. K., Kim, K. H., Choi, E. H., & Jang, E. (2023). Biocompatible calcium Ion-Doped Magnesium ferrite nanoparticles as a new family of photothermal therapeutic materials for cancer treatment. *Pharmaceutics*, 15(5), 1555. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15051555>

SYNTHESIS AND RESEARCH OF COMPOSITES OF DOPED CALCIUM PHOSPHATES WITH MAGNESIUM FERRITES

Eva KOMASCHENKO

Student,

Natalia STRUTYNSKA

Doctor of Chemical Sciences,

Oksana LIVITSKA

PhD,

Taras Shevchenko National University of Kyiv

Abstract. *The work presents the investigation results of the features of composites formation based on modified calcium phosphates with magnesium ferrites at molar ratios $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Zn}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 38,5 : 1,0 : 1,0 : (24-y) : y : x : 2x$ ($x = 2$ and 15 , $y = 0$ or 2) and heated at the temperatures 600 and 700 °C. It was found that increasing of magnesium and iron cations amount in the initial solution, which predicted an increase of ferrite content in the composition of composite material led to formation of modified biphasic calcium phosphates with the same amount of both phases based on $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. It is shown that the synthesized composites based on biphasic calcium phosphates with ferrite are characterized by activity towards partial dissolution in a model solution, which can be regulated by partial substitution of phosphate anion with carbonate in apatite-related phase. This is important for obtaining materials for controlled bone tissue regeneration.*

Key words: *activity in vitro, biphasic calcium phosphates, IR-spectroscopy, trace elements, ferrite*

УДК 691.542 : 666.9.022

DOI: 10.20535/iwscmm2025326702

АСПЕКТИ РОЗШИРЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ ВИРОБНИЦТВА ЦЕМЕНТУ

Наталія ДОРОГАНЬ,

К.т.н., доц.,

КПІ імені Ігоря Сікорського

nataliyadorogan@ukr.net

Валентин СВІДЕРСЬКИЙ,

Д.т.н., проф.,

КПІ імені Ігоря Сікорського

xtkm@kpi.ua

Лев ЧЕРНЯК,

Д.т.н., проф.,

КПІ імені Ігоря Сікорського

lpchernyak@ukr.net

Олег ШНИРУК,

Асистент,

КПІ імені Ігоря Сікорського

shnyruk@gmail.com

Вікторія ПАХОМОВА,

Асистент,

КПІ імені Ігоря Сікорського

pahomovakyiv@gmail.com

***Анотація.** У доповіді показано можливість розширення сировинної бази виробництва цементного клінкеру при зменшенні витрат карбонатних і глинистих природних матеріалів. Методика досліджень поєднує застосування аналізу комп'ютерних розрахунків сировинних композицій з хімічним, рентгенофазовим аналізом та технологічними тестуваннями згідно діючих стандартів. Проведено аналіз складів сировинних сумішей на основі системи крейда-відходи виробництва паперу (скоп)-відсіву видобутку перліту з варіюванням кількісного співвідношення компонентів при заданих характеристиках продукту випалу. Визначено склади сумішей з введенням 16 – 36 мас.% скопу. Показано особливості фазоутворення цементного клінкеру в інтервалі максимальних температур випалу 1200-1400 °С та показників властивостей цементу. Визначена можливість регулювання термінів тужавлення при варіюванні вмісту скопу та кількісного співвідношення компонентів вихідної сировинної суміші.*

Ключові слова: *властивості, клінкер, скоп, суміш сировинна, склад для випалу, фазоутворення, цемент.*

Вступ – стан питання

Розширення сировинної бази виробництва силікатних матеріалів та композитів із застосуванням відходів інших галузей промисловості є актуальною задачею, що комплексно вирішує питання хімічної технології, ресурсозбереження та охорони довкілля [1,2]. У значному ступені це стосується ресурсоемного виробництва цементу [3].

Відома значна кількість досліджень та розробок в цьому напрямку. Так, у виробництві цементу і бетону використовуються відходи інших галузей промисловості, у найбільшій кількості доменний шлак як заміник частини клінкеру при помелі. До складу сировинних сумішей - для виготовлення клінкеру вводять незначну кількість (1,5-5,0 мас. %) залізовмісних відходів промисловості як флюсуючі добавки.

Зважаючи на велику масоємність сумішей для виготовлення цементного клінкеру видається доцільним збільшення в їх складі кількості відходів промисловості як техногенної сировини. При цьому серед багатотоннажних відходів привертає увагу скоп, що утворюється в сучасному виробництві паперу та картону [4,5]. Скоп являє собою суміш целюлозних волокон, дисперсних органічних і неорганічних речовин. Хіміко-мінералогічний склад та теплотвірна здатність скопу визначили напрямки досліджень і розробок по його утилізації в енергетичному та агропромисловому комплексах, для виготовлення будівельних матеріалів [6-9]. При цьому щодо будівельних матеріалів запропоновано використання скопу як наповнювача при виготовленні тепло- і звукоізоляційних плит та як сировинний компонент маси для виготовлення керамзиту і аглопориту – спучених гранульованих керамічних матеріалів, що отримують шляхом випалу при температурі $\geq 1150^{\circ}\text{C}$.

Подана робота присвячена розвитку технологічних засад використання скопу як техногенної сировини для виготовлення цементного клінкеру.

Характеристика об'єктів та методів дослідження

Об'єктом дослідження стали сировинні суміші для виготовлення цементного клінкеру на основі силікатної системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. При цьому було застосовано:

- крейду Здолбунівського родовища Рівненської обл.;
- перліт Берегівського родовища Закарпатської обл.;
- скоп – відходи виробництва паперу ПрАТ «Київський картонно-паперовий комбінат» [10].

За хімічним складом (табл. 1) проби досліджуваної сировини характеризуються рядами:

- за вмістом CaO - крейда > скоп > перліт;
- за вмістом SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 - перліт > скоп > крейда.

Таблиця 1. Хімічний склад сировини

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	в.п.п
крейда	0,77	0,25	0,13	-	55,0	0,25	0,08	-	-	43,49
перліт	72,08	12,92	1,50	0,90	0,88	0,63	-	3,76	4,33	3,0
скоп	10,23	7,80	0,56	0,27	25,77	1,27	0,20	0,33	0,17	50,41

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини показав:

- основним породоутворюючим мінералом здолбунівської крейди є кальцит (97,6 мас.%) з домішками доломіту (1,2 мас.%), кварцу та каолініту – відповідно 0,5 і 0,6 мас.%;

- перліт характеризується розвиненою склофазою із кристалічними включеннями кварцу та польового шпату;

- скоп характеризується розвитком кристалічних фаз кальциту, каолініту, кварцу із включеннями польового шпату (рис. 1).

В роботі використовували сполучення сучасних фізико-хімічних методів аналізу із стандартизованими тестуваннями властивостей сировини та в'язучих речовин [11-13].

Рентгенофазовий аналіз (порошкові препарати) за допомогою дифрактометру ДРОН-3М (випромінювання $\text{Cu K}\alpha$ 1-2, напруга 40 kV, струм 20 mA, швидкість 2 град/хв.).

Відповідно до сучасної технології в'яжучих сировинні суміші визначеного складу готували шляхом дозування компонентів по масі, змішування та гомогенізації при помелі у кульовому млині, випалу і помелу кінцевого продукту.

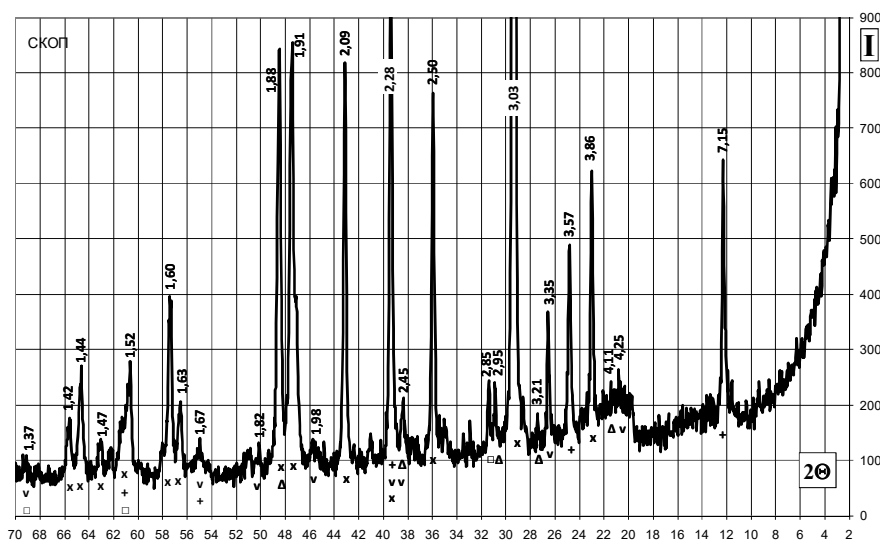


Рис. 1. Дифрактограма проби скопу: + каолініт, x кальцит, v кварц, Δ польовий шпат

Всі зразки дослідних сумішей, показники яких порівнювали, сушили та випалювали разом, аби виключити можливість різниці в ступеню термічної обробки.

Аналіз системи крейда – скоп - перліт

За результатами комп'ютерних розрахунків з використанням створеної програми «Клінкер» [14] встановлено, що в системи крейда–скоп–перліт можливий вміст відходів паперового виробництва в сировинній суміші для виготовлення цементного клінкеру в інтервалі значень $\text{KH}=0,80\text{-}0,95$ становить від 15,7 до 53,3 мас. % (рис. 2).

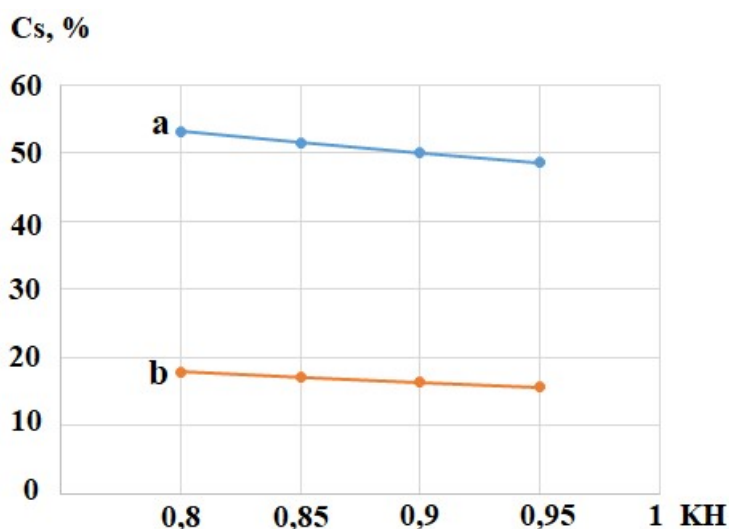


Рис. 2. Залежність вмісту скопу (Cs) в суміші на основі системи крейда - перліт від коефіцієнту насичення КН клінкеру при кремнеземному модулі $n=2,0$ (а) і $n=3,5$ (б)

При коефіцієнті насичення $КН = 0,90$ в інтервалі значень кремнеземного модуля $n=2,0-3,5$ можливий вміст скопу становить від 16,3 до 50,1 мас. %. При цьому в'язучий матеріал має підвищений глиноземний модуль $p = 8,4-11,1$.

Для дослідження було обрано сировинні суміші 09-3 і 09-6, що відрізняються вмістом скопу та кількісним співвідношенням компонентів (табл. 2). Вказані склади порівнювали з відомим виробничим Вк.

Таблиця 2 – Склад сировинних сумішей

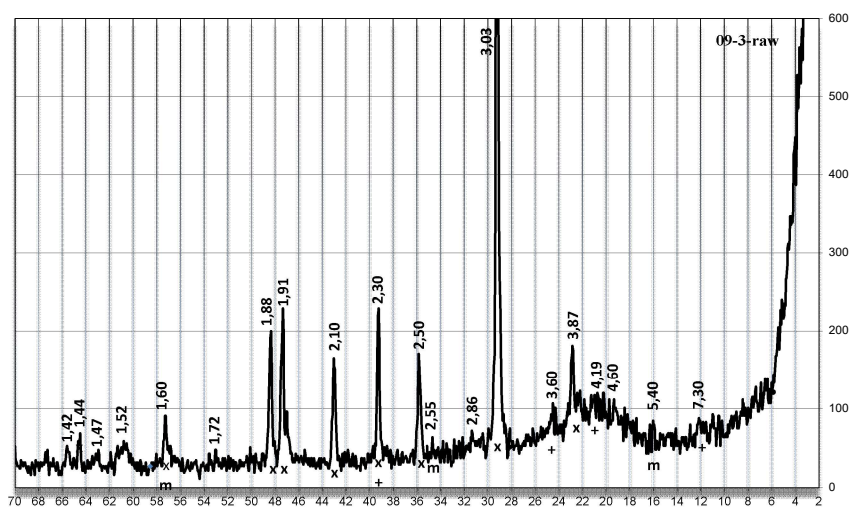
Код проби	Вміст компонентів, мас. %				
	крейда здовбунівська	глина кривинська	скоп	перліт	червоний шлам
Вк	77,2	21,1	-	-	1,7
09-3	53,3	-	36,3	10,4	-
09-6	68,5	-	16,3	15,2	-

Вочевидь за хімічним складом серед досліджуваних сумішей найбільш відрізняється проба 09-3, що при введенні 36,3 мас. % скопу та кількісному співвідношенні перліту і скопу 1 : 3,5 характеризується співвідношеннями $SiO_2 : Al_2O_3 = 2,6$, $CaO : SiO_2 = 3,1$, $CaO : Al_2O_3 = 8,7$ при вмісті оксидів заліза 0,45 % (табл. 3).

Таблиця 3 Хімічний склад сировинних сумішей

Код проби	Вміст оксидів, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	В.П.П
Вк	14,14	3,93	2,21	43,32	0,64	0,10	35,66
09-3	12,49	4,54	0,45	39,13	0,68	0,23	42,48
09-6	14,29	3,65	0,43	42,20	0,48	0,13	38,82

Наведеним даним речовинного та хімічного складу суміші 09-3 відповідає композиція породоутворюючих мінералів кальцит – каолініт - муліт (рис. 3).


Рис. 3. Дифрактограма сировинної суміші 09-3: х кальцит, + каолініт, m муліт

Хімічний склад клінкеру із досліджуваних сумішей корелюється з їх вихідним складом (табл. 4).

Таблиця 4 Хімічний склад клінкеру

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Вк	21,98	6,11	3,43	67,33	0,99	0,16
09-3	21,71	7,90	0,78	68,03	1,18	0,40
09-6	23,36	5,96	0,71	68,97	0,79	0,21

Вказані особливості речовинного та хіміко-мінералогічного складу досліджуваних сумішей визначають відмінності характеристик та фазового складу цементного клінкеру.

Так, у випадку сумішей на основі системи крейда – скоп – перліт проба 09-6 прогнозно характеризується превалюючим утворенням C₃S при співвідношенні C₃S : C₂S = 3,1 (табл. 5). У випадку проби 09-3 прогнозується більший розвиток фази C₃A.

Рентгенофазовий аналіз проби 09-3 з 10,4 мас. % перліту та 36,3 мас. % скопу дозволив дослідити процес фазоутворення клінкеру в інтервалі максимальних температур випалу 1200 – 1400 °С (рис. 4, 5).

Таблиця 5 Характеристики та фазовий склад клінкеру

Код проби	Характеристики клінкеру			Вміст кристалічних фаз, %			
	КН	n	p	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Вк	0,91	2,30	1,78	58,2	16,33	14,29	10,43
09-3	0,90	2,50	10,13	57,17	18,48	19,61	2,35
09-6	0,90	3,51	8,39	61,52	19,89	14,59	2,14

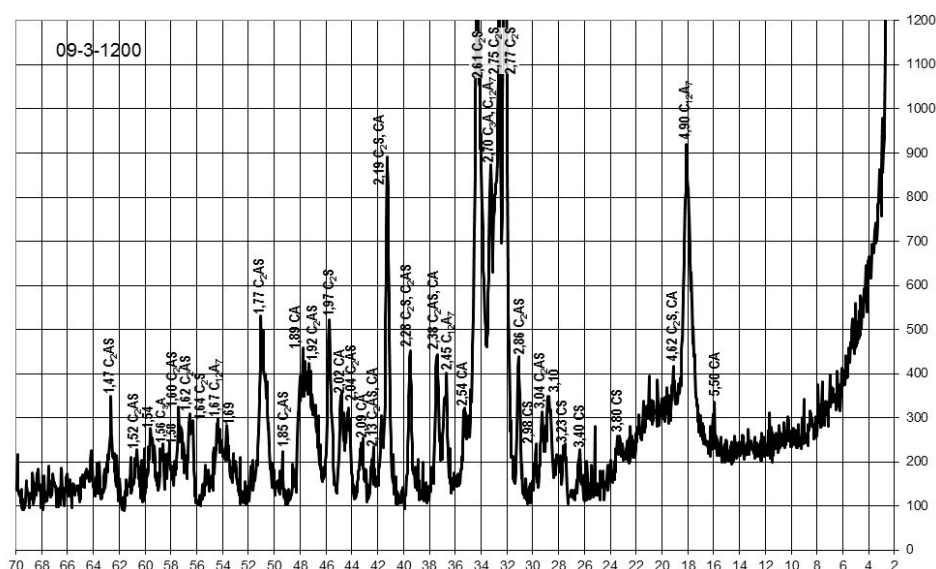


Рис. 4. Дифрактограма проби 09-3 (1200 °C)

Встановлено, що при збільшенні максимальної температури випалу від 1200 до 1400 °С матеріал відрізняється:

- щодо кристалічних фаз силікатів кальцію – утворенням C₃S (1,63, 2,19, 3,02 Å) та інтенсифікацією розвитку воластоніту CS (2,97 Å);
- щодо кристалічних фаз алюмосилікатів кальцію - значно меншим утворенням геленіту C₂AS (2,86, 1,92, 1,77 Å);
- щодо кристалічних фаз алюмінатів кальцію – значним утворенням C₃A (2,70 Å); при зменшенні кількості CA (2,54, 5,50 Å) та майєніту C₁₂A₇ (4,90 Å);

- більшою кількістю кристалічного кварцу (3,35, 4,25 Å).

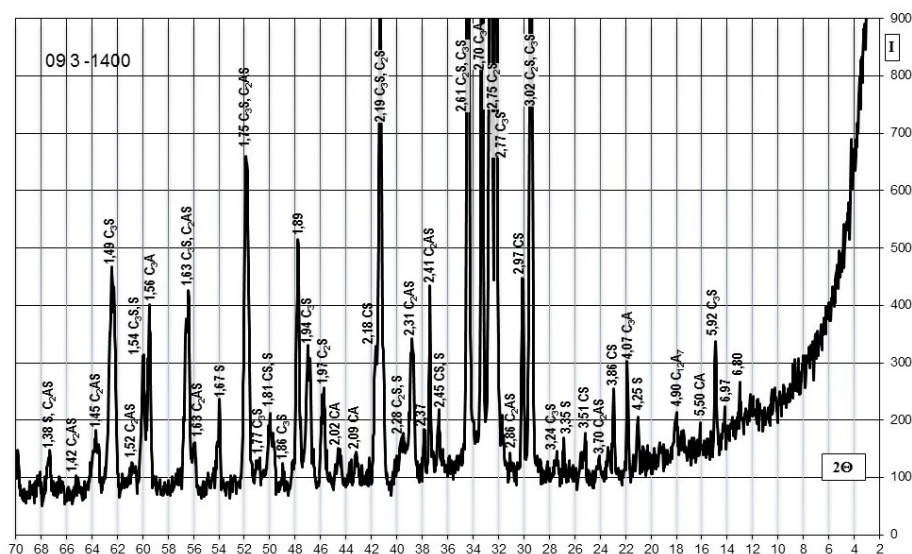


Рис. 5. Дифрактограма проби 09-3 (1400 °С)

Згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 [15] за швидкістю тузавлення після випалу на максимальну температуру 1200 °С проба 09-3 відноситься до групи швидкотузавляючих (термін початку від 15 до 45 хв.), характерними представниками якої вважаються ангідритовий і глиноземистий цемент (табл. 6).

Таблиця 6 Властивості цементу

		Вк	09-3	
Максимальна температура випалу, °С		1400	1200	1400
Тонина помелу, залишок на ситі 008, мас.%		14	13	14
Термін тузавлення, хв	початок	30	15	60
	кінець	115	240	75
Міцність на стиск через 28 діб, МПа		29,0	26,9	38,7

При підвищенні максимальної температури випалу до 1400 °С цемент з проби 09-3 відноситься до групи нормальнотузавляючих (термін початку від 45

до 120 хв.), характерними представниками якої вважаються портландцемент і шлакопортландцемент.

ВИСНОВКИ

1. Перспективний розвиток сировинної бази виробництва цементу передбачає зменшення об'ємів використання природної сировини, родовища якої відносять до вичерпних і невідновлювальних ресурсів. В цьому зв'язку підвищується актуальність інноваційних рішень по створенню нових сировинних сумішей із використання багатотоннажних відходів різних галузей господарства, в тому числі скопу від виробництва паперу і картону.

2. Доцільність використання скопу як техногенної сировини в технології цементу визначається особливостями хіміко-мінералогічного складу - наявністю повного комплексу оксидів, необхідних для утворення при випалі заданого фазового складу та можливістю інтенсифікації спікання.

3. Ефективність практичного використання скопу на основі наведених розробок визначається:

- з позицій технології - можливістю регулювання термінів тужавлення при варіюванні кількості відходів у складі вихідних сировинних сумішей;
- з позицій ресурсозбереження – збільшенням об'ємів утилізації багатотоннажних відходів промисловості.

Список літератури:

1. Удачкин, И., Пащенко, А., & Черняк, Л. (1988). Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов. Будівельник, 104 с.
2. Моссур П.М., Негода С.В. (2007). Техногенное минеральное сырье и его использование в Украине, ГИАБ . № 6. С.299-307.
3. Пащенко А.А., Мясникова Е.А., Евсютин Е.Р. (1990). Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих, Вища шк., 223 с.
4. Monte M.C., Fuente E., Blanco A., Negro C. (2009). Waste management from pulp and paper production in the European Union, Vol. 29. Is. 1, pp. 293-308.
5. Simao L., Hotza D., Raupp-Pereira F., Labrincha J. A., Montedo O. R. K. (2018). Wastes from pulp and paper mills - a review of generation and recycling alternatives, Cerâmica, Vol. 64, No. 371, pp. 443-453.

6. Gopal M. (1986). The scope for utilizing jute wastes as raw materials in various industries: A review, *Agricultural Wastes*, Vol. 15, Is. 2, pp. 149-158.
7. Кирсанов А. С. (2002) Утилизация отходов бумажной промышленности в производстве гранулированных теплоизоляционных материалов : автореф. дис. на соискание научн, ступени канд. техн. наук : спец. 03.00.16 «Экология», 20 с.
8. Баталии Б., Козлов И. (2004). Строительные материалы на основе скопа - отхода целлюлозно-бумажной промышленности, *Строительные материалы*, №1, С. 42-43.
9. Ширинкина Е. С., Айтжанова У. М. (2016). Переработка скопа, образующегося в технологическом процессе картонно-бумажного производства, *European science*, № 2(12),. с. 13-16.
10. Тахтуев Б. Г. (2005). Переработка отходов картонно-бумажных производств, Тезисы 2-й Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов», Харьков, с. 224.
11. Свідерський . В.А., Черняк Л.П., Дорогань Н.О., Сікорський О.О. (2024). Методи дослідження складу та структури композитів та сировинних матеріалів: навч. посіб. КПІ ім. Ігоря Сікорського, 165 с.
12. Брагіна Л.Л., Корогодська А.М., Пітак О.Я. та ін (2012). Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посібник у 2-х ч. Ч.1. Технологічні розрахунки в хімічних технологіях тугоплавких неметалевих і силікатних, за ред. М.І. Рищенко. Підручник НТУ «ХПІ», 332 с.
13. Taylor W. Purves. (2017). *Practical Cement Testing*, Forgotten Books, 334 p.
14. Свідерський В.А., Черняк Л.П., Дорогань Н.О., Сорока А.С. (2014). Програмне забезпечення технології портландцементу, *Строительные материалы и изделия*, № 1 (84), С. 16-17.
15. ДСТУ Б В.2.7-91-99. В'язучі мінеральні. Класифікація. – Введ. 01.03.1999. – К.: Держбуд України, 1999. – 26 с.

References:

1. Udachkyn, Y., Pashchenko, A., & Cherniak, L. (1988). *Kompleksnoe razvitye syrevoi bazy promyshlennosty stroytelnykh materyalov*. Budivelnik, 104 s.
2. Mossur P.M., Nehoda S.V. (2007). *Tekhnohennoe myneralnoe syre y cho yspolzovanye v Ukrainyе*, НУАВ . № 6. S.299-307.
3. Pashchenko A.A., Miasnykova E.A., Evsiutyn E.R. (1990). *Энергосберегаиushchye y bezotkhodnye tekhnolohyy poluchenyia viazhushchykh*, Vyshcha shk., 223 s.
4. Monte M.C., Fuente E., Blanco A., Negro C. (2009). *Waste management from pulp and paper production in the European Union*, Vol. 29. Is. 1, pp. 293-308.
5. Simao L., Hotza D., Raupp-Pereira F., Labrincha J. A., Montedo O. R. K. (2018). *Wastes from pulp and paper mills - a review of generation and recycling alternatives*, *Cerâmica*, Vol. 64, No. 371, pp. 443-453.
6. Gopal M. (1986). The scope for utilizing jute wastes as raw materials in various industries: A review, *Agricultural Wastes*, Vol. 15, Is. 2, pp. 149-158.
7. Kyrсанov A. S. (2002) *Utylyzatsiya otkhodov bumazhnoi promyshlennosty v proyzvodstve hranulyrovannykh teployzolyatsyonnykh materyalov* : avtoref. dys. na soyskanye nauchn, stupeny kand. tekhn. nauk : spets. 03.00.16 «Эkolohyia», 20 s.
8. Batalyy B., Kozlov Y. (2004). *Stroytelnye materyaly na osnove skopa - otkhoda tselliulozno-bumazhnoi promyshlennosty*, *Stroytelnye materyaly*, №1, С. 42-43.
9. Shyrynkyna E. S., Aitzhanova U. M. (2016). *Pererabotka skopa, obrazuiushchehosia v tekhnolohycheskom protsesse kartonno-bumazhnoho proyzvodstva*, *European science*, № 2(12),. s. 13-16.
10. Takhtuev B. H. (2005). *Pererabotka otkhodov kartonno-bumazhnykh proyzodstv*, *Tezysy 2-y Mezhdunarodnoi konferentsyy «Sotrudnychestvo dlia resheniya problemy otkhodov»*, Kharkov, s. 224.

11. Sviderskyi V.A., Cherniak L.P., Dorohan N.O., Sikorskyi O.O. (2024). Metody doslidzhennia skladu ta struktury kompozytiv ta syrovynnykh materialiv: navch. posib. KPI im. Ihoria Sikorskoho, 165 s.
12. Brahina L.L., Korohodska A.M., Pitak O.Ia. ta in (2012). Khimichna tekhnolohiia tuhoplavkykh nemetalevykh i sylikatnykh materialiv u prykladakh i zadachakh: navch. posibnyk u 2-kh ch. Ch.1. Tekhnolohichni rozrakhunky v khimichnykh tekhnolohiiakh tuhoplavkykh nemetalevykh i sylikatnykh, za red. M.I. Ryshchenka. Pidruchnyk NTU «KhPY», 332 s.
13. Taylor W. Purves. (2017). Practical Cement Testing, Forgotten Books, 334 p.
14. Sviderskyi V.A., Cherniak L.P., Dorohan N.O., Soroka A.S. (2014). Prohramne zabezpechennia tekhnolohii portlandtsementu, Stroytelnye materyaly y yzdelyia, № 1 (84), S. 16-17.
15. DSTU B V.2.7-91-99. Viazhuchi mineralni. Klasyfikatsiia. – Vved. 01.03.1999. – K.: Derzhbud Ukrainy, 1999. – 26 s.

ASPECTS OF EXPANDING THE RAW MATERIAL BASE FOR CEMENT PRODUCTION

Nataliya DOROGAN

PhD,

Valentyn SVIDERSKYI

Doctor of Technical Sciences,

Lev CHERNYAK

Doctor of Technical Sciences,

Oleg SHNYRUK

Assistant,

Viktoriya PAHOMOVA

Assistant,

Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

Abstract. *The report shows the possibility of expanding the raw material base for cement clinker production while reducing the consumption of carbonate and clayey natural materials. The research methodology combines the use of computer-based analysis of raw material compositions with chemical, X-ray phase analysis, and technological testing according to current standards. The composition of raw material mixtures is analyzed based on the chalk-waste from papkru production-screening from perlite extraction system with varying the quantitative ratio of components at given characteristics of the firing product. The compositions of mixtures with the introduction of 16–36 wt.% of osmium were determined. The features of the phase formation of cement clinker in the range of maximum firing temperatures of 1200–1400 °C and the properties of cement were shown. The possibility of regulating the setting time by varying the content of osmium and the quantitative ratio of the components of the initial raw material mixture has been determined.*

Key words: *properties, clinker, scopus, raw material mixture, firing composition, phase formation, cement.*

INFLUENCE OF DIFFERENT TYPES OF DEFLOCULANTS ON THE RHEOLOGY AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF CERAMIC SLIDER FOR SANITARY CERAMICS
СУДК: 624.012.45
DOI: 10.20535/iwccmm2025327477

**ОГЛЯД ЗАСОБІВ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ІРЖАВОЇ АРМАТУРИ
В ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЯХ**

Аліна СУГОНЯКО,
Студент
КПІ ім. Ігоря Сікорського
suhoniako.alina@lil.kpi.ua

Дмитро МОНЖЕРАН,
Аспірант
КПІ ім. Ігоря Сікорського
info@rbst.pro

Олексій СІКОРСЬКИЙ,
К.т.н., ст. викладач
КПІ ім. Ігоря Сікорського
o.sikorsky@kpi.ua

Анотація: У статті розглянуто сучасні різновиди хімічних засобів для відновлення іржавої арматури в залізобетонних конструкціях. Проаналізовано їх хімічний склад, механізм дії, особливості застосування, зокрема щодо очищення, пасивації та формування захисного покриття арматури. Розглянуто принципи роботи засобів на основі ортофосфатів, танінів, лужних гідроксидних розчинів, а також цинкових сполук, що забезпечують ефективний катодний захист. Особливу увагу приділено технологічним аспектам підготовки поверхні, включаючи очищення від іржі, знежирення та знепилення. Проведено порівняльний аналіз засобів за критеріями хімічного складу, швидкості реакції, зручності нанесення, сумісності з бетоном і подальшим покриттям. У роботі наведено таблиці властивостей найбільш ефективних складів і проілюстровано основні етапи застосування. Визначено переваги та обмеження окремих груп засобів у контексті довготривалого захисту арматури в умовах експлуатації різного ступеня агресивності. Матеріали статті можуть бути використані як довідкова база для інженерів-будівельників, проєктантів, спеціалістів з технічного обстеження та відновлення конструкцій.

Ключові слова: бетон, гідроксиди, захист сталі, корозія арматури, пасивація, підготовка поверхні, фосфати, хімічні засоби

Вступ

Корозія арматури — одне з основних явищ, що скорочує термін експлуатації залізобетонних конструкцій, особливо в умовах підвищеної

вологості, дії солей і кислот [1]. Згідно з останніми дослідженнями, близько 50% усіх пошкоджень залізобетону викликані корозійними процесами [5]. При виявленні іржі на відкритій арматурі необхідно застосовувати ефективні засоби для її стабілізації та захисту (див. рис. 1).



Рис. 1. Приклади оголеної іржавої арматури в залізобетонних конструкціях

Хімічні препарати, призначені для обробки арматури, умовно поділяються на знеіржувачі, пасиватори та покривні бар'єрні системи [2]. Вибір засобу залежить від стану арматури, умов експлуатації, кліматичної зони, типу бетонної конструкції та вимог до тривалості ефекту.

Основні типи засобів

1. Засоби на основі ортофосфатів

Фосфатні склади вступають у реакцію з іржею, утворюючи фосфати заліза, які створюють пасивний захисний шар. Вони мають високу адгезію до металу та можуть бути основою для подальшого нанесення захисних покриттів [3]. Крім того, ці засоби мають невисоку вартість і прості в застосуванні в умовах об'єктів капітального будівництва.

2. Органічні таніни та кислоти

Ці біологічні компоненти зв'язують іони заліза, стабілізують корозійні продукти та утворюють бар'єрний шар. Застосовуються переважно у легких умовах експлуатації, екологічно безпечні [4]. Нові дослідження підтверджують перспективність танінових складів у поєднанні з органічними поліамідами [6].

3. Алкалінні засоби на основі гідроксидів

Гідроксидні сполуки, зокрема натрію або калію, підвищують рН середовища до рівня, за якого корозія припиняється. Вони ефективні в поєднанні з додатковими антикорозійними бар'єрами [2]. Потрібна ретельна підготовка поверхні та суворе дотримання інструкцій з безпеки через агресивність лужного середовища.

4. Цинковмісні антикорозійні суміші

Цинкові пасти або фарби працюють за принципом катодного захисту. Вони захищають сталь, «жертвуючи» цинком як активнішим металом [1]. Нещодавні продукти містять наночастинки цинку, що покращує захист у тривалому періоді експлуатації [7].

5. Комбіновані багатокомпонентні системи

Засоби нового покоління поєднують фосфатні інгібітори, гідрофобізатори та полімерні дисперсії, забезпечуючи багатоетапний захист арматури [8]. Вони прості в нанесенні, швидко висихають та забезпечують високу стійкість до повторного зволоження.

Для всебічного аналізу хімічних засобів різного типу їх було зведено в одну порівняльну таблицю. Критеріями для порівняння були вибрані: механізм дії, швидкість реакції засобу, підготовка поверхні, зручність нанесення, вимоги до безпеки при роботі (див. табл. 1).

Найбільш агресивною дією володіють лужні засоби. При їх застосуванні необхідно ретельно слідкувати за безпекою фахівців та використовувати відповідні засоби індивідуального захисту. Ці засоби будуть давати найшвидший результат, але з іншої сторони потребують ретельного очищення поверхні від іржі.

Мабуть до найбільш розповсюджених і популярних засобів можна віднести на основі ортофосфорної кислоти. Ці продукти добре пасивують іржу, їх можна наносити всіма підручними засобами. Швидкість реакції та вимоги до безпеки середні.

Цинковмісні продукти проти іржі найкраще працюють при знежиренні поверхні. Володіють середніми вимогами до безпеки та швидкістю реакції.

Таблиця. 1. Властивості засобів проти іржі та зручність їх застосування

Тип засобу	Механізм дії	Швидкість реакції	Підготовка поверхні	Зручність нанесення	Вимоги до безпеки
1	2	3	4	5	6
Ортофосфатні	Пасивація іржі	Середня	Сухе чищення	Пензель, валик	Середні
Танінові та органічні	Хелатування іонів Fe	Повільна	Мінімальна	Занурення, розпилення	Низькі
Гідроксидні	Лужне середовище	Висока	Повне очищення	Ручне нанесення	Високі
Цинковмісні	Катодний захист	Середня	Обезжирення	Кисть, розпилювач	Середні
Комбіновані	Пасивація + покриття	Висока	Мінімальна	Розпилювач	Середні

Хелатування іонів залізу за допомогою засобів на основі таніну володіють низькими вимогами до безпеки та потребують мінімальної підготовки поверхні. Достатньо тільки очистити арматуру від слабо закріплених продуктів корозії. Ці хімічні продукти можна наносити на іржу, яка буде перетворюватись на непроникний до води та кисню шар. Недоліком цих засобів є повільна швидкість реакції.

Найбільш універсальними є комбіновані засоби, які поєднують в собі переваги компонентів різної дії в своєму складі одночасно. Зазвичай вони одночасно пасивують поверхню і створюють захисне полімерне або неорганічне покриття.

ВИСНОВКИ

1. Для ефективного відновлення арматури необхідно враховувати хімічний склад, умови нанесення та експлуатаційне середовище [3].

2. Ортофосфатні та цинкові засоби демонструють найвищу ефективність у жорстких умовах [1, 3, 7].
3. Танінові продукти є екологічними, але мають обмеження в умовах підвищеної вологості [4, 6].
4. Комбіновані системи нового покоління вважаються перспективними для довготривалого захисту та сумісні з усіма типами арматури [8].
5. Підготовка поверхні — критичний етап перед нанесенням будь-якого засобу [2].

Список використаної літератури

1. Neville, A. M. (2011). *Properties of concrete*. Pearson Education. <https://www.pearson.com/en-us/subject-catalog/p/properties-of-concrete/P2000000004573>
2. Emmons, P. H., & Vaysburd, A. M. (1994). Performance criteria for concrete repair materials. *ACI Materials Journal*, 91(5), 492–498. <https://doi.org/10.14359/4226>
3. Mehta, P. K., & Monteiro, P. J. (2014). *Concrete: Microstructure, properties, and materials* (4th ed.). McGraw-Hill Education. <https://doi.org/10.1036/0071797874>
4. American Concrete Institute. (2010). *Guide to durable concrete (ACI 201.2R-08)*. ACI. <https://doi.org/10.14359/51664224>
5. Sadowski, L., & Nikoo, M. (2022). A review of corrosion damage detection and protection methods in reinforced concrete. *Construction and Building Materials*, 328, 127044. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127044>
6. Torres, J., & Ortega, J. M. (2023). Tannin-based rust converters for steel protection: Advances and perspectives. *Materials Chemistry and Physics*, 290, 127332. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127332>
7. Zhang, Y., & Li, C. (2021). Zinc-rich coatings with nanoparticles for improved corrosion resistance. *Progress in Organic Coatings*, 157, 106331. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106331>
8. Chen, Z., Wang, L., & Liu, H. (2023). Hybrid corrosion inhibitors for steel in concrete: Recent developments. *Cement and Concrete Composites*, 144, 104608. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.104608>

References

1. Neville, A. M. (2011). *Properties of concrete*. Pearson Education. <https://www.pearson.com/en-us/subject-catalog/p/properties-of-concrete/P2000000004573>
2. Emmons, P. H., & Vaysburd, A. M. (1994). Performance criteria for concrete repair materials. *ACI Materials Journal*, 91(5), 492–498. <https://doi.org/10.14359/4226>
3. Mehta, P. K., & Monteiro, P. J. (2014). *Concrete: Microstructure, properties, and materials* (4th ed.). McGraw-Hill Education. <https://doi.org/10.1036/0071797874>
4. American Concrete Institute. (2010). *Guide to durable concrete (ACI 201.2R-08)*. ACI. <https://doi.org/10.14359/51664224>
5. Sadowski, L., & Nikoo, M. (2022). A review of corrosion damage detection and protection methods in reinforced concrete. *Construction and Building Materials*, 328, 127044. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127044>

6. Torres, J., & Ortega, J. M. (2023). Tannin-based rust converters for steel protection: Advances and perspectives. *Materials Chemistry and Physics*, 290, 127332. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127332>
7. Zhang, Y., & Li, C. (2021). Zinc-rich coatings with nanoparticles for improved corrosion resistance. *Progress in Organic Coatings*, 157, 106331. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106331>
8. Chen, Z., Wang, L., & Liu, H. (2023). Hybrid corrosion inhibitors for steel in concrete: Recent developments. *Cement and Concrete Composites*, 144, 104608. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.104608>

ОГЛЯД ЗАСОБІВ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ІРЖАВОЇ АРМАТУРИ В ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЯХ

Alina SUGONYAKO

Student,

Dmitro MONZHERAN

PhD student,

Oleksiy SIKORSKY

PhD, senior lecturer,

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Abstract: *The article considers modern types of chemical agents for the restoration of rusty reinforcement in reinforced concrete structures. Their chemical composition, mechanism of action, and application features are analyzed, in particular regarding cleaning, passivation, and formation of a protective coating of reinforcement. The principles of operation of agents based on orthophosphates, tannins, alkaline hydroxide solutions, and zinc compounds that provide effective cathodic protection are considered. Particular attention is paid to technological aspects of surface preparation, including rust cleaning, degreasing, and dust removal. A comparative analysis of agents is carried out according to the criteria of chemical composition, reaction speed, ease of application, compatibility with concrete, and subsequent coating. The paper provides tables of properties of the most effective compositions and illustrates the main stages of application. The advantages and limitations of individual groups of agents in the context of long-term protection of reinforcement in operating conditions of varying degrees of aggressiveness are determined. The materials of the article can be used as a reference base for civil engineers, designers, and specialists in technical inspection and restoration of structures.*

Keywords: *concrete, chemicals, hydroxides, passivation, phosphates, steel corrosion, steel protection, surface preparation*

УДК: 691.54:624.21

DOI: 10.20535/iwccmm2025327475

ВЛАСТИВОСТІ ТА СКЛАД РЕМОНТНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ МОСТІВ

Антоніна ПИСЬМЕННА,

Студент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

Pysmennana.antonina@lil.kpi.ua

Дмитро МОНЖЕРАН,

Аспірант

КПІ ім. Ігоря Сікорського

info@rbst.pro

Олексій СІКОРСЬКИЙ,

К.т.н., ст. викладач

КПІ ім. Ігоря Сікорського

o.sikorsky@kpi.ua

Анотація: У статті проведено розгорнутий огляд сучасних ремонтних сумішей, які застосовуються для відновлення мостових конструкцій різного типу. Особливу увагу приділено характеристикам найбільш популярних матеріалів, включаючи полімерцементні, сульфатостійкі, мінеральні армовані та швидкотвердіючі склади. Проаналізовано їхню ефективність в умовах високих навантажень, перепадів температур, впливу солей і хімічно агресивних середовищ. Представлено порівняльний аналіз за ключовими експлуатаційними показниками: міцність, морозостійкість, водонепроникність, адгезія та довговічність. Враховано також особливості нанесення, час твердіння, зчеплення з підложкою та поведінку при тривалих механічних впливах. На основі огляду рекомендовано конкретні типи сумішей для окремих умов ремонту мостів, зокрема аварійних, запланованих і комплексних відновлювальних заходів. Ілюстративні матеріали, фотографії та структурні схеми сприяють глибшому розумінню ефективності кожного рішення. Результати дослідження можуть бути корисними для інженерів-проектувальників, будівельників та технічних фахівців у галузі мостового будівництва та експлуатації.

Ключові слова: морозостійкість, полімерцемент, ремонт мостів, ремонтні суміші, сульфатостійкість, швидкотвердіючі матеріали

Вступ

Мости відіграють ключову роль у транспортній інфраструктурі, забезпечуючи безперервність потоків людей та вантажів. Через постійний вплив змінних кліматичних умов, агресивного середовища (солей, кислот,

промислових викидів), динамічних навантажень та процесів старіння, бетонні й залізобетонні конструкції мостів потребують періодичного ремонту [1].

Ремонтні суміші, які застосовуються для відновлення пошкоджених ділянок, повинні відповідати жорстким вимогам щодо адгезії, тріщиностійкості, водонепроникності та довговічності [2]. Правильний вибір матеріалу визначає не лише якість ремонту, а й безпеку експлуатації всієї конструкції. Метою даної статті є систематизація та порівняння основних типів ремонтних сумішей, що найчастіше використовуються в сучасній практиці ремонту мостів, з урахуванням їхньої ефективності, технологічних особливостей та експлуатаційних переваг [3].

Основні типи ремонтних сумішей

1. Полімерцементні суміші

Полімерцементні склади мають підвищену адгезію до старого бетону та відмінну тріщиностійкість. Вони є універсальними і можуть застосовуватись як для тонкошарових ремонтів, так і для більш глибоких реконструкцій [1, 4]. Завдяки полімерним модифікаторам вони характеризуються високою водонепроникністю та морозостійкістю, що особливо важливо в умовах сезонних коливань температур.

2. Швидкотвердіючі суміші

Ці склади призначені для аварійного ремонту, коли обмежено час виконання робіт. Вони забезпечують високу початкову міцність вже через 1–2 години після нанесення, що дозволяє оперативно відновити рух на мосту [2, 3]. Зазвичай містять спеціальні прискорювачі твердіння, однак мають короткий час життєздатності.

3. Сульфатостійкі суміші

Завдяки використанню сульфатостійкого цементу та спеціальних добавок, ці матеріали демонструють стійкість у хімічно агресивному середовищі [5]. Вони ефективні при ремонті мостів, розташованих поблизу промислових

об'єктів або водойм, де підвищений рівень сульфатів у воді може викликати руйнування стандартних цементних композицій.

4. Мінеральні суміші з фіброволокном

Ці суміші містять армувальні компоненти (металеву або поліпропіленову фібру), що підвищують механічну міцність і тріщиностійкість [4]. Вони ідеально підходять для ділянок, що зазнають динамічних і ударних навантажень, таких як деформаційні шви та кромки плит.

Додаткові критерії вибору

Окрім основних технічних параметрів, при виборі ремонтної суміші слід враховувати такі чинники:

- Сумісність з існуючими конструкційними матеріалами;
- Складність підготовки поверхні;
- Витрати на матеріали та логістику;
- Наявність сертифікатів відповідності [1, 5].

Для більш глибокого аналізу та порівняння між собою різних за складом та властивостями ремонтних сумішей їх було зведено в таблицю (табл. 1). Експлуатаційними показниками для порівняння було вибрано: міцність на стиск, морозостійкість, водонепроникність, час твердіння та сферу застосування.

У разі необхідності повести швидкий ремонт і запустити транспортне сполучення слід використовувати швидкотвердіючу суміш перевагою якої є швидкій набір експлуатаційної міцності та адгезії до підготовленої поверхні. Її недоліками будуть середні показники морозостійкості, водонепроникності та стійкості до дії агресивних середовищ. Також термін експлуатації даного ремонту скоріше за все буде незначним і значно програвати іншим, більш спеціалізованим ремонтним сумішам.

Таблиця 1. Порівняльна таблиця

Тип суміші	Міцність (МПа)	Морозостійкість	Водонепроникність	Час твердіння	Сфера застосування
1	2	3	4	5	6
Полімер цементна	40–60	Висока	Висока	3–5 годин	Універсальна, декоративна

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6
Швидко твердіюча	60–80	Середня	Середня	1–2 години	Аварійний ремонт
Сульфато стійка	35–50	Висока	Висока	4–6 годин	Агресивне середовище
Мінеральна з фіброю	50–70	Дуже висока	Висока	4–8 годин	Інтенсивні навантаження

За необхідності відновлення ділянки шляху з інтенсивними навантаженнями слід вибрати суміші з мінеральною або металевою фіброю (Рис. 1). Такі матеріали будуть володіти високими показниками водонепроникності та морозостійкості і терміном експлуатації.



Рис. 1. Ремонт бетонної плити на мості з високим навантаженням

У випадку ремонту сполучення з підвищеним ризиком дії агресивних середовищ, таких як сульфат іони, сіль, лути, кислоти та інші фактори - слід вибирати спеціалізовані ремонтні розчини: сульфатостійкі. Найзручнішою у використанні та універсальною є полімерцементна ремонтна суміш.

ВИСНОВКИ

1. Вибір ремонтної суміші має базуватись на поєднанні технічних характеристик і конкретних умов експлуатації об'єкта.
2. Полімерцементні суміші є універсальними і підходять для широкого спектра задач.
3. У випадках аварійного втручання доцільно використовувати швидкотвердіючі матеріали.
4. Для середовищ із підвищеним вмістом хімічних речовин найкраще підходять сульфатостійкі суміші.
5. Армовані мінеральні склади із фіброю доцільно застосовувати на ділянках, що зазнають повторюваних ударних навантажень.
6. Раціональний підхід до вибору матеріалів дозволяє продовжити термін служби мосту та знизити експлуатаційні витрати [1–5].

Список використаної літератури

1. Neville, A. M. (2011). Properties of concrete. Pearson Education. <https://www.pearson.com/en-us/subject-catalog/p/properties-of-concrete/P2000000004573>
2. Emmons, P. H., & Vaysburd, A. M. (1994). Performance criteria for concrete repair materials. ACI Materials Journal, 91(5), 492–498. <https://doi.org/10.14359/4226>
3. Mehta, P. K., & Monteiro, P. J. (2014). Concrete: Microstructure, properties, and materials (4th ed.). McGraw-Hill Education. <https://www.accessengineeringlibrary.com/>
4. American Concrete Institute. (2010). Guide to durable concrete (ACI 201.2R-08). ACI. <https://www.concrete.org>
5. Будівельні норми України. (2012). ДСТУ Б В.2.7-233:2010. Суміші будівельні. Загальні технічні умови. <https://online.budstandart.com>

References

1. Neville, A. M. (2011). Properties of concrete. Pearson Education. <https://www.pearson.com/en-us/subject-catalog/p/properties-of-concrete/P2000000004573>
2. Emmons, P. H., & Vaysburd, A. M. (1994). Performance criteria for concrete repair materials. ACI Materials Journal, 91(5), 492–498. <https://doi.org/10.14359/4226>
3. Mehta, P. K., & Monteiro, P. J. (2014). Concrete: Microstructure, properties, and materials (4th ed.). McGraw-Hill Education. <https://www.accessengineeringlibrary.com/>
4. American Concrete Institute. (2010). Guide to durable concrete (ACI 201.2R-08). ACI. <https://www.concrete.org>
5. Budivelni normy Ukrainy. (2012). DSTU B V.2.7-233:2010. Sumishi budivelni. Zahalni tekhnichni umovy. <https://online.budstandart.com>

PROPERTIES AND COMPOSITION OF REPAIR MIXTURES FOR BRIDGE RENEWAL

Antonina PYSMENNA

Sudent,

Dmytro MONZHERAN

PhD student,

Oleksiy SIKORSKY

PhD, senior lecturer,

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Abstract: *The article provides a detailed review of modern repair mixtures used to restore bridge structures of various types. Particular attention is paid to the characteristics of the most popular materials, including polymer-cement, sulfate-resistant, mineral-reinforced and quick-hardening compositions. Their effectiveness under conditions of high loads, temperature changes, exposure to salts and chemically aggressive environments is analyzed. A comparative analysis is presented for key performance indicators: strength, frost resistance, water resistance, adhesion and durability. The application features, hardening time, adhesion to the substrate and behavior under prolonged mechanical stress are also taken into account. Based on the review, specific types of mixtures are recommended for individual bridge repair conditions, in particular emergency, planned and complex restoration measures. Illustrative materials, photographs and structural diagrams contribute to a deeper understanding of the effectiveness of each solution. The results of the study may be useful for design engineers, builders and technical specialists in the field of bridge construction and operation.*

Keywords: *bridge repair, frost resistance, polymer cement, rapid-hardening materials, repair mixtures, sulfate resistance*

УДК: 624.012.45

DOI: 10.20535/iwscmm2025327474

СПОСОБИ ВІДНОВЛЕННЯ ОГОЛЕНОЇ ІРЖАВОЇ АРМАТУРИ В БЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЯХ

Данієлла КОНДРАТЮК,

Студент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

kondratiukdaniella@gmail.com

Дмитро МОНЖЕРАН,

Аспірант

КПІ ім. Ігоря Сікорського

info@rbst.pro

Олексій СІКОРСЬКИЙ,

К.т.н., ст. викладач

КПІ ім. Ігоря Сікорського

o.sikorsky@kpi.ua

***Анотація.** У статті представлено детальний науковий огляд сучасних технологій та методів відновлення оголеної іржавої арматури в бетонних конструкціях, які зазнали корозійних процесів внаслідок агресивного зовнішнього середовища або недотримання технологій під час будівництва. Розглянуто ефективність механічного очищення поверхні арматури, хімічної обробки із використанням кислотних складів, застосування інгібіторів корозії органічного та неорганічного походження, впровадження електрохімічного (катодного) захисту із застосуванням зовнішніх джерел струму та використання спеціалізованих ремонтних розчинів, що забезпечують захисний шар навколо арматури. Надано обґрунтовану оцінку переваг, недоліків, сфер доцільного застосування кожного з методів із урахуванням експлуатаційних умов, довговічності, економічної доцільності та технічної складності реалізації. Ілюстративний матеріал у вигляді схем і фото дозволяє візуалізувати ключові технологічні етапи втручання та сприяє формуванню цілісного уявлення про вибір оптимального підходу до ремонту та зміцнення конструкцій.*

***Ключові слова:** арматура, бетон, відновлення конструкцій, електрохімічний захист, інгібітори, корозія*

Вступ

Корозія арматури є одним із найбільш поширених і небезпечних процесів, що загрожують довговічності бетонних конструкцій [1]. Оголення арматури та поява іржі призводять до зниження несучої здатності, тріщиноутворення та передчасного зносу конструкцій (Рис. 1).



Рис. 1. Приклад оголеної іржавої арматури в залізобетонному мості до відновлення

Метою даного дослідження є систематизація сучасних методів відновлення іржавої арматури та аналіз їх ефективності з урахуванням економічних і технічних чинників [4].

Основні методи відновлення арматури

1. Механічне очищення. Механічне очищення передбачає видалення іржі за допомогою щіток, пікоструменевої обробки або шліфування [3]. Основні переваги: доступність, простота (Рис. 2). Недоліки: недостатня глибина очищення, ризик пошкодження арматури.



Рис. 2. Механічне очищення арматури від іржі смужкою шліфувального паперу

2. Хімічне очищення та інгібітори корозії. Хімічне очищення проводиться із застосуванням кислот або спеціальних гелів. Додатково застосовуються інгібітори, які сповільнюють подальшу корозію [2, 4] (Рис. 3).



Рис. 3. Нанесення однокомпонентного порошкового водорозчинного складу на основі цементу та інгібітору корозії

3. Електрохімічний захист (катодний захист). Метод передбачає подачу струму на арматуру для зупинки процесу окиснення [2]. Потребує спеціального обладнання, але забезпечує довготривалий ефект.

4. Використання ремонтних розчинів. Застосовуються спеціальні склади (полімерцементні, мінеральні), які мають гарну адгезію до очищеної арматури і забезпечують додатковий захист [3, 4] (Рис. 4).



Рис. 4. Завершальний етап відновлення із застосуванням полімерцементного розчину

Відомо, що на практиці існує багато різновидів руйнування поверхневого шару бетону з оголенням арматури, яка знаходиться в іржавому стані. Відмінності в оцінці складності подальшого ремонту можуть бути оцінені в

таких аспектах як: зручність доступу до ділянки, об'єм руйнування, терміновість виправлення пошкоджень, виділений бюджет, доступні засоби для очистки та матеріали для відновлення, тощо. Також у деяких випадках найважливішим фактором є максимальна швидкість обробки арматури та відновлення пошкодженої ділянки, наприклад у випадку термінового запуску руху транспорту через міст. Враховуючи вищеперераховані способи та методи відновлення іржавої арматури та існуючі було зведено в порівняльну таблицю, яку наведено нижче.

Таблиця 1. Порівняльна таблиця методів

Метод очищення іржавої металевої арматури	Вартість методу	Ефективність	Складність впровадження	Довговічність
1	2	3	4	5
Механічне очищення	Низька	Середня	Низька	Низька
Хімічне очищення	Середня	Висока	Середня	Середня
Інгібітори корозії	Середня	Висока	Середня	Висока
Електрохімічний захист	Висока	Висока	Висока	Висока
Ремонтні розчини	Середня	Висока	Середня	Середня

Якщо виходити з довговічності ремонту бетонної конструкції, то варто обрати один із двох запропонованих в списку методів: застосування інгібіторів корозії або електрохімічний захист (див. табл. 1). Ці методи по вартості відносяться до середньої та високої відповідно. Найнижчу довговічність буде мати відновлення з механічним чищенням арматури від продуктів корозії. Це звичайно що у випадку без подальших застосувань додаткових хімічних засобів поверх зачищеної поверхні. Єдиною перевагою методу механічного очищення є те що це найлегший варіант робіт із запропонованих. Всі інші методи мають як переваги так і недоліки у впровадженні та повинні вибиратись після аналізу

фахівцями. Аналізуючи колонку ефективності видно, що найнижчу оцінку має метод механічної очистки.

ВИСНОВКИ

1. Корозія арматури є серйозною проблемою для бетонних конструкцій, що потребує своєчасного втручання [1].
2. Найефективнішим методом у довготривалій перспективі є електрохімічний захист, проте він потребує значних інвестицій [2].
3. Комбіноване використання механічного очищення та хімічних інгібіторів є оптимальним варіантом для більшості практичних застосувань [3, 4].
4. Необхідно враховувати умови експлуатації конструкції, доступність технологій та кваліфікацію персоналу [5].

Список використаної літератури

1. Neville, A. M. (2011). *Properties of concrete*. Pearson Education. <https://www.pearson.com/en-us/subject-catalog/p/properties-of-concrete/P2000000004573>
2. Broomfield, J. P. (2007). *Corrosion of steel in concrete: Understanding, investigation and repair*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315153007>
3. Montgomery, F. R. (2002). *Concrete repair and maintenance illustrated*. RSMeans. <https://www.rsmeans.com>
4. Pylypchuk, O. I. (2018). *Suchasni tekhnolohii remontu betonnykh i zalizobetonnykh konstrukttsii*. Kyiv: Lira-K. [у друкованому вигляді]
5. Ministerstvo rozvytku hromad ta terytorii Ukrainy. (2010). *DBN V.2.6-160:2010. Zakhyst budivelnnykh konstrukttsii vid korozii. Normy proektuvannia*. https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=53686

References

1. Neville, A. M. (2011). *Properties of concrete*. Pearson Education. <https://www.pearson.com/en-us/subject-catalog/p/properties-of-concrete/P2000000004573>
2. Broomfield, J. P. (2007). *Corrosion of steel in concrete: Understanding, investigation and repair*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315153007>
3. Montgomery, F. R. (2002). *Concrete repair and maintenance illustrated*. RSMeans. <https://www.rsmeans.com>
4. Pylypchuk, O. I. (2018). *Suchasni tekhnolohii remontu betonnykh i zalizobetonnykh konstrukttsii*. Kyiv: Lira-K. [у друкованому вигляді]
5. Ministerstvo rozvytku hromad ta terytorii Ukrainy. (2010). *DBN V.2.6-160:2010. Zakhyst budivelnnykh konstrukttsii vid korozii. Normy proektuvannia*. https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=53686

METHODS OF RESTORATION OF EXHAUSTED RUSTY REINFORCEMENT IN CONCRETE STRUCTURES

Daniela KONDRATYUK

Student,

Dmytro MONZHERAN

PhD student,

Oleksiy SIKORSKY

PhD, senior lecturer,

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Abstract. *The article presents a detailed scientific review of modern technologies and methods for restoring exposed rusty reinforcement in concrete structures that have undergone corrosion processes due to aggressive external environments or non-compliance with technologies during construction. The effectiveness of mechanical cleaning of the reinforcement surface, chemical treatment using acidic compositions, the use of corrosion inhibitors of organic and inorganic origin, the introduction of electrochemical (cathodic) protection using external current sources and the use of specialized repair solutions that provide a protective layer around the reinforcement is considered. A substantiated assessment of the advantages, disadvantages, and areas of appropriate application of each of the methods is provided, taking into account operating conditions, durability, economic feasibility, and technical complexity of implementation. Illustrative material in the form of diagrams and photos allows you to visualize the key technological stages of intervention and contributes to the formation of a holistic idea of the choice of the optimal approach to the repair and strengthening of structures.*

Keywords: concrete, corrosion, electrochemical protection, inhibitors, reinforcement, structural restoration

СЕКЦІЯ 3
КЕРАМІЧНІ ТА СКЛОПОДІБНІ МАТЕРІАЛИ

УДК: 542.8

DOI: 10.20535/iwccmm2025326603

ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ СКЛАДНО-КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ZrO_2 ДЛЯ СТВОРЕННЯ НОВІТНІХ ТЕПЛОЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Аліна МАКУДЕРА,

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України,
a.makudera@ipms.kyiv.ua

Сергій ЛАКИЗА,

Доктор хімічних наук,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України,
sergij_lakiza@ukr.net

Алла КОПАНЬ,

Кандидат хімічних наук
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України
allar.kopan@gmail.com

Володимир ШМИБЕЛЬСЬКИЙ,

Аспірант
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України
shmybelsky95@gmail.com

Анотація. Для підвищення коефіцієнту корисної дії (ККД) сучасних газотурбінних двигунів необхідні новітні матеріали для керамічного шару термобар'єрних покриттів, оскільки стандартний матеріал керамічного шару (ZrO_2 – 6-8 мас. %) Y_2O_3) наближається до температурної межі експлуатації. Одна з основних вимог до матеріалів, що розробляють, – низька теплопровідність. Мета роботи - Визначення теплопровідності складно композиційних матеріалів на основі ZrO_2 , комплексно стабілізованого оксидами рідкісноземельних елементів ітрієвої підгрупи. Досліджено теплопровідність зразків складу $M-ZrO_2$ (70-90 мас. %) - ВК (30-10 мас.%) в інтервалі 313-673 К. ВК – комплексний стабілізатор, що вміщує (мас.%): 13,3 Y_2O_3 ; 33.2 Dy_2O_3 ; 21.8 Er_2O_3 ; 12.5 Yb_2O_3 ; 1.22 Tb_4O_7 ; 8.9 Ho_2O_3 ; 1.86 Tm_2O_3 ; 0.57 Lu_2O_3 ; сумарний вміст інших оксидів – 6.65 (у тому числі Al_2O_3 – 3,2). Теплопровідність зразків визначено в інтервалі 313–673 К. Встановлено, що комплексна стабілізація ZrO_2 оксидами рідкісноземельних елементів ітрієвої підгрупи сприяє зниженню теплопровідності на 34 % у порівнянні зі стандартним матеріалом.

Ключові слова: діоксид цирконію, оксиди РЗЕ, комплексна стабілізація, газотрубні двигуни, теплопровідність.

Термобар'єрні покриття (ТБП) призначені для зниження температури та захисту лопаток газових турбін від впливу високотемпературних газових потоків у процесі експлуатації. Ефективні ТБП мають вирішальне значення для покращення термомеханічних характеристик та терміну служби матеріалів в умовах високих температур, високої корозійної активності та нейтронного опромінення [1, 2]. Однією з найважливіших функцій ТБП є зниження температури на поверхні лопаток турбіни, що обернено пропорційне теплопровідності верхнього керамічного шару. Тому керамічний шар ТБП повинен мати низьку теплопровідність [3].

Широко вивчений і використовуваний матеріал верхнього шару ТБП – твердий розчин на основі ZrO_2 , стабілізованого 6 – 8 мас. % Y_2O_3 (YSZ), який характеризується низькою теплопровідністю (2,1 Вт/м·К) та відносно високим коефіцієнтом термічного розширення ($11 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). Матеріал наближається до температурної межі свого застосування ($< 1200^\circ\text{C}$) через спікання та фазові перетворення t'-фаза $\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2 + \text{F-ZrO}_2$ з подальшим утворенням M-ZrO₂ при пониженні температури. Нові матеріали керамічного шару ТБП, окрім низької теплопровідності та фазової стабільності (збереження t'-фази ZrO_2), повинні мати в'язкість руйнування, достатню для протистояння руйнуванню через високі напруження, що виникають у покритті під час експлуатації, термохімічну стабільність, підвищену стійкість до ерозії, термоциклічну довговічність. Підвищення робочої температури високопотужних газотурбінних двигунів наступного покоління передбачає зростання робочої температури до 1500-1600 °C, що ставить питання розробки нових матеріалів для керамічного шару ТБП з достатньо низькою теплопровідністю [3- 5].

Мета роботи. Визначення теплопровідності нових матеріалів на основі ZrO_2 , комплексно стабілізованого оксидами рідкісноземельних елементів ітрієвої підгрупи.

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (ДРОН-1.5, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр, швидкість сканування 1/4–4 град/хв в інтервалі кутів 2θ від 15 до 100 град). Ідентифікацію фаз проводили з використанням

карток X-Ray Powder Diffraction File; дослідження температурної залежності теплопровідності твердих механічно оброблюваних матеріалів зі значенням λ від 0,1 до 5 Вт·м⁻¹·К⁻¹ в інтервалі -100 до +400 °С в режимі монотонного нагрівання (вимірювач ИТ- λ -400) .

Склад комплексного стабілізатора (ВК) (мас.%): 13,3 Y₂O₃; 33.2 Dy₂O₃; 21.8 Er₂O₃; 12.5 Yb₂O₃; 1.22 Tb₄O₇; 8.9 Ho₂O₃; 1.86 Tm₂O₃; 0.57 Lu₂O₃; сумарний вміст інших оксидів – 6.65 (у тому числі Al₂O₃ – 3,2). Основними компонентами концентрату є оксиди ітрію, диспрозію, ербію та ітербію, інші можна розглядати як домішки. Оскільки між оксидами лантаноїдів взаємодія прогнозується шляхом утворення твердих розчинів, зведемо склад важкого концентрату до чотирьохкомпонентної системи, у якій компонентами приймемо Y₂O₃ і тверді розчини (Dy,Tb,Ho)₂O₃, (Er,Tm)₂O₃ і (Yb,Lu)₂O₃. Розгортки орієнтовних діаграм стану трикомпонентних систем Y₂O₃ – (Er,Tm)₂O₃ – (Dy,Tb,Ho)₂O₃, Y₂O₃ – (Yb,Lu)₂O₃ – (Dy,Tb,Ho)₂O₃, Y₂O₃ – (Yb,Lu)₂O₃ – (Er,Tm)₂O₃ і (Dy,Tb,Ho)₂O₃ – (Yb,Lu)₂O₃ – (Er,Tm)₂O₃ наведено на рис. 1 – 4. Із наведених прогнозів зрозуміло, що у всіх системах нижче 1800 °С прогнозується утворення твердих розчини С зі кубічною структурою оксидів лантаноїдів у всьому інтервалі концентрацій. Це саме можна сказати і про чотирикомпонентну систему, в результаті чого твердий розчин зі структурою С можна розглядати як компонент квазіподвійної системи ZrO₂– ВК.

Для дослідження вибрано склади з вмістом 10, 15 і 30 мас. % комплексного стабілізатора. Суміші М-ZrO₂ + ВК одержано механічним змішуванням в етиловому спирті. Після сушки спресовано зразки діаметром 15±0,3 мм, висотою 2–4 мм. Таблетки відпалювали у повітрі в печі ШП-1 з силітовими нагрівачами при 1300 °С протягом 10 год., потім відпалювали у повітрі в печі Nabertherm GmbH LHT 08/17 (Німеччина) при 1600 °С впродовж 2 год. з метою завершення взаємодії компонентів. Зразки охолоджували разом з піччю.

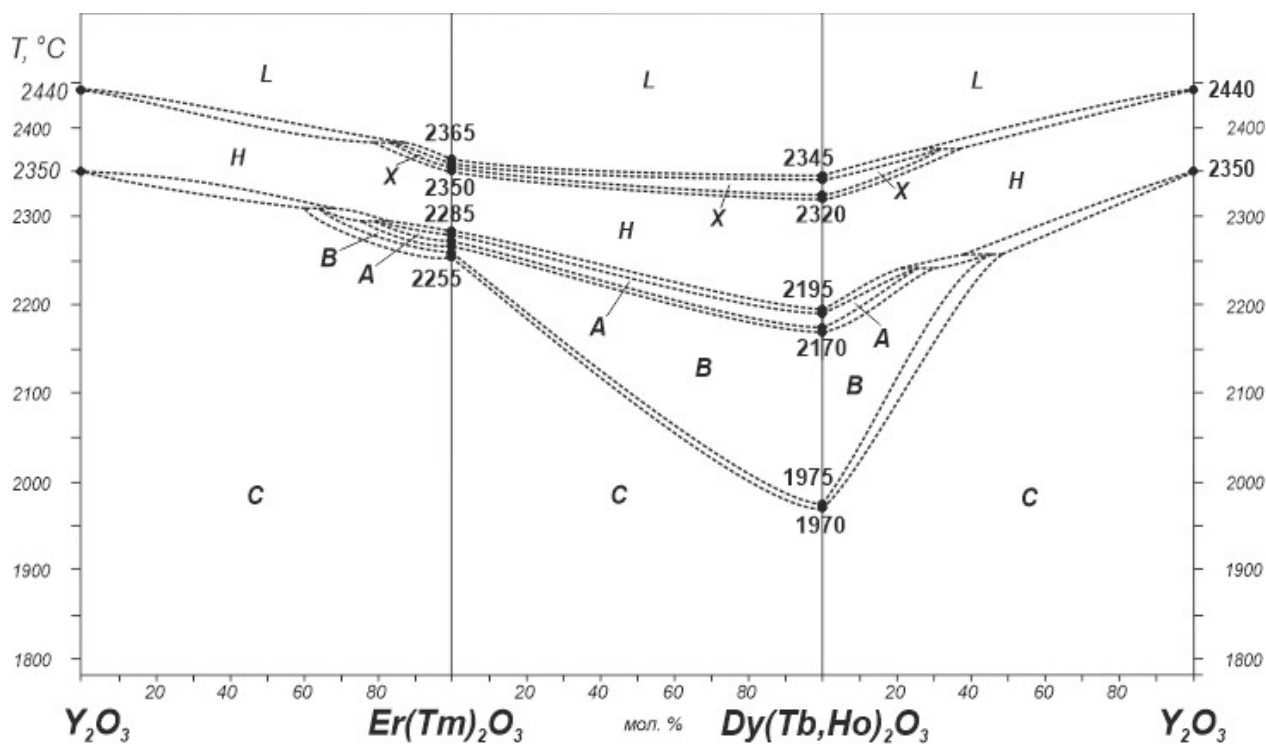


Рис. 1. Обмежуючі подвійні діаграми стану (розгортка) орієнтовної діаграми стану квазіпотрійної системи $Y_2O_3-(Er,Tm)_2O_3-(Dy,Tb,Ho)_2O_3$

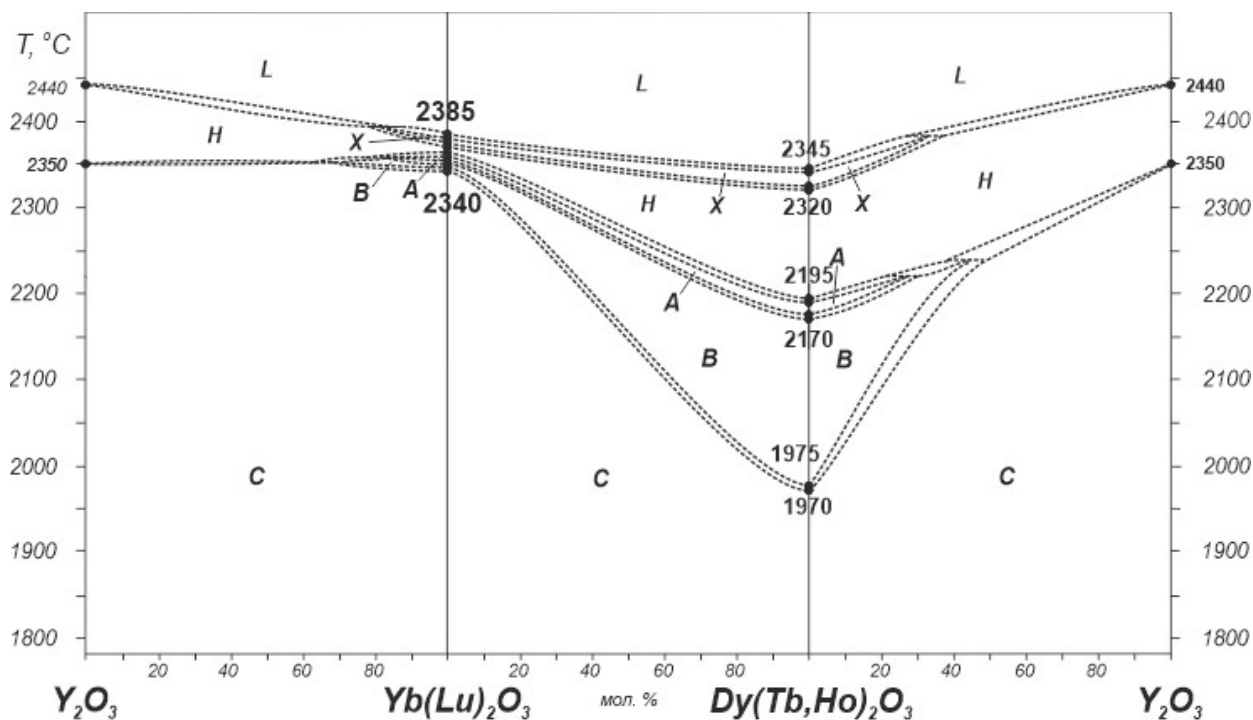


Рис. 2. Обмежуючі подвійні діаграми стану (розгортка) орієнтовної діаграми стану квазіпотрійної системи $Y_2O_3-(Yb,Lu)_2O_3-(Dy,Tb,Ho)_2O_3$

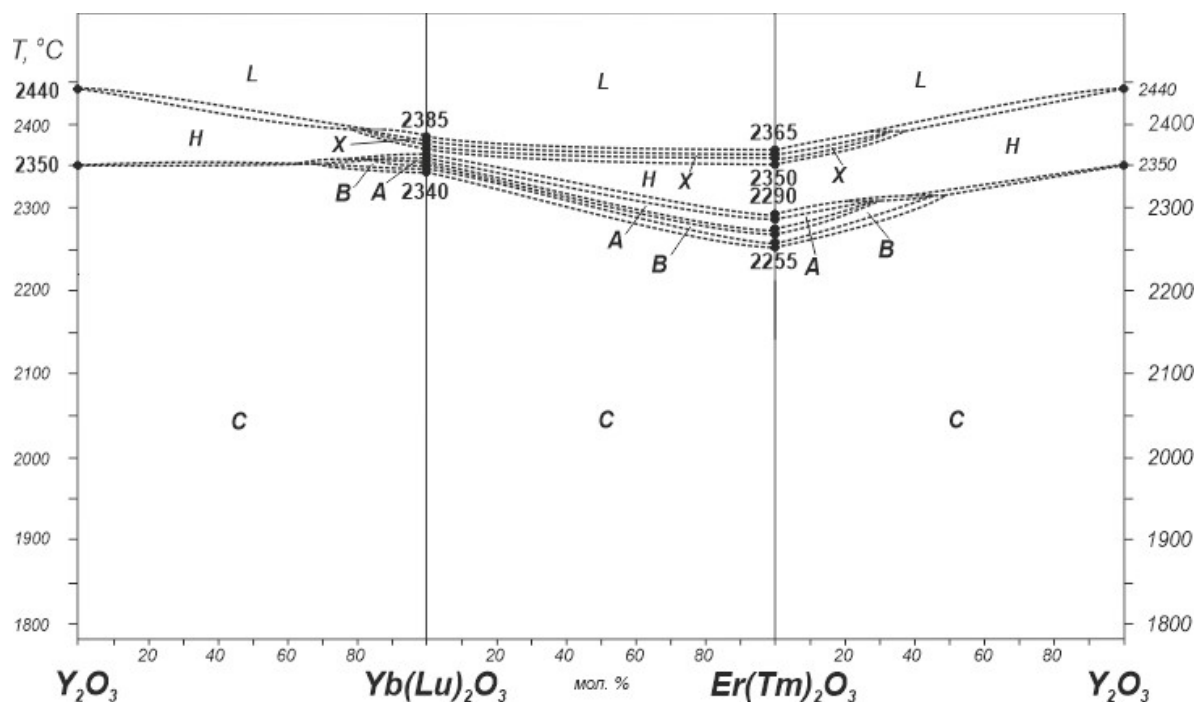


Рис. 3. Обмежуючі подвійні діаграми стану (розгортка) орієнтовної діаграми стану квазіпотрійної системи $Y_2O_3-(Yb,Lu)_2O_3-(Er,Tm)_2O_3$

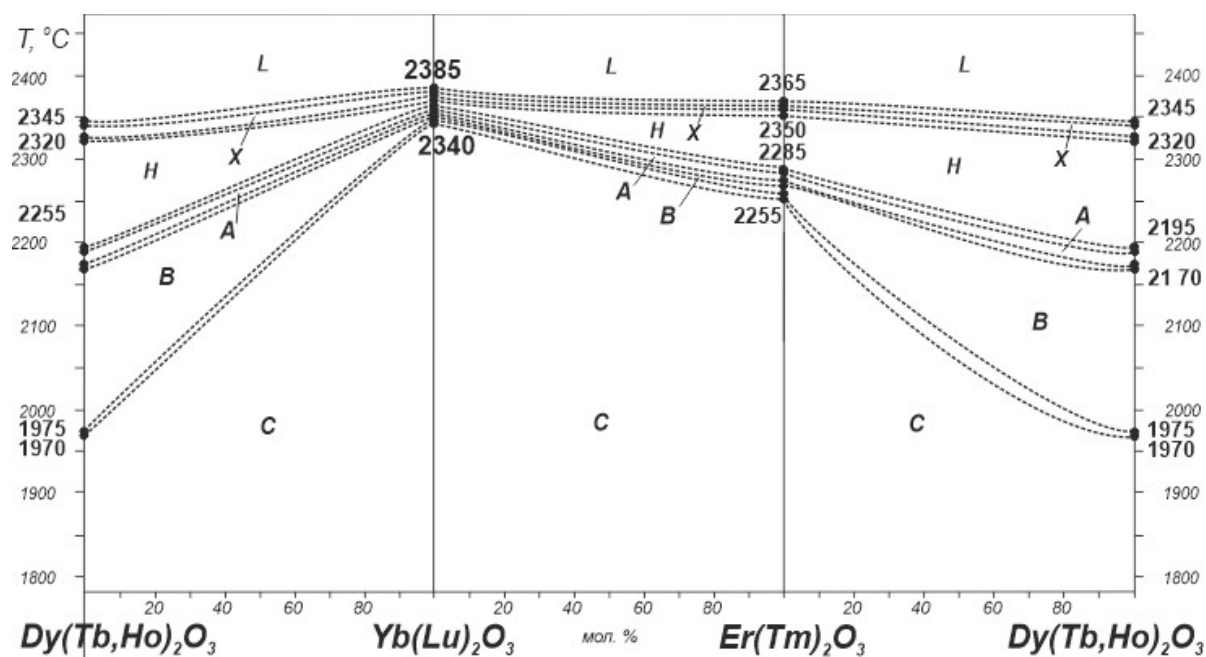


Рис. 4. Обмежуючі подвійні діаграми стану (розгортка) орієнтовної діаграми стану квазіпотрійної системи $(Dy,Tb,Ho)_2O_3-(Yb,Lu)_2O_3-(Er,Tm)_2O_3$

Результати РФА зразків наведено на рис. 5. Видно, що зі збільшенням вмісту ВК кількість М- ZrO_2 (моноклінної фази ZrO_2) зменшується, а вміст Т- ZrO_2 (тетрагонального твердого розчину на основі ZrO_2) збільшується.

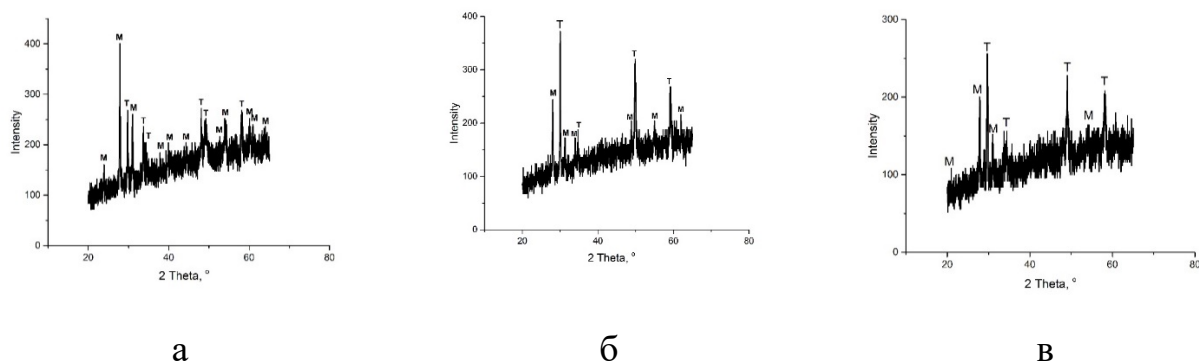


Рис. 5. Дифрактограми зразків після відпалу при 1600 °С протягом 2 годин: а – 90% ZrO_2 – 10 % ВК; б – 85% ZrO_2 – 15% ВК; в – 70% ZrO_2 – 30% ВК

Дослідження теплопровідності (λ) зразків складу М- ZrO_2 (70-90 мас. %) - ВК (30-10 мас.%) проведено в інтервалі 313-673 К. Температурні залежності теплопровідності зразків показано на рис. 6. Для порівняння використано данні літератури для «стандартного» матеріалу ZrO_2 -8 Y_2O_3 [7].

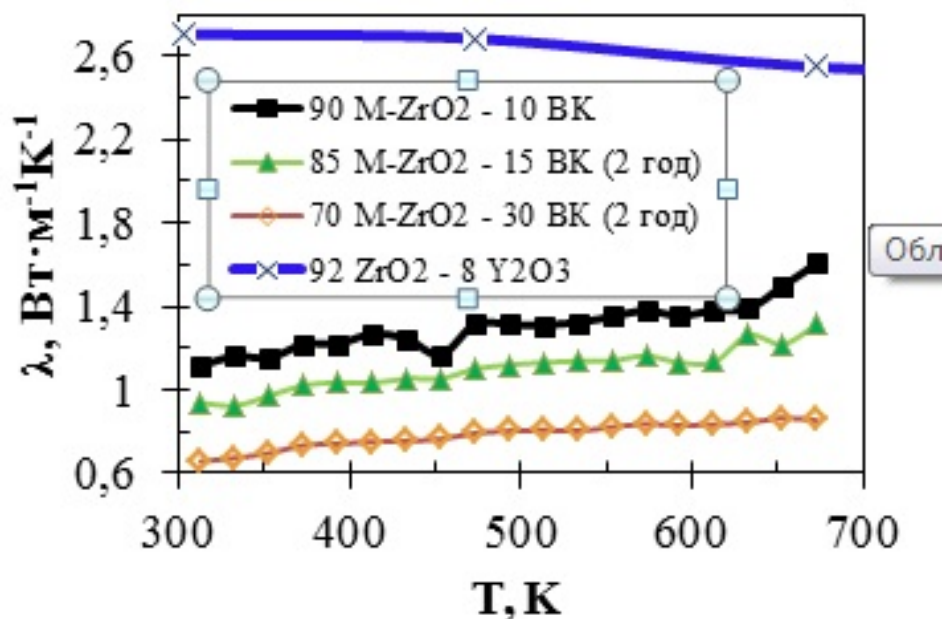


Рис. 6. Температурна залежність теплопровідності зразків М- ZrO_2 - ВК в порівнянні з даними літератури для YSZ [7]

Видно, що в інтервалі 313–673 К теплопровідність кераміки М- ZrO_2 –ВК змінювалась в інтервалі 0,65–1,6 Вт м⁻¹ К⁻¹, що значно нижче, ніж для YSZ. Серед досліджених композитів найнижча теплопровідність спостерігається у

кераміці складу (мас. %) 70 ZrO_2 - 30 ВК, що, імовірно, можна пояснити розсіюванням фононів на “дефектних кластерах” та кисневих вакансіях, які утворились в комплексно легovanому ZrO_2 .

ВИСНОВКИ

Вперше досліджено теплопровідність зразків нових матеріалів складу М- ZrO_2 (70-90 мас. %) – ВК (30-10 мас.%) в інтервалі 313–673 К. Спостерігається тенденція до зменшення значень теплопровідності матеріалу (до 34 %) зі збільшенням вмісту ВК, що, імовірно, можна пояснити розсіюванням фононів на “дефектних кластерах” та кисневих вакансіях, які утворились в комплексно легovanому діоксиді цирконію. Показано, що теплопровідність матеріалу 70 М- ZrO_2 – 30 ВК має найменші значення, що на ~50 % нижчі ніж теплопровідність ZrO_2 , частково стабілізованого оксидом Y_2O_3 (8 мас. %).

Виявлено, що додавання дешевих комплексних стабілізаторів, які являють собою нерозділену суміш переважно оксидів рідкісноземельних елементів, може бути стратегією для подальшого зниження теплопровідності кераміки на основі діоксиду цирконію та створення нових ТБП.

Список літератури:

1. Kunal Mondal, Luis Nuñez, Calvin M. Downey, Isabella J. van Rooyen (2021). Recent advances in the thermal barrier coatings for extreme environments. *Materials Science for Energy Technologies*. 4, 208-210. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.06.006>
2. M. Ramesh, et al., (2021). Microstructure and properties of YSZ- Al_2O_3 functional ceramic thermal barrier coatings for military applications. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.06.004>.
3. Dudnik E.V., Lakiza S.N., Hrechanyuk I.N., Ruban A.K., Redko V.P., Marek I.O., Shmibelsky V.B., Makudera A.A., Hrechanyuk N.I. (2020). Thermal barrier coatings based on ZrO_2 solid solutions. *Powder Metall. Met. Ceram.*, 59(3–4), 179–200. DOI: [10.1007/s11106-020-00151-8](https://doi.org/10.1007/s11106-020-00151-8)
4. Vaßen R., Ophelia Jarligo M., Steinke T., Em. Mack D., Stöver D. (2010). Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 205, 938–942.

5. Zaoyu Shena, Zheng Liua, Rende Mu, Limin He, Guanxi Liu(2021). Y–Er–ZrO₂ thermal barrier coatings by EB-PVD: Thermal conductivity, thermal shock life and failure mechanism. *Applied Surface Science Advances.*, 3., 100043. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2020.100043>.
6. Fenech J., Dalbin M., Barnabé A. et al. (2011). Sol–gel processing and characterization of (RE-Y)-zirconia powders for thermal barrier coatings. *Powder Technology*. 208(2), 480–487.
7. Sun L., Guo H., Peng H., Gong S., Xu H. (2013). Phase stability and thermal conductivity of ytterbia and yttria co-doped zirconia. *Progress in Natural Science: Materials International*. 23(4), 440–445.

References:

1. Kunal Mondal, Luis Nuñez, Calvin M. Downey, Isabella J. van Rooyen (2021). Recent advances in the thermal barrier coatings for extreme environments. *Materials Science for Energy Technologies*. 4, 208-210. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.06.006>
2. M. Ramesh, et al., (2021). Microstructure and properties of YSZ-Al₂O₃ functional ceramic thermal barrier coatings for military applications. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.06.004>.
3. Dudnik E.V., Lakiza S.N., Hrechanyuk I.N., Ruban A.K., Redko V.P., Marek I.O., Shmibelsky V.B., Makudera A.A., Hrechanyuk N.I. (2020). Thermal barrier coatings based on ZrO₂ solid solutions. *Powder Metall. Met. Ceram.*, 59(3–4), 179–200. DOI: [10.1007/s11106-020-00151-8](https://doi.org/10.1007/s11106-020-00151-8)
4. Vaßen R., Ophelia Jarligo M., Steinke T., Em. Mack D., Stöver D. (2010). Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 205, 938–942.
5. Zaoyu Shena, Zheng Liua, Rende Mu, Limin He, Guanxi Liu(2021). Y–Er–ZrO₂ thermal barrier coatings by EB-PVD: Thermal conductivity, thermal shock life and failure mechanism. *Applied Surface Science Advances.*, 3., 100043. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2020.100043>.
6. Fenech J., Dalbin M., Barnabé A. et al. (2011). Sol–gel processing and characterization of (RE-Y)-zirconia powders for thermal barrier coatings. *Powder Technology*. 208(2), 480–487.
7. Sun L., Guo H., Peng H., Gong S., Xu H. (2013). Phase stability and thermal conductivity of ytterbia and yttria co-doped zirconia. *Progress in Natural Science: Materials International*. 23(4), 440–445.

THERMAL CONDUCTIVITY OF ZrO₂-BASED COMPOSITE MATERIALS FOR CREATING NOVEL THERMAL PROTECTIVE COATINGS

Sergyi LAKYZA

Doctor of Chemical Sciences,

Alla KOPAN

Candidate of Technical Sciences,

Volodymyr SHMYBELSKY

PhD student,

Alina MAKUDERA

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NASU

Abstract. *To increase the efficiency of modern gas turbine engines, new materials are needed for the ceramic layer of thermal barrier coatings, since the standard material of the ceramic layer (ZrO₂ - 6-8 wt. % Y₂O₃) is approaching the operation temperature limit. One of the main requirements for the materials being developed is low thermal conductivity. Purpose of the work is to determine the thermal conductivity of composite materials based on ZrO₂, complexly stabilized by yttrium subgroup of rare earths elements oxides (heavy concentrate, HC). The thermal conductivity of samples was established, respectively, M-ZrO₂ (70-90 wt. %) – HC (30-10 wt. %) in the range of 313-673 K. HC is a complex stabilizer containing (wt.%): 13.3 Y₂O₃; 33.2 Dy₂O₃; 21.8 Er₂O₃; 12.5 Yb₂O₃; 1.22 Tb₄O₇; 8.9 Ho₂O₃; 1.86 Tm₂O₃; 0.57 Lu₂O₃; total content of other oxides – 6.65 (including Al₂O₃ – 3.2). The thermal conductivity of the samples was determined in the range of 313–673 K. It was found that the complex stabilization of ZrO₂ with oxides of rare earth elements of the yttrium subgroup contributes to a decrease in thermal conductivity by 34% compared to the standard material. is 100-150 words about the subject of the research, the aim and the main results.*

Key words: zirconium dioxide, REE oxides, complex stabilization, gas tube engines, thermal conductivity.

УДК: 666.3

DOI: 10.20535/iwscmm2025326636

ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ЗОЛИ ВУГІЛЬНИХ ТЕС ПРИ ВИРОБНИЦТВІ КЕРАМІЧНОЇ ЦЕГЛИ

Ірина СУББОТА,

Канд. техн. наук, доцент
КПІ ім. Ігоря Сікорського
0503850107@ukr.net

Лариса СПАСЬОНОВА,

Канд. хім. наук, доцент
КПІ ім. Ігоря Сікорського
lar_spas@yahoo.com

Валерія ЧЕРЕПЕЙНИК,

Студент
КПІ ім. Ігоря Сікорського
cherepeynik.valeria@lil.kpi.ua

Марія ЯКОВЧУК,

Студент
КПІ ім. Ігоря Сікорського
yakovchuk.maria@lil.kpi.ua

Анотація: Кераміка у сучасному світі займає багатогранне місце, поєднуючи традиції і інновації, екологічність і практичність. Кераміка продовжує залишатися майбутнім. Керамічна цегла залишається основним будівельним матеріалом, і покращення її фізико-механічних властивостей забезпечує більш надійні та екологічні властивості будівель. Сучасні будівельні норми і стандарти вимагають використання будівельних матеріалів високої якості. Покращення фізико-механічних властивостей керамічної цегли відіграє важливе значення для розвитку будівельної галузі, забезпечення відповідної якості та безпеки будівель, а також для досягнення екологічних та економічних цілей при виробництві керамічних матеріалів. Використання відходів золи вугільних ТЕС у виробництві керамічної цегли сприятиме зменшенню негативного впливу на довкілля, зниженню витрат на виробництво керамічних матеріалів, роблячи процес виробництва цегли більш екологічним і економічно вигідним.

Ключові слова: глиниста сировина, зола, керамічна цегла, водопоглинання, чутливість до сушіння, механічна міцність на стиск, механічна міцність при вигині.

Кераміка у сучасному світі займає багатогранне місце, поєднуючи традиції і інновації, мистецтво і техніку, екологічність і практичність. Вона не лише зберігає культурну спадщину, але й активно розвивається, здатна вирішувати нові технічні й екологічні завдання

Кераміка відіграє важливу роль у сучасній промисловості та будівництві завдяки своїм унікальним властивостям, таким як міцність, стійкість до високих температур, довговічність і екологічність. Вона застосовується в численних галузях, де важливо використовувати матеріали, які поєднують функціональність та естетичність. Сучасне виробництво кераміки активно враховує екологічні проблеми. Використання природних матеріалів, відновлюваних ресурсів, а також зменшення енергоспоживання під час виробництва допомагає створювати більш сталу продукцію. Керамічні вироби є абсолютно безпечними для довкілля, оскільки вони можуть бути перероблені або використані повторно. Традиційним та найбільш поширеним будівельним матеріалом є керамічна цегла, що забезпечує хорошу тепло- та звукоізоляцію. Завдяки своїй міцності і довговічності, керамічна цегла широко використовується для зведення житлових і промислових будівель.

Підвищення якості керамічної цегли може бути досягнуто за допомогою різних методів, які включають зміни в складі матеріалу, технології виробництва та застосування відходів виробництва [1-3]. Зола, що утворюється під час спалювання вугілля, є одним із найпоширеніших відходів. Її склад залежить від типу вугілля (кам'яне, буре, антрацит), умов спалювання і методів золовидалення. Основний склад золи - це оксиди, %: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O ; сірка у вигляді SO_3 та SO_4^{2-} , а також домішки важких металів: Pb , Cd , Hg , As , Se , радіонуклідів у незначних кількостях, залежно від геологічного походження вугілля, вуглецеві залишки [4, 5].

Вона може бути використана як добавка до глини для покращення фізико-механічних властивостей цегли, а також для зменшення споживання природних сировинних матеріалів. Завдяки низькій теплопровідності зола сприяє підвищенню теплоізоляційних характеристик керамічної цегли. Це особливо важливо для зменшення енергоспоживання в будівлях. Використання золи також сприяє зменшенню кількості відходів, які потрібно утилізувати, і знижує потребу в традиційній сировині.

Найбільш поширений вид золи утворюється від спалювання вугілля. Вона містить мікроелементи, такі як кремній, алюміній, залізо та кальцій, що

позитивно впливають на властивості цегли. На заводах в Україні та інших країнах зола додається в кількостях до 20% від загальної маси глини. Це допомагає покращити механічні властивості цегли, такі як міцність на стиск. Зола можна використовувати для виготовлення теплоізоляційних блоків. Зола знижує теплопровідність матеріалу, що робить цеглу більш ефективною для збереження тепла в будівлях. Це особливо актуально в холодних кліматичних умовах. Зола може також впливати на колір готової цегли. Додавання золи до глини може змінювати відтінки цегли, надаючи їй більш різноманітний і естетично привабливий вигляд. У виробництві цегли, яка використовується в агресивних середовищах (наприклад, у промислових зонах або в зонах з високою вологістю), зола може допомогти підвищити стійкість матеріалу до корозії та інших негативних впливів.

Ці приклади демонструють, як зола може бути ефективно використана в різних аспектах виробництва цегли, покращуючи її властивості та зменшуючи екологічний вплив відходів на навколишнє середовище.

Метою роботи є вивчення можливості застосування відходів золи для одержання керамічної цегли на основі місцевої легкоплавкої глини.

Було досліджено глинисту сировину Київської області, яка складається з різних оксидів, вільної і хімічно зв'язаної води і органічних домішок. Аналіз глинистої сировини проводився за стандартними методиками. За результатами хімічного аналізу досліджуваний зразок вирізняється невисоким вмістом SiO_2 , - 56,5%; кількість Al_2O_3 знаходиться в межах 13-14%, що за класифікацією глинистої сировини відповідає групі кислих глин. За кількістю Fe_2O_3 та TiO_2 глина відноситься до сировини з високим вмістом забарвлюючих оксидів. Київська глина має високий вміст карбонатів – більше 7 %, сума лужних оксидів перевищує 2 %. Кількість вільного кварцу складає 32,35 %. Сума водорозчинних солей у вихідній сировині складала 0,25 мг-екв/100 г глини, що відносить її до групи з низьким їх вмістом. Вміст інших оксидів відповідав складу, %: CaO – 7,56; MgO – 2,05; SO_3 – 0,45; Na_2O – 0,75; K_2O – 1,55. Впн становив 11,25 %.

В роботі застосовували відходи, що утворюються внаслідок спалювання вугілля, які мають різний склад, структуру і властивості. Зазвичай вони містять 35% шлаку і 65% пилоподібної золи. До їх складу входять мікроелементи, такі як кремній, алюміній, залізо та кальцій, що позитивно будуть впливати на властивості цегли. Це дає змогу використовувати їх у виробництві керамічної цегли як добавку, яка сприятиме підвищенню міцності, зниженню усадки та покращенню водонепроникності.

Зола являє собою пухкий матеріал чорного або сірого кольору. Крім мінеральних речовин в ній присутня органічна складова. Мікроскопічне вивчення відходів показало, що основними складовими фазового складу є глинисті агрегати – 22%, склоподібна речовина – 50% і кристалічні фази. Склоподібна речовина є продуктом термохімічного впливу на мінеральну частину палива. Склоподібні частинки мають різну форму, суцільні або порожнисті. Склоподібна фаза досліджуваної золи неоднорідна і представлена зернами неправильної форми з гострими гранями розміром 0,3 - 10 мм. Значна частина зерен має пори різних розмірів, що утворилися внаслідок різкого випаровування під час потрапляння шлаку у воду. Іноді зустрічаються також великі включення розміром до 40 мм. Мінералогічний склад золи містить муліт, гематит, магнетит та оксид кремнію представлений різними модифікаціями кварцу у вигляді безбарвних кристалів розміром до 0,14 мм. Дрібні зерна кварцу по краях частково оплавлені та мають округлу форму.

Для визначення придатності місцевої легкоплавкої глини для виготовлення керамічної цегли були проведені систематичні дослідження з розробки складів мас, а також основних характеристик виготовленої продукції. У роботі використовували пластичний спосіб підготовки сировинної суміші та формування зразків. При розробці керамічних мас для виготовлення керамічної цегли необхідно враховувати їх пластичність, чутливість до сушіння, зміну лінійних розмірів зразків під час випалу, межу міцності на стиск та вигин, морозостійкість та водопоглинання.

З метою вивчення впливу добавки золи на технологічні властивості керамічних мас на основі легкоплавкої сировини були досліджені шихти з

додаванням золи від 10 до 50%. Також проводили дослідження керамічної маси без домішок золи.

Керамічні зразки для проведення досліджень готували методом пластичного формування, використовуючи технологічний режим максимально наближений до процесу виготовлення керамічних цегли. Було проведено математичне моделювання складів мас для виробництва керамічної цегли на основі глини Київської області [6]. Для цього глину спочатку подрібнювали, а потім перемелювали у вальцях тонкого помелу і бігунах. Подрібнену золу додавали до вихідної глини у співвідношеннях «глина : зола» у % для зразків: 1 – 100 : 0; 2 – 90 : 10; 3 – 80 : 20; 4 – 70 : 30; 5 – 60 : 40 і 6 – 50 : 50. Підготовлені компоненти просіювали крізь сито, перемішували і зачиняли водою до нормальної формувальної вологості. Після вилежування протягом доби формували зразки розміром 50×50×50 мм і розміром 60×15×10 мм методом пластичного пресування при вологості 18-22 %. Сушіння проводили в сушильній шафі при 105 °С до постійної маси. Випалення проводили в муфельній печі при 1000 °С з витримкою 2-4 години при максимальній температурі з наступним охолодженням протягом доби. Результати досліджень отриманих мас порівнювали із зразком № 1, який складався на 100% з легкоплавкої глини.

На рисунках 1-4 наведені основні результати досліджень отриманих керамічних зразків – чутливість до сушіння, водопоглинання, механічну міцність на стиск та вигин.

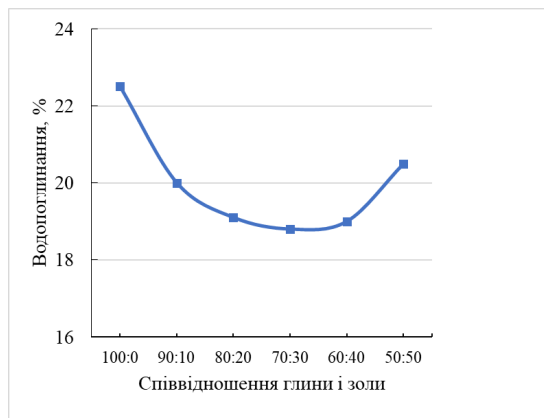


Рис. 1. Залежність водопоглинання отриманих зразків від співвідношення глини і золи

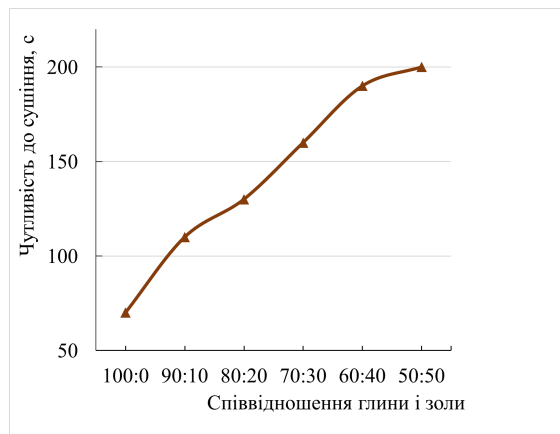


Рис. 2. Залежність чутливості до сушіння керамічних мас від співвідношення глини і золи

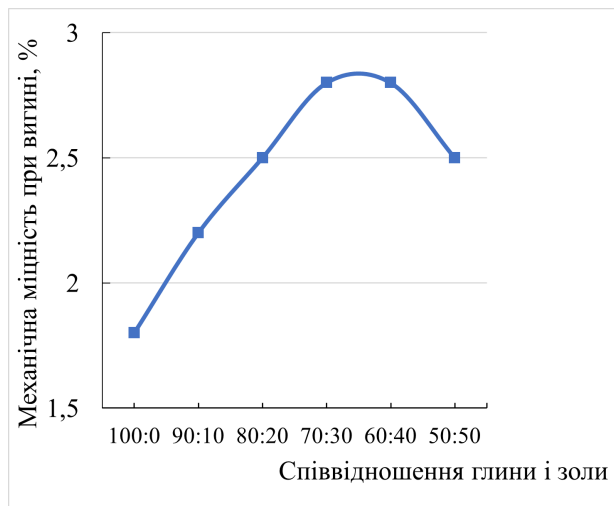


Рис. 3. Залежність механічної міцності при вигині від співвідношення глини і золи після випалення зразків

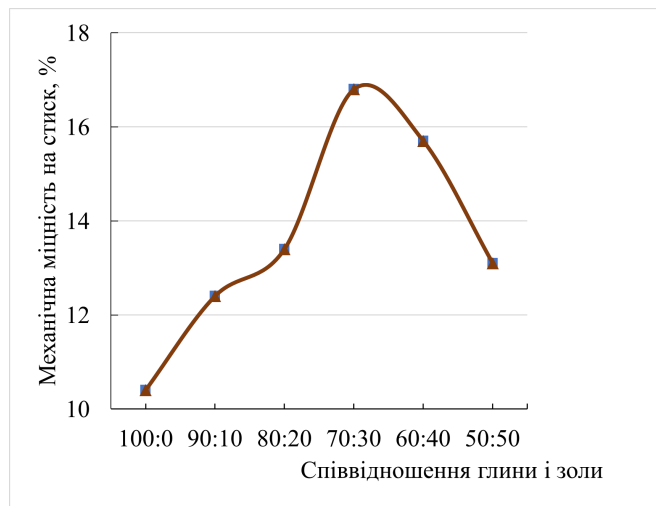


Рис. 4. Залежність механічної міцності на стиск від співвідношення глини і золи після випалення зразків

ВИСНОВКИ

Використання золи, що утворюється в результаті спалювання вугілля на теплових електростанціях, у виробництві керамічної цегли є перспективним напрямком розвитку будівельної індустрії. Відходи золи можуть частково замінити традиційні сировинні матеріали, що сприятиме зниженню витрат на виробництво цегли. Додавання золи до 40% сприятиме підвищенню міцності цегли на згин на 1,6 %. Одночасно межа міцності на вигин збільшилася більше ніж в 2 рази.

Дослідження показали, що використання відходів золи вугільних ТЕС зменшують водопоглинання, що приводить до підвищення морозостійкості керамічної цегли, і сприятиме її довговічності. Зниження чутливості цегли до сушіння призведе до підвищення якості процесу сушіння, а також можливості застосування більш інтенсивної швидкості сушіння і, відповідно, зниження браку.

Використання відходів теплоенергетичних вугільних ТЕС у виробництві керамічної цегли є вигідним як з економічної, так і з екологічної точок зору. Утилізація золи зменшуватиме кількість відходів, покращуючи екологічний

стан навколишнього середовища промислових районів, про що свідчить світовий досвід, та сприятиме більш сталому виробництву.

Список літератури:

1. Kumar, P., & Jain, P. (2021). Performance of fly ash bricks with differential composition. *International Journal of Creative Research Thoughts*, 9(7), 132–137. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/361691192>
 2. Shaikh, M., & Poonawala, M. (2020). Study of the mechanical properties of the fly ash composite bricks. *SAMRIDDHI: A Journal of Physical Sciences, Engineering and Technology*, 12(2), 180–184. <https://doi.org/10.18090/samriddhi.v12i2.3136>
 3. Кошлак Г.В., Павленко А.М. (2021). Перспективи використання золи ТЕС для виготовлення будівельних матеріалів, *Науково-технічний журнал*, №1(23), DOI: 10.31471/2415-3184-2021-1(23)-92-101
 4. Деревянко В.М., Мосьпан В.І., Колохов В.В. та ін.(2022). Основні напрямки досліджень із використанням золи ТЕС у виробництві будівельних матеріалів. *Український журнал будівництва та архітектури*, № 1(007), DOI: 10.30838/J.BPSACEA.2312.220222.38.831
 5. Хлопицький О.О. (2014). Стан, проблеми та перспективи переробки золошлакових відходів теплоелектростанцій України. *Scientific Journal “ScienceRice”*. №4/2(4). 23-28. DOI: 10.15587/2313-8416.2014.28511
- Якімчук, Т. В. (2008). Математичне моделювання складів мас для виробництва керамічної клінкерної цегли на основі глин Київської області. *Будівельні матеріали та вироби*. № 1. С. 23–27.

References:

1. Kumar, P., & Jain, P. (2021). Performance of fly ash bricks with differential composition. *International Journal of Creative Research Thoughts*, 9(7), 132–137. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/361691192>
 2. Shaikh, M., & Poonawala, M. (2020). Study of the mechanical properties of the fly ash composite bricks. *SAMRIDDHI: A Journal of Physical Sciences, Engineering and Technology*, 12(2), 180–184. <https://doi.org/10.18090/samriddhi.v12i2.3136>
 3. Кошлак Г.В., Павленко А.М. (2021). Перспективи використання золи ТЕС для виготовлення будівельних матеріалів, *Науково-технічний журнал*, №1(23), DOI: 10.31471/2415-3184-2021-1(23)-92-101
 4. Деревянко В.М., Мосьпан В.І., Колохов В.В. та ін.(2022). Основні напрямки досліджень із використанням золи ТЕС у виробництві будівельних матеріалів. *Український журнал будівництва та архітектури*, № 1(007), DOI: 10.30838/J.BPSACEA.2312.220222.38.831
 5. Хлопицький О.О. (2014). Стан, проблеми та перспективи переробки золошлакових відходів теплоелектростанцій України. *Scientific Journal “ScienceRice”*. №4/2(4). 23-28. DOI: 10.15587/2313-8416.2014.28511
- Якімчук, Т. В. (2008). Математичне моделювання складів мас для виробництва керамічної клінкерної цегли на основі глин Київської області. *Будівельні матеріали та вироби*. № 1. С. 23–27.

USE OF COAL-FIRED FUEL ASH WASTE IN CERAMIC BRICK PRODUCTION

Iryna SUBBOTA

PhD, associate professor,

Larysa SPASYONOVA

PhD, associate professor,

Valeria CHEREPEINYK

Student ,

Maria YAKOVCHUK

Student ,

Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

Abstract: *Ceramics in the modern world occupies a multifaceted place, combining tradition and innovation, environmental friendliness and practicality. Ceramics continues to be the future. Ceramic brick remains the main building material, and improving its physical and mechanical properties provides more reliable and environmentally friendly properties of buildings. Modern building codes and standards require the use of high-quality building materials. Improving the physical and mechanical properties of ceramic bricks is of great importance for the development of the construction industry, ensuring the appropriate quality and safety of buildings, as well as achieving environmental and economic goals in the production of ceramic materials. The use of coal-fired thermal power plant ash waste in the production of ceramic bricks will help reduce the negative impact on the environment, reduce the costs of producing ceramic materials, and make the brick production process more environmentally friendly and economically profitable.*

Key words: *clay raw materials, ash, ceramic bricks, water absorption, sensitivity to drying, mechanical compressive strength, mechanical bending strength*

УДК 666.155 : [666.1.03 + 666.189.2 + 004.9 + 504.06 + 620.9]

DOI: 10.20535/iwccmm2025327120

СУЧАСНІ ІННОВАЦІЇ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ЛИСТОВОГО СКЛА ФЛОАТ-МЕТОДОМ

Ігор ПИЛИПЕНКО,

К.х.н.,

КПІ імені Ігоря Сікорського

i.pylypenko@kpi.ua

Анотація. У роботі досліджуються інновації у виробництві листового скла флоат-методом. Об'єктом дослідження є сам флоат-процес та його ключові удосконалення, впроваджені у період з 2014 по 2025 рік. Мета огляду – проаналізувати значні технологічні досягнення, зумовлені глобальною увагою до екологічної стійкості та загальним технологічним прогресом. Основні результати дослідження висвітлюють прогрес у кількох напрямках: вдосконалення конструкцій плавильних печей для підвищення енергоефективності та гнучкості виробництва; інтеграція сталих практик, включаючи використання альтернативних видів палива, збільшення частки склобою та розвиток технологій уловлювання вуглецю; еволюція технологій нанесення покриттів (низькоемісійних, сонцезахисних, самоочисних); зростаюча роль автоматизації, штучного інтелекту та цифровізації для оптимізації процесів; поява спеціалізованих видів скла (смарт-скло, сонячне скло).

Ключові слова: водень, декарбонізація, осадження, переробка, піч, плавлення, покриття, смарт-скло, флоат-процес.

Вступ

Листове скло є незамінним матеріалом у сучасному суспільстві, який лежить в основі численних застосувань у різних секторах, таких як будівництво, автомобілебудування та електроніка [1]. Його універсальність та унікальні властивості зробили його наріжним каменем сучасного життя. В основі широкої доступності високоякісного листового скла лежить флоат-процес – революційна технологія виробництва. Принцип цього метода полягає у безперервному виливанні розплавленого скла з печі у мілку ванну з розплавленим оловом. Скло, маючи меншу густину, ніж олово, плаває і розтікається, природним чином утворюючи ідеально рівну поверхню під дією сили тяжіння та поверхневого натягу. Коли стрічка скла рухається по олов'яній ванні, її температура поступово знижується. Після того, як вона достатньо охолоне і затвердіє, її піднімають з ванни і пропускають через піч відпалу (лер)

для контрольованого охолодження з метою зняття внутрішніх напружень. Нарешті, безперервну стрічку розрізають на заготовки потрібних розмірів [2]. Цей процес дозволяє отримувати скляні листи рівномірної товщини та виняткової гладкості поверхні, усуваючи потребу в енергоємних етапах шліфування та полірування, необхідних у попередніх методах [1].

Цей огляд має на меті дослідити та проаналізувати значні удосконалення, які були впроваджені в технологію виробництва листового скла флоат-методом у період з 2014 по 2025 рік. Цей часовий проміжок є особливо актуальним, оскільки він збігається з підвищеною глобальною увагою до екологічної стійкості та швидким технологічним прогресом у різних галузях промисловості. Сфера цього огляду охоплює ключові напрямки інновацій, які змінили виробництва флоат-скла. Ці напрямки включають удосконалення конструкції та експлуатації плавильних печей, інтеграцію сталих практик для мінімізації впливу на довкілля, еволюцію технологій нанесення покриттів на скло для покращення його характеристик, зростаючу роль автоматизації та цифровізації в оптимізації виробничих процесів та появу спеціалізованих видів флоат-скла, пристосованих до конкретних потреб ринку. Постійне прагнення до більшого розмаїття продукції, підвищення ефективності, покращення екологічності та вищих характеристик продукції стимулює безперервні інновації в цій добре налагодженій галузі.

Удосконалення технологій печей та плавлення

З'явилися значні інновації в конструкції печей, спрямовані насамперед на підвищення енергоефективності та розширення виробничих можливостей. Однією з помітних розробок є впровадження скловарної печі з подвійною зоною охолодження (FFDC - furnace with a double cooler). Ця нова конструкція, вдосконалена порівняно з традиційною конструкцією, має на меті розширити асортимент скляної продукції, яку можна виробляти на одній печі [5]. Активно досліджується можливість застосування цієї концепції у великотоннажних печах, що свідчить про рух до більших масштабів виробництва та гнучкості. Патентна література також відображає цю тенденцію, пропонуючи винаходи,

такі як піч для одночасного безперервного плавлення кількох видів скла [6]. Ця конструкція має спільну камеру згоряння та кілька плавильних басейнів, розділених спільними стінами, що дозволяє виробляти різні типи скла без взаємного забруднення. Подібним чином була запатентована конструкція печі для флоат-скла, що включає щонайменше два фідери (живильники) та формувальне обладнання, з метою досягнення режиму виробництва "одна піч – кілька ліній" для зниження витрат на будівництво та підвищення загальної ефективності [7]. Зростаючий інтерес до великотоннажних печей для флоат-скла з подвійною зоною охолодження ще більше підкреслює прагнення галузі до збільшення випуску продукції та диверсифікації асортименту.

Дослідження також заглибилися в оптимізацію теплових та потокових характеристик у цих передових скловарних печах. Методи числового моделювання були застосовані для аналізу поведінки розплавленого скла в FFDC, виявивши покращену температурну стабільність порівняно зі звичайними печами [5, 8]. Додавання відгалуження в конструкції зони охолодження сприяє більш рівномірному розподілу температури та підтримує характер потоку, подібний до такого в оригінальній конструкції класичної зони охолодження. Такі результати моделювання надають важливі уявлення про доцільність нових конструкцій та допомагають в удосконалювати робочі параметри для оптимального виробництва скла.

Зусилля щодо мінімізації енергоємності процесу плавлення залишаються критично важливою сферою. Вивчено різні стратегії, включаючи оптимізацію потоку повітря, посилення теплопередачі та застосування різних методів спалювання палива [5]. Використання попередньо змішаних палив, показало потенціал для підвищення ефективності згоряння та досягнення вищих температур плавлення. Крім того, патентна активність свідчить про постійні інновації в енергозберігаючих технологіях, таких як системи попереднього нагрівання шихти для печі та використання індукційного нагріву при варінні скла [9]. Ці удосконалення відображають спільні зусилля щодо зменшення

споживання енергії та пов'язаного з цим впливу на довкілля при виробництві флоат-скла.

Сталі практики та екологічні аспекти

Необхідність зменшення екологічного сліду промислових процесів змусила приділяти значну увагу сталому розвитку в галузі виробництва флоат-скла [10]. Великі європейські виробники листового скла відреагували розробкою варіантів флоат-скла з низьким вуглецевим слідом, хоча проблеми з масштабуванням виробництва та задоволенням ринкового попиту наразі обмежують їх широку доступність [10]. Промисловість все більше інвестує в енергоефективні технології виробництва та досліджує альтернативні джерела енергії для зменшення викидів вуглецю [11, 13]. Енергоємний характер виробництва скла, насамперед через високі температури, необхідні для плавлення сировини, значно сприяє збільшенню його вуглецевому сліду [12].

Ключовою стратегією декарбонізації є перехід на альтернативні види палива. Компанія Pilkington, наприклад, успішно провела випробування з використанням водню та біопалива замість природного газу, досягнувши значного скорочення викидів діоксиду вуглецю [10]. Також активно досліджується потенціал електричних печей, що живляться від відновлюваних джерел енергії, та зеленого водню як сталих альтернатив [15].

Збільшення використання переробленого скла, або склобою, є ще однією важливою сталою практикою. Включення більшої кількості склобою у виробничий процес знижує необхідну температуру плавлення, тим самим зменшуючи як технологічні викиди, так і потребу в первинній сировині [10]. Переробка однієї тони скла може заощадити значну кількість енергії та запобігти викиду сотень кілограмів CO_2 [16, 17].

Удосконалення технологій уловлювання вуглецю також набирають обертів у скляній промисловості як спосіб боротьби з викидами CO_2 [10]. Досліджуються різні технології, включаючи абсорбцію за допомогою розчинників та адсорбцію на твердих сорбентах [18]. Також розробляються інноваційні підходи, такі як метод Airovation Technologies, що використовує

супероксидні радикали для перетворення CO_2 на цінні карбонати [19]. Пілотні проекти, які демонструють уловлювання вуглецю в умовах комерційного виробництва скла, досягли помітного успіху, підкреслюючи потенціал цих технологій для сприяння більш сталому майбутньому галузі [20, 22]. Компанія GEA пропонує установки для уловлювання CO_2 , що використовують різні реагенти для очищення, з метою допомоги виробникам скла у зменшенні викидів та підвищенні енергоефективності [21].

Крім цих основних стратегій, все більша увага приділяється іншим сталим практикам, таким як оптимізація ланцюгів постачання, підбір якісних джерел сировинних матеріалів, зменшення відходів та ефективне управління водними ресурсами [11]. Компанії впроваджують ініціативи для мінімізації утворення відходів та максимізації використання ресурсів у всіх своїх операціях [23]. Впроваджуються системи фільтрації води для забезпечення ефективної рециркуляції та повторного використання води на різних етапах процесу виробництва скла, що ще більше зменшує вплив на довкілля [24].

Інновації в технологіях нанесення покриттів на скло

Інновації в технологіях нанесення покриттів на скло значно розширили функціональність та експлуатаційні характеристики флоат-скла, задовольняючи різноманітні потреби в енергоефективності, контролі освітленості та естетиці [3]. Методи нанесення покриттів "на лінії", зокрема хімічне осадження з парової фази (CVD - Chemical Vapor Deposition), стали невід'ємною частиною флоат-процесу. CVD передбачає осадження тонких шарів матеріалів на охолоджувану стрічку скла під час її виходу з флоат-ванни. Цей метод дозволяє точно наносити покриття товщиною менше мікрона, що здатні відбивати світло певних довжин хвиль, таких як видиме та інфрачервоне випромінювання [3, 27]. Оксид олова, легований фтором (FTO), є поширеним матеріалом для CVD-покриттів в архітектурних застосуваннях завдяки його прозорості у видимому спектрі та відбивній здатності у далекому інфрачервоному діапазоні, що сприяє низькому коефіцієнту випромінювання та покращеній теплоізоляції [26]. Подальший розвиток процесів CVD має потенціал з часом замінити

модифікацію складу скла як основного способу зміни оптичних властивостей флоат-скла [3].

Методи нанесення покриттів "поза лінією", такі як фізичне осадження з парової фази (PVD - Physical Vapor Deposition), також відіграють вирішальну роль у виробництві високоякісного скла з покриттям [28]. Магнетронне розпилення, поширений метод PVD, передбачає бомбардування матеріалу мішені іонами у вакуумній камері, що призводить до вибивання атомів та їх осадження у вигляді тонкої плівки на скляну підкладку. Напилені покриття, які часто називають "м'якими" ("soft-coat"), можуть складатися з багатьох шарів металевих та оксидних матеріалів. Це дозволяє краще контролювати оптичні та теплофізичні властивості скла [28, 30].

Еволюція низькоемісійних (Low-E) покриттів стала основним рушієм підвищення енергоефективності будівель [11]. Покриття Low-E призначені для пропускання видимого світла при мінімізації пропускання ультрафіолетового та інфрачервоного випромінювання, тим самим зменшуючи теплопередачу через вікна [33]. Спочатку покриття Low-E наносилися за допомогою піролітичних методів CVD під час флоат-процесу [32]. Однак сучасні покриття Low-E зазвичай є багатошаровими покриттями на основі срібла, що наносяться поза лінією за допомогою магнетронного розпилення для досягнення покращеної прозорості та нижчого коефіцієнта випромінювання [32]. Ефективність покриттів Low-E значно зросла за роки, прогресуючи від покриттів з одним шаром срібла до подвійних, потрійних і навіть чотирьохшарових срібних покриттів. Кожне наступне покоління пропонувало покращені можливості блокування сонячного теплопоглинання при збереженні високого рівня пропускання видимого світла [33].

Покриття для сонячного контролю (сонцезахисні) є ще однією важливою категорією інновацій [2]. Ці покриття призначені для зменшення кількості сонячного тепла, яке потрапляє в будівлю, допомагаючи підтримувати прохолоду в приміщеннях та знижувати витрати на кондиціонування повітря. Для досягнення сонячного контролю використовуються різні методи, включаючи

додавання барвників під час виробництва флоат-скла (тоноване скло) та нанесення металевих покриттів (рефлекторне скло) як на лінії, так і поза лінією [2]. Останні досягнення включають розробку біоінспірованих покриттів, які не тільки забезпечують необхідний ступінь прозорості, але й мають самоочисні властивості та надзвичайно гладку поверхню, що свідчить про тенденцію до багатофункціональних покриттів на склі [34].

Технології самоочисного скла також зазнали значного прогресу [4]. Ці покриття зазвичай поділяються на дві категорії: гідрофобні та гідрофільні [37]. Гідрофільні покриття, часто на основі діоксиду титану, використовують фотокаталіз для розщеплення органічного бруду на поверхні скла під дією сонячного світла. Подальша надзвичайна гідрофільність покриття дозволяє дощовій воді змивати розщеплений бруд, залишаючи скло чистим з мінімальними розводами [37].

Інтеграція автоматизації та цифровізації у виробництво

Галузь виробництва флоат-скла все частіше впроваджує автоматизацію та цифровізацію для оптимізації виробничих процесів, покращення контролю якості та підвищення загальної ефективності [11]. Автоматизація впроваджується на різних етапах виробництва, від обробки сировини до штабелювання готових листів скла [43]. Автоматизовані системи можуть виконувати завдання з більшою точністю та послідовністю, ніж ручна праця, що призводить до зменшення помилок, збільшення пропускну здатності та зниження виробничих витрат [40].

Штучний інтелект (ШІ) та машинне навчання відіграють трансформаційну роль в оптимізації процесів та контролі якості [44]. Системи машинного зору на базі ШІ розгортаються для перевірки поверхні в реальному часі та здатні виявляти навіть мікроскопічні дефекти на високих швидкостях виробництва [44]. Ці системи можуть навчатися на основі проблем якості, постійно покращуючи свою точність та ефективність у виявленні та класифікації дефектів [46]. Аналіз величезних обсягів виробничих даних за допомогою алгоритмів машинного навчання надає цінні відомості для

оптимізації параметрів процесу, зменшення відходів та прогнозування можливих відмов обладнання [47].

Сенсорні технології та аналітика даних забезпечують моніторинг критичних параметрів у реальному часі по всій лінії виробництва флоат-скла [39]. Це дозволяє виробникам оперативно виявляти та усувати відхилення процесу, забезпечуючи стабільну якість продукції. Прогнозне технічне обслуговування, що полегшується аналізом даних датчиків та історичних тенденцій, допомагає передбачати потреби в обслуговуванні обладнання, мінімізуючи незаплановані простої та максимізуючи експлуатаційну ефективність [39].

Інтегровані системи керування мають вирішальне значення для оптимізації складної послідовності операцій на лінії виробництва флоат-скла. Ці системи об'єднують різні функції, від приймання скла з печі відпалу до різання, сортування та штабелювання готових листів [41]. Об'єднуючи всі ці функції на єдиній платформі автоматизації, виробники можуть досягти кращої координації, знизити виробничі витрати та збільшити пропускну здатність [41]. Платформи низькорівневого кодування (Low-code) також стають цінними інструментами для виробників скла, дозволяючи їм швидко цифровізувати різні аспекти своєї діяльності, включаючи відстеження продукції, управління виробництвом та контрольні списки якості, що призводить до значної економії часу та покращення прозорості [42].

Нові тенденції та спеціалізовані види флоат-скла

Ринок флоат-скла показує зростаючий попит на спеціалізовану продукцію з покращеними функціональними можливостями, що зумовлено мінливими потребами в різних секторах [2]. Виробники все більше зосереджуються на розробці скла з покращеною теплоізоляцією, сонячним контролем та акустичними характеристиками. Загартоване скло набуває популярності в архітектурних застосуваннях, таких як фасади та дахи, для оптимізації природного денного освітлення [11].

Технології смарт-скла (розумного скла) є новою тенденцією в галузі [31]. Смарт-скло, також відоме як скло зі змінними властивостями, може динамічно змінювати свої характеристики, такі як непрозорість або відтінок, у відповідь на зовнішні умови або дії користувача [31]. Ця технологія, найчастіше реалізована на полімерно-дисперсних рідких кристалах (PDLC - Polymer Dispersed Liquid Crystals), пропонує покращений контроль над природним освітленням та енергоефективністю в будівлях [31]. Розробляються різні типи смарт-скла, включаючи ламіновані, загартовані, акустичні та варіанти у вигляді самоклеючої плівки, що задовольняють широкий спектр застосувань у будівництві, автомобілебудуванні та дизайні інтер'єру [50].

Зростаюча глобальна увага до відновлюваної енергетики стимулює удосконалення флоат-скла для сонячної енергетики [11]. Флоат-скло є ключовим компонентом фотоелектричних панелей, забезпечуючи захист та пропускання світла для перетворення сонячної енергії [49]. Зростає попит на високоефективні фотоелектричні модулі та надпрозоре флоат-скло, спеціально розроблене для сонячних елементів [11]. Інтеграція фотоелектричного скла у фасади та вікна будівель також є новою тенденцією, що дозволяє будівлям виробляти власну енергію [31].

Здатність флоат-процесу виробляти скло в широкому діапазоні товщин, від надтонкого (до 4 мм) до надтовстого (до 25 мм), також розширює його застосування [1]. Ця універсальність дозволяє використовувати флоат-скло у спеціалізованих областях поза традиційними вікнами, наприклад, в електроніці та передових технологічних пристроях [57].

ВИСНОВКИ

Цей огляд висвітлює значні сучасні інновації у виробництві листового скла флоат-методом, що з'явилися в період з 2014 по 2025 рік. Галузь продемонструвала сталу схильність до вдосконалення технологій печей та плавлення для підвищення ефективності та виробничих можливостей. Значна увага до сталого розвитку стимулювала дослідження альтернативних видів

палива, збільшення використання переробленого скла та розробку технологій уловлювання вуглецю. Інновації в технологіях нанесення покриттів на скло призвели до створення високоякісної продукції з покращеною енергоефективністю, сонячним контролем та іншими функціональними можливостями. Зростаюча інтеграція автоматизації та цифровізації, включаючи III та машинне навчання, змінює виробничі процеси, покращуючи контроль якості та уможлиблюючи прогнозне технічне обслуговування. Нарешті, розробка спеціалізованих видів флоат-скла, таких як смарт-скло та сонячне скло, відкриває нові ринки, які постійно розширюються. Разом ці досягнення демонструють динамічний та інноваційний характер галузі виробництва флоат-скла, яка відіграє життєво важливу роль у сучасному суспільстві, одночасно вирішуючи критичні виклики 21-го століття.

Список літератури:

1. Nascimento, M. L. F. (2014). Brief history of the flat glass patent – Sixty years of the float process. *World Patent Information*, 38, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.wpi.2014.04.006>
2. Pilkington, A. (1969). The float glass process. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 314(1516), 1-25. <https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0212>
3. Племянніков, М. М., Яценко, А. П., Пилипенко, І. В., Корнілович, Б. Ю. (2018). Інноваційні технології у виробництві спеціального та побутового скла [Електронний ресурс]: підручник для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів». Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. 1 файл (5,94 Мбайт). 298 с.
4. Pilkington. The float process. <https://www.pilkington.com/en/global/knowledge-base/glass-technology/the-float-process/the-float-process>
5. Cheng, B., Feng, H., Wu, F., Liang, X., & Li, M. (2024). Study on the Characteristics of Molten Glass in a Float Glass Process with a New Structure. *Materials*, 17(20), 4989. <https://doi.org/10.3390/ma17204989>
6. Forglass Engineering Sp. z o.o. (2021). Furnace for simultaneous continuous melting of multiple glasses (EP Patent No. 3907196A1). European Patent Office. <https://data.epo.org/publication-server/rest/v1.2/patents/EP3907196NWA1/document.html>
7. Xinyi Electronics (Wuhu) Co., Ltd. (2012). Float glass furnace (Китайський патент № CN202139161U). Державне управління інтелектуальної власності Китайської Народної Республіки. <https://patents.google.com/patent/CN202139161U/en>
8. Cheng, B., Feng, H., Wu, F., Liang, X., & Li, M. (2024c). Study on the Characteristics of Molten Glass in a Float Glass Process with a New Structure. *Materials*, 17(20), 4989. <https://doi.org/10.3390/ma17204989>
9. Justia Patents. Glass furnace with furnace charging means patents and patent applications (Class 65/335). <https://patents.justia.com/patents-by-us-classification/65/335>

10. Decarbonizing flat glass. US Glass Magazine Insights. <https://usglassmag.com/insights/2024/09/decarbonizing-flat-glass/>
11. Float glass market report | Industry analysis, size & forecast... <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/float-glass-market>
12. Carbon footprint of glass industry 101: Understanding the environmental impact of glass production. <https://glassforum.org/carbon-footprint-of-glass-industry/>
13. AGC Glass Europe. Environmental impact. <https://www.agc-glass.eu/en/sustainability/decarbonisation/environmental-impact>
14. Pilkington. Sustainability FAQs. <https://www.pilkington.com/en/us/window-manufacturers/sustainability/sustainability-faq>
15. ToughGlaze. How the glass industry is embracing sustainability. <https://www.toughglaze.com/how-the-glass-industry-is-embracing-sustainability>
16. Taufique, M., Akram, T., & Fatima, T. (2024). The performance of glass industry in India: A study of temporal analysis. International Journal for Research in Engineering Application & Management (IJREAM), 9(11), 150–156. <https://doi.org/10.35291/2454-9150.2024.0041>
17. Elstner, M., Contino, A., & Zaccaria, M. (2024, June). Recycle glass: A contribution to the circularity of flat glass. In Challenging Glass Conference Proceedings (Vol. 9). DOI: <https://doi.org/10.47982/cgc.9.572>
18. Capturing geogenic CO₂ from glass making. Pollution Solutions Online. <https://www.pollutionsolutions-online.com/news/air-clean-up/16/sbh4-gmbh/capturing-geogenic-co2-from-glass-making/55970>
19. Airovation Technologies. Glass industry. <https://www.airovation-tech.com/glassindustry>
20. C-Capture's pioneering carbon capture project reaches UK glass awards final. <https://c-capture.co.uk/c-captures-pioneering-carbon-capture-project-reaches-uk-glass-awards-final/>
21. GEA. (2022). GEA unveils CO₂ capture technologies for a more sustainable glass industry at glasstec 2022. <https://www.gea.com/en/news/trade-press/2022/gea-co2-capture-technology-at-glasstec/>
22. NSG Group. (2024). Successful start to Europe's first carbon capture trial in flat glass industry. <https://www.nsg.com/en/media/ir-updates/announcements-2024/carbon-capture-trial>
23. Sphinx Glass. Sustainable glass supports a greener planet. <https://www.sphinxglass.com/sustainable-glass/>
24. Glass Bulletin. Sustainable glass: How to reduce the ecological footprint with water filtration systems. <https://glassbulletin.com/latest-updates/sustainable-glass-how-to-reduce-the-ecological-footprint-with-water-filtration-systems/>
25. Glass Magazine. World of glass 2025 report. <https://www.glassmagazine.com/article/world-glass-2025-report>
26. McCamy, J. CVD coatings on glass [Lecture notes]. Lehigh University, Institute for Metal Forming. https://www.lehigh.edu/imi/teched/GlassProcess/Lectures/Lecture11_McCamy_CVD%20Coatings%20On%20Glass.pdf
27. A case study of chemical vapor deposition (CVD) methods. Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. https://www1.eere.energy.gov/manufacturing/industries_technologies/imf/pdfs/glasscoatingsstudy.pdf
28. Selecting the best float glass coating technology. <https://www.glassonweb.com/news/selecting-best-float-glass-coating-technology>
29. Innovations in glass coating technology: High-performance equipment and industrial applications. <https://www.agc-plasma.com/innovations-in-glass-coating-equipment/>

30. Tien, C. (2023). Special issue “Advanced Coating Technology by Physical Vapor Deposition and Applications.” *Coatings*, 13(2), 467. <https://doi.org/10.3390/coatings13020467>
31. Glass industry trends in 2024. <https://architecturalglass.com/blogs/news/glass-industry-trends-in-2024>
32. Khaled, K., & Berardi, U. (2021, August). Advancements in glazing coating technologies (pp. 1–12). Paper presented at the 8th International Building Physics Conference (IBPC 2021), Copenhagen, Denmark. https://www.researchgate.net/publication/354150643_Advancements_in_glazing_coating_technologies
33. Vitro Architectural Glass. The science of low-e coatings. Vitro Glass Education Center. <https://glassed.vitroglazings.com/topics/the-science-of-low-e-coatings>
34. Vogel, N., Belisle, R. A., Hatton, B., Wong, T., & Aizenberg, J. (2013). Transparency and damage tolerance of patternable omniphobic lubricated surfaces based on inverse colloidal monolayers. *Nature Communications*, 4(1). <https://doi.org/10.1038/ncomms3176>
35. Saint-Gobain Glass India. Glass manufacturing process | How is glass made. <https://in.saint-gobain-glass.com/knowledge-center/glass-manufacturing-process>
36. Glass Academy. Float glass production process. <https://glass-academy.com/float-glass-production-process/>
37. Xue, S., Yang, S., Li, X., Li, Q., & Hu, B. (2024). A comprehensive review on self-cleaning glass surfaces: durability, mechanisms, and functional applications. *RSC Advances*, 14(46), 34390–34414. <https://doi.org/10.1039/d4ra06680d>
38. Pilkington Clear Advantage. The Pilkington process changed the way auto glass is made. <http://www.pilkingtonclearadvantage.com/home/HowItsMade>
39. Isra Vision. Innovative inspection solutions for float glass. <https://www.isravision.com/en-en/industries/glass/float-glass>
40. Glastory. Key applications of automation in glass processing. <https://www.glastory.net/key-applications-of-automation-in-glass-processing/>
41. Integrated controls automation enables high-speed float-glass stacking. <https://www.automate.org/motion-control/news/integrated-controls-automation-enables-high-speed-float-glass-stacking>
42. Mendix. Vivix transforms glass manufacturing for a clearer future. <https://www.mendix.com/customer-stories/vivix-transforms-glass-manufacturing-for-a-clearer-future/>
43. Robots.com. Automation of glass manufacturing. <https://www.robots.com/articles/automation-of-glass-manufacturing>
44. Robovis AI Labs. Securing an industrial giant for float glass surface inspection. <https://robovis.ai/home/f/securing-an-industrial-giant-for-float-glass-surface-inspection>
45. Beautipak. Automation revolutionizing glass bottle production. <https://beautipak.com/automation-in-glass-bottle-production/>
46. Bucher Emhart Glass. (2024, July). Artificial intelligence [Feature document]. <https://emhartglass.com/sites/default/files/2024-07/AI%20Feature.pdf>
47. Glasstec Online. Deep learning: AI in the machine technology of the flat glass industry. https://www.glasstec-online.com/en/Media_News/Magazine/Stories/Deep_Learning_AI_in_the_machine_technology_of_the_flat_glass_industry
48. The RoviSys Company. Automating process perfection - Glass manufacturing. <https://www.rovisys.com/success-stories/automating-process-perfection-glass-manufacturing/>
49. Business Wire. (2024, November 19). Construction glass industry research report 2024-2033... <https://www.businesswire.com/news/home/20241119375937/en/Construction-Glass-Industry-Research-Report-2024-2033-Innovations-in-Smart-Glass-Low-emissivity->

[Coatings-and-Advanced-Glazing-Technologies-Fueling-the-160-Billion-Market---ResearchAndMarkets.com](#)

50. Emergen Research. Global float glass market size, growth, industry trends. Northeast News Channel Nebraska. <http://northeast.newschannelnebraska.com/story/52675745/global-float-glass-market-size-growth-industry-trends-emergen-research>

51. Intelligent Glass. Everything you need to know about smart glass. <https://intelligentglass.net/everything-need-know-smart-glass/>

52. EB Glass. How switchable opaque glass and PDLC smart film are made. <https://ebglass.net/manufacturing-process/>

53. PDLCGlass.com. Complete guide: Switchable smart glass production process. <https://www.pdlcglass.com/complete-guide-switchable-smart-glass-production-process/>

54. Huichi Industrial Development Co.,Ltd. Smart glass production method. Knowledge. <https://www.huichipdlc.com/info/smart-glass-production-method-44686523.html>

55. Intelligent Glass. Manufacturing process of smart glass. <https://intelligentglass.net/why-choose-us/manufacturing-process/>

56. IBISWorld. Flat glass manufacturing in the UK - Market research report (2014-2029). <https://www.ibisworld.com/united-kingdom/industry/flat-glass-manufacturing/1230/>

57. AZoM. Float glass - Properties and applications. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=89>

References:

1. Nascimento, M. L. F. (2014). Brief history of the flat glass patent – Sixty years of the float process. World Patent Information, 38, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.wpi.2014.04.006>

2. Pilkington, A. (1969). The float glass process. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 314(1516), 1-25. <https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0212>

3. Plemiannikov, M. M., Yatsenko, A. P., Pylypenko, I. V., Kornilovych, B. Yu. (2018). Innovatsiini tekhnolohii u vyrobnytstvi spetsialnoho ta pobutovoho skla [Elektronnyi resurs]: pidruchnyk dlia studentiv spetsialnosti 161 «Khimichni tekhnolohii ta inzheneriia», spetsializatsii «Khimichni tekhnolohii neorhanichnykh keramichnykh materialiv». Kyiv: KPI im. Ihoria Sikorskoho. 1 fail (5,94 Mbait). 298 s.

4. Pilkington. The float process. <https://www.pilkington.com/en/global/knowledge-base/glass-technology/the-float-process/the-float-process>

5. Cheng, B., Feng, H., Wu, F., Liang, X., & Li, M. (2024). Study on the Characteristics of Molten Glass in a Float Glass Process with a New Structure. Materials, 17(20), 4989. <https://doi.org/10.3390/ma17204989>

6. Forglass Engineering Sp. z o.o. (2021). Furnace for simultaneous continuous melting of multiple glasses (EP Patent No. 3907196A1). European Patent Office. <https://data.epo.org/publication-server/rest/v1.2/patents/EP3907196NWA1/document.html>

7. Xinyi Electronics (Wuhu) Co., Ltd. (2012). Float glass furnace (Китайський патент № CN202139161U). Державне управління інтелектуальної власності Китайської Народної Республіки. <https://patents.google.com/patent/CN202139161U/en>

8. Cheng, B., Feng, H., Wu, F., Liang, X., & Li, M. (2024c). Study on the Characteristics of Molten Glass in a Float Glass Process with a New Structure. Materials, 17(20), 4989. <https://doi.org/10.3390/ma17204989>

9. Justia Patents. Glass furnace with furnace charging means patents and patent applications (Class 65/335). <https://patents.justia.com/patents-by-us-classification/65/335>

10. Decarbonizing flat glass. US Glass Magazine Insights. <https://usglassmag.com/insights/2024/09/decarbonizing-flat-glass/>

11. Float glass market report | Industry analysis, size & forecast... <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/float-glass-market>
12. Carbon footprint of glass industry 101: Understanding the environmental impact of glass production. <https://glassforum.org/carbon-footprint-of-glass-industry/>
13. AGC Glass Europe. Environmental impact. <https://www.agc-glass.eu/en/sustainability/decarbonisation/environmental-impact>
14. Pilkington. Sustainability FAQs. <https://www.pilkington.com/en/us/window-manufacturers/sustainability/sustainability-faq>
15. ToughGlaze. How the glass industry is embracing sustainability. <https://www.toughglaze.com/how-the-glass-industry-is-embracing-sustainability>
16. Taufique, M., Akram, T., & Fatima, T. (2024). The performance of glass industry in India: A study of temporal analysis. International Journal for Research in Engineering Application & Management (IJREAM), 9(11), 150–156. <https://doi.org/10.35291/2454-9150.2024.0041>
17. Elstner, M., Contino, A., & Zaccaria, M. (2024, June). Recycle glass: A contribution to the circularity of flat glass. In Challenging Glass Conference Proceedings (Vol. 9). DOI: <https://doi.org/10.47982/cgc.9.572>
18. Capturing geogenic CO₂ from glass making. Pollution Solutions Online. <https://www.pollutionsolutions-online.com/news/air-clean-up/16/sbh4-gmbh/capturing-geogenic-co2-from-glass-making/55970>
19. Airovation Technologies. Glass industry. <https://www.airovation-tech.com/glassindustry>
20. C-Capture's pioneering carbon capture project reaches UK glass awards final. <https://c-capture.co.uk/c-captures-pioneering-carbon-capture-project-reaches-uk-glass-awards-final/>
21. GEA. (2022). GEA unveils CO₂ capture technologies for a more sustainable glass industry at glasstec 2022. <https://www.gea.com/en/news/trade-press/2022/gea-co2-capture-technology-at-glasstec/>
22. NSG Group. (2024). Successful start to Europe's first carbon capture trial in flat glass industry. <https://www.nsg.com/en/media/ir-updates/announcements-2024/carbon-capture-trial>
23. Sphinx Glass. Sustainable glass supports a greener planet. <https://www.sphinxglass.com/sustainable-glass/>
24. Glass Bulletin. Sustainable glass: How to reduce the ecological footprint with water filtration systems. <https://glassbulletin.com/latest-updates/sustainable-glass-how-to-reduce-the-ecological-footprint-with-water-filtration-systems/>
25. Glass Magazine. World of glass 2025 report. <https://www.glassmagazine.com/article/world-glass-2025-report>
26. McCamy, J. CVD coatings on glass [Lecture notes]. Lehigh University, Institute for Metal Forming. https://www.lehigh.edu/imi/teched/GlassProcess/Lectures/Lecture11_McCamy_CVD%20Coatings%20On%20Glass.pdf
27. A case study of chemical vapor deposition (CVD) methods. Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. https://www1.eere.energy.gov/manufacturing/industries_technologies/imf/pdfs/glasscoating_study.pdf
28. Selecting the best float glass coating technology. <https://www.glassonweb.com/news/selecting-best-float-glass-coating-technology>
29. Innovations in glass coating technology: High-performance equipment and industrial applications. <https://www.agc-plasma.com/innovations-in-glass-coating-equipment/>
30. Tien, C. (2023). Special issue “Advanced Coating Technology by Physical Vapor Deposition and Applications.” Coatings, 13(2), 467. <https://doi.org/10.3390/coatings13020467>

31. Glass industry trends in 2024. <https://architecturalglass.com/blogs/news/glass-industry-trends-in-2024>
32. Khaled, K., & Berardi, U. (2021, August). Advancements in glazing coating technologies (pp. 1–12). Paper presented at the 8th International Building Physics Conference (IBPC 2021), Copenhagen, Denmark. https://www.researchgate.net/publication/354150643_Advancements_in_glazing_coating_technologies
33. Vitro Architectural Glass. The science of low-e coatings. Vitro Glass Education Center. <https://glassed.vitroglazings.com/topics/the-science-of-low-e-coatings>
34. Vogel, N., Belisle, R. A., Hatton, B., Wong, T., & Aizenberg, J. (2013). Transparency and damage tolerance of patternable omniphobic lubricated surfaces based on inverse colloidal monolayers. Nature Communications, 4(1). <https://doi.org/10.1038/ncomms3176>
35. Saint-Gobain Glass India. Glass manufacturing process | How is glass made. <https://in.saint-gobain-glass.com/knowledge-center/glass-manufacturing-process>
36. Glass Academy. Float glass production process. <https://glass-academy.com/float-glass-production-process/>
37. Xue, S., Yang, S., Li, X., Li, Q., & Hu, B. (2024). A comprehensive review on self-cleaning glass surfaces: durability, mechanisms, and functional applications. RSC Advances, 14(46), 34390–34414. <https://doi.org/10.1039/d4ra06680d>
38. Pilkington Clear Advantage. The Pilkington process changed the way auto glass is made. <http://www.pilkingtonclearadvantage.com/home/HowItsMade>
39. Isra Vision. Innovative inspection solutions for float glass. <https://www.isravision.com/en-en/industries/glass/float-glass>
40. Glastory. Key applications of automation in glass processing. <https://www.glastory.net/key-applications-of-automation-in-glass-processing/>
41. Integrated controls automation enables high-speed float-glass stacking. <https://www.automate.org/motion-control/news/integrated-controls-automation-enables-high-speed-float-glass-stacking>
42. Mendix. Vivix transforms glass manufacturing for a clearer future. <https://www.mendix.com/customer-stories/vivix-transforms-glass-manufacturing-for-a-clearer-future/>
43. Robots.com. Automation of glass manufacturing. <https://www.robots.com/articles/automation-of-glass-manufacturing>
44. Robovis AI Labs. Securing an industrial giant for float glass surface inspection. <https://robovis.ai/home/f/securing-an-industrial-giant-for-float-glass-surface-inspection>
45. Beautipak. Automation revolutionizing glass bottle production. <https://beautipak.com/automation-in-glass-bottle-production/>
46. Bucher Emhart Glass. (2024, July). Artificial intelligence [Feature document]. <https://emhartglass.com/sites/default/files/2024-07/AI%20Feature.pdf>
47. Glasstec Online. Deep learning: AI in the machine technology of the flat glass industry. https://www.glasstec-online.com/en/Media_News/Magazine/Stories/Deep_Learning_AI_in_the_machine_technology_of_the_flat_glass_industry
48. The RoviSys Company. Automating process perfection - Glass manufacturing. <https://www.rovisys.com/success-stories/automating-process-perfection-glass-manufacturing/>
49. Business Wire. (2024, November 19). Construction glass industry research report 2024-2033... <https://www.businesswire.com/news/home/20241119375937/en/Construction-Glass-Industry-Research-Report-2024-2033-Innovations-in-Smart-Glass-Low-emissivity-Coatings-and-Advanced-Glazing-Technologies-Fueling-the-160-Billion-Market---ResearchAndMarkets.com>

50. Emergen Research. Global float glass market size, growth, industry trends. Northeast News Channel Nebraska. <http://northeast.newschannelnebraska.com/story/52675745/global-float-glass-market-size-growth-industry-trends-emergen-research>
51. Intelligent Glass. Everything you need to know about smart glass. <https://intelligentglass.net/everything-need-know-smart-glass/>
52. EB Glass. How switchable opaque glass and PDLC smart film are made. <https://ebglass.net/manufacturing-process/>
53. PDLCGlass.com. Complete guide: Switchable smart glass production process. <https://www.pdlcglass.com/complete-guide-switchable-smart-glass-production-process/>
54. Huichi Industrial Development Co.,Ltd. Smart glass production method. Knowledge. <https://www.huichipdlc.com/info/smart-glass-production-method-44686523.html>
55. Intelligent Glass. Manufacturing process of smart glass. <https://intelligentglass.net/why-choose-us/manufacturing-process/>
56. IBISWorld. Flat glass manufacturing in the UK - Market research report (2014-2029). <https://www.ibisworld.com/united-kingdom/industry/flat-glass-manufacturing/1230/>
57. AZoM. Float glass - Properties and applications. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=89>

MODERN INNOVATIONS IN FLOAT GLASS MANUFACTURING TECHNOLOGY

Ihor PYLYPENKO

PhD, Assistant,
Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

Abstract. *The article investigates innovations in float glass manufacturing. The object of the study is the float process itself and its key improvements introduced between 2014 and 2025. The purpose of this review is to analyze significant technological advancements driven by the global focus on environmental sustainability and overall technological progress. The main findings of the study highlight progress in several areas: improvements in melting furnace designs to enhance energy efficiency and production flexibility; the integration of sustainable practices, including the use of alternative fuels, increased cullet usage, and the development of carbon capture technologies; the evolution of coating technologies (low-emissivity [Low-E], solar control, self-cleaning); the growing role of automation, artificial intelligence (AI), and digitalization for process optimization; and the emergence of specialized glass types (smart glass, solar glass).*

Key words: *hydrogen, decarbonization, deposition, recycling, furnace, melting, coating, smart glass, float process.*

УДК:666.3.016:666.127

DOI: 10.20535/iwscmm2025327371

СКЛОБІЙ РІЗНИХ ВИРОБНИЦТВ ЯК АЛЬТЕРНАТИВНА СИРОВИНА ДЛЯ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

Валентина СОЛОМЧЕНКО,

Студентка

КПІ ім. Ігоря Сікорського

solomchenko.valentyna@lil.kpi.ua

Марія ЗОТЬКО,

Студентка

КПІ ім. Ігоря Сікорського

zotkomaria@gmail.com

Вікторія ТОБІЛКО,

К.т.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

v.tobilko@kpi.ua

***Анотація:** Предметом дослідження є пошук шляхів утилізації промислових відходів, зокрема, склобою, при виготовленні будівельної кераміки. Мета – дослідити вплив додавання склобою до основної глинистої сировини на якість виробів будівельної кераміки. Об'єкт – склобій фармацевтичного, тарного скла і його вплив на фізико-механічні властивості та естетичні характеристики будівельної кераміки. Розглянуто можливість використання склобою в якості альтернативної сировини для виробництва будівельної кераміки. Встановлено, що додавання склобою до глинистих мас призводить до зниження температури випалу керамічних виробів та поліпшення їх фізико-механічних характеристик, а саме, міцності й щільності. Особлива увага в роботі зосереджена на фармацевтичному склобії, як високоякісному матеріалі зі стабільним хімічним складом, що покращує естетичні характеристики будівельної кераміки.*

***Ключові слова:** склобій, будівельна кераміка, альтернативна сировина, фармацевтичне скло, фізико-механічні властивості.*

Наразі все більше уваги приділяється розвитку сталих технологій, охороні навколишнього природного середовища та утилізації відходів. Склобій різних виробництв є може бути потенційною додатковою сировиною для виготовлення будівельної кераміки. До основних його переваг відноситься: високий вміст кремнезему, стабільний хімічний склад та флюсуючі властивості, які сприяють ефективному спіканню керамічних мас.

У роботі [1] досліджено додавання склобою до традиційної глинистої

сировини в шихту для покращення процесу спікання при виробництві керамічної плитки для облицювання стін. Автори провели ряд експериментів, де вони змінювали його вміст від 5% до 12%. Виявлено, що при додаванні 10% склобою знижується температура випалу на 55°C та покращуються фізико-механічні властивості керамічної плитки. Тобто, контрольоване додавання склобою у керамічну шихту приводить до зниження температури, а також часу випалу керамічної продукції.

Автори дослідження [2] приготували вісім сумішей, які моделювали шихту для виготовлення керамічної плитки, з різним співвідношенням скляних відходів (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 і 35%). Виготовлені зразки було випалено при 1000 - 1200 °C впродовж 2 годин та вивчено їх основні технологічні властивості. Результати показали, що водопоглинання виробів зменшилось із збільшенням вмісту скла до 35% вже при випалі до 1100 °C. При підвищенні температури (> 1100 °C) водопоглинання зменшувалося лише для зразків, які містили до 25% скла, а потім почало збільшувалося. Повітряна усадка виробів не змінилося, тоді як вогняна - дещо зросла із підвищення вмісту скла та температури випалу. Результати експерименту показали, що додавання склобою сприяє покращенню термічних, фізичних і механічних властивостей зразків, що містять до 25 % скла та випалені при 1150 °C. Збільшення вмісту склобою (> 25 %) у керамічній суміші призводить до погіршення всіх вище описаних властивостей.

У роботі [3] було запропоновано поєднання бентоніту та склобою в якості основних компонентів шихти при виготовленні керамічної плитки. Бентоніт слугував пластичним компонентом шихти, а додавання склобою підвищило щільність виробів та знизило температуру випалу. Проведені експерименти показали, що збільшення кількості глистої складової понад 65% призводить до зміни кольору випаленого черепка на більш темний, що пов'язано із значним виїстом забарвлюючих оксидів у бентоніті. При цьому, склобій, який є екологічно чистим твердим відходом, суттєво зменшує температура випалу керамічних виробів.

Цікавою є робота українських авторів [4], яка присвячена проблематиці переробки фармацевтичного склобою, який утворюється при виготовленні та використанні флаконів та ампул. У дослідженні було передбачено сортування, очищення та подрібнення скла до фракції менше 1 мм. Встановлено, що фармацевтичний склобій має стабільний хімічний склад (високий вміст SiO_2 та невелику кількість домішок), що дозволяє використовувати його як альтернативну силікатну сировину при виготовленні керамічної плитки. Зразки, в які було додано фармацевтичний склобій, мали підвищену щільність, меншу кількість дефектів, а також покращені естетичні характеристики.

Фармацевтичний склобій також використовується при виготовленні пористої кераміки [5]. Автори застосовували методи механічного спінювання суспензії, яка містила склобій, без додавання поверхнево-активних речовин і механічного перемішування. Це дозволило сформувати стабільну піноподібну масу, подальше висушування та термічна обробка якої при 550 -650 °С, привели до утворення високопористої структури (відкрита пористість склала біля 78%). Матеріали, які були отримані таким чином, можна застосовувати в якості фільтруючих мембран, носіїв для сорбентів або теплоізоляційних матеріали, які можуть використовуватись у будівельній сфері.

ВИСНОВКИ

Узагальнюючи результати розглянутих робіт, дозволяє зробити висновок про високу ефективність, а також багатофункціональність склобою як сировинного компонента для будівельної кераміки. Не дивлячись на те, яке походження мають відходи скла, вони покращують технологічні властивості керамічних мас, знижуючи витрати енергії на виробництво та зменшуючи негативний вплив на навколишнє середовище, але при цьому важливо сортувати, очищати та контролювати вміст склобою в шихті. Перспективними є напрямки створення функціональних пористих матеріалів на основі фармацевтичного склобою, що розширює межі його застосування у будівельній галузі та суміжних сферах.

Список літератури:

1. Ogunro, A. S., Apeh, F. I., Nwannenna, O. C., & Ibadode, O. (2018). Recycling of waste glass as aggregate for clay used in ceramic tile production. *American Journal of Engineering Research*, 7(8), 272–278. <https://journals.indexcopernicus.com/search/article?articleId=1817463>.
2. Darweesh, H. H. M. (2019). Recycling of glass waste in ceramics— Part I: Physical, mechanical and thermal properties. *SN Applied Sciences*, 1(10), Article 1304. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1304-8>.
3. Lachibi, F., Aboutaleb, D., Zaidi, O., & Safi, B. (2023). Using glass wastes and bentonite to produce a new ceramic tile. *RMZ – Materials and Geoenvironment*, 70(1), 32–38. <https://doi.org/10.2478/rmzmag-2023-0005>.
4. Samoilenko, N., Shchukina, L., & Baranova, A. (2018). Використання вторинного ресурсного потенціалу фармацевтичних відходів зі скла у виробництві керамічної плитки. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення у сучасних технологіях*, 2(26(1302)), 93–99. <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2018.26.38>.
5. Zhang, W., Zhang, J., Sun, T., Li, L., Li, N., & Jiang, L. (2025). New landscape-perspective exploration of the effects of Moso bamboo on-year and off- year phenomena on soil moisture. *Forests*, 16(2), 333. <https://doi.org/10.3390/f16020333>.

References

1. Ogunro, A. S., Apeh, F. I., Nwannenna, O. C., & Ibadode, O. (2018). Recycling of waste glass as aggregate for clay used in ceramic tile production. *American Journal of Engineering Research*, 7(8), 272–278. <https://journals.indexcopernicus.com/search/article?articleId=1817463>.
2. Darweesh, H. H. M. (2019). Recycling of glass waste in ceramics— Part I: Physical, mechanical and thermal properties. *SN Applied Sciences*, 1(10), Article 1304. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1304-8>.
3. Lachibi, F., Aboutaleb, D., Zaidi, O., & Safi, B. (2023). Using glass wastes and bentonite to produce a new ceramic tile. *RMZ – Materials and Geoenvironment*, 70(1), 32–38. <https://doi.org/10.2478/rmzmag-2023-0005>.
4. Samoilenko, N., Shchukina, L., & Baranova, A. (2018). Vykorystannia vtorynnoho resursnoho potentsialu farmatsevychnykh vidkhodiv zi skla u vyrobnytstvi keramichnoi plytky. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI». Seria: Novi rishennia u suchasnykh tekhnolohiiakh*, 2(26(1302)), 93–99. <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2018.26.38>.
5. Zhang, W., Zhang, J., Sun, T., Li, L., Li, N., & Jiang, L. (2025). New landscape-perspective exploration of the effects of Moso bamboo on-year and off- year phenomena on soil moisture. *Forests*, 16(2), 333. <https://doi.org/10.3390/f16020333>.

GLASS CULLET FROM VARIOUS INDUSTRIES AS AN ALTERNATIVE RAW MATERIAL FOR BUILDING CERAMICS

Valentyna SOLOMCHENKO

Student ,

Mariya ZOTKO

Student,

Viktoria TOBILKO

PhD,
Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

Abstract: *The subject of the study is the search for ways to recycle industrial waste, in particular, glass cullet, in the manufacture of building ceramics. Objective*

- to study the effect of adding glass cullet to the main clay raw material on the quality of building ceramics products. The object is glass cullet from pharmaceutical and container glass and its impact on the physical and mechanical properties and aesthetic characteristics of building ceramics. The possibility of using glass cullet as an alternative raw material for the production of building ceramics is considered. It has been established that the addition of glass cullet to clay masses leads to a decrease in the firing temperature of ceramic products and an improvement in their physical and mechanical characteristics, namely, strength and density. Particular attention is paid to pharmaceutical glass cullet as a high-quality material with a stable chemical composition that improves the aesthetic characteristics of building ceramics.

Keywords: *glass cullet, building ceramics, alternative raw materials, pharmaceutical glass, physical and mechanical properties.*

УДК: 66.632:666.3.016](043.3)

DOI: 10.20535/iwscmm2025327368

ВПЛИВ ДЕФЛОКУЛЯНТІВ РІЗНОГО ТИПУ НА РЕОЛОГІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІЧНОГО ШЛІКЕРУ ДЛЯ САНІТАРНО-ТЕХНІЧНОЇ КЕРАМІКИ

Віктор МАКОГОН,
Провідний інженер
КПІ ім. Ігоря Сікорського,
victormakogon1@gmail.com

Вікторія ТОБІЛКО,
К.т.н., зав. кафедри ХТКС
КПІ ім. Ігоря Сікорського,
vtobilko@gmail.com

Антоніна БОНДАРЄВА,
Доктор філософії, асистент
КПІ ім. Ігоря Сікорського,
a.bondarieva@kpi.ua

***Анотація.** У роботі досліджено вплив дефлокулянтів різного типу на реологічні та технологічні властивості керамічного шлікеру, призначеного для виробництва сантехнічної кераміки. Вивчено дію Reotan, Formsil 113 та лігносульфонату натрію при змінних концентраціях. Встановлено, що шлікер з лігносульфонатом має граничну текучість для фаянсових мас, що ускладнює його подальше застосування. У дослідженнях технологічних параметрів (водопоглинання, міцність на згин, набір черепка) кращі результати продемонстрували поліакрилатні дефлокулянти. Reotan проявив високу ефективність за меншої витрати, що забезпечує як технологічну, так і економічну перевагу. Крім того, поліакрилати мають екологічні переваги, що робить їх перспективними у контексті сталого розвитку галузі.*

***Ключові слова:** дефлокулянти, керамічний шлікер, реологія, текучість, технологічні властивості*

Сучасне виробництво сантехнічної кераміки висуває високі вимоги до якості сировинних матеріалів, зокрема до керамічного шлікеру, що є основою для формування виробів. Забезпечення стабільних реологічних властивостей шлікеру є запорукою ефективності технологічного процесу, зменшення браку та покращення характеристик готової продукції. Одним із ключових способів регулювання цих властивостей є використання дефлокулянтів — речовин, що

запобігають агрегації частинок і сприяють зниженню в'язкості суспензії. Проте ефективність дефлокулянтів залежить від їх хімічної природи та умов використання.

Метою даної роботи є визначення впливу дефлокулянтів різного типу на реологічні та технологічні властивості керамічного шлікеру, призначеного для виготовлення сантехнічної кераміки, з метою оптимізації складу шлікеру та поліпшення технологічного процесу формування виробів. У роботі досліджувались такі дефлокулянти: Reotan, Formsil 113 та лігносульфонат натрію (Na-ЛСТ).

Для приготування модельного шлікеру використовували кварцовий пісок, глину Веселовського родовища, пегматит, Глуховецький каолін та фаянсовий бій, масові співвідношення компонентів наведені в табл. 1. Запланована вологість шлікеру 45 %.

Таблиця 1 – Склад досліджуваного шлікеру, мас.%

Матеріал	мас.%
Кварцовий пісок	29,50
Пегматит	4,00
Глина Веселовська	24,50
Каолін Глуховецький	31,00
Бій фаянсовий	11,00

Помел шлікеру відбувався в три етапи. На першому етапі – у кульовому млині об'ємом 2 л впродовж 9 годин подрібнювалися опіснюючі матеріали, при цьому використовували 60 % води від розрахункової. На другому етапі у млин додавався каолін та 17 % води. Сумісний помел компонентів відбувався 3 години. На третьому етапі суспензія переносилась у пропелерну мішалку і до неї поступово додавалася попередньо подрібнена глина та вода (у кількості, яка необхідна для отримання шлікеру з мінімально можливою вологістю). Таким чином відбувався сумісний розпуск для отримання шлікеру. Вологість отриманого шлікеру 46,4 %. В готовий шлікер додавали дефлокулянти з

урахуванням зміни їх концентрації, в перерахунку на суху масу, в діапазоні 0,005 – 0,01 г.

Визначення текучості отриманих шлікерів проводилось на віскозиметрі Енглера. Діаметр випускного отвору дорівнював 6,5 мм. Час, необхідний для витікання 100 мл шлікера фіксувався автоматично. Результати визначення текучості досліджуваних шлікерів представлено на рис. 1.

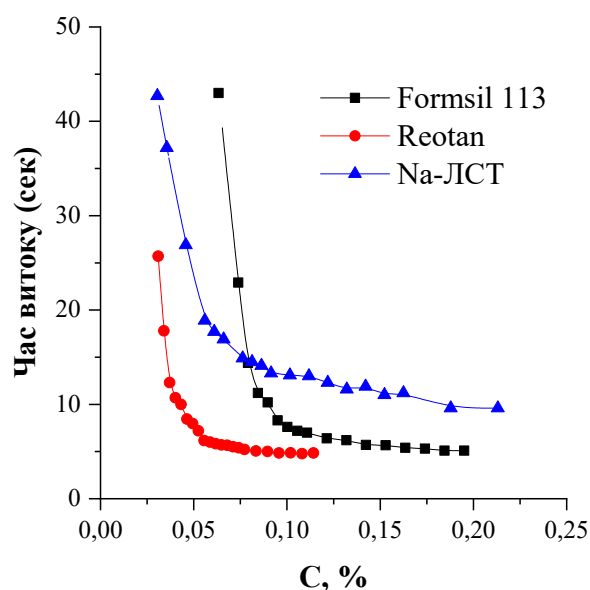


Рисунок 1 – Вплив дефлокулянтів різного типу на текучість модельного шлікера

Згідно з аналізом кривих текучості, значення текучості шлікера з лігносульфонатом натрію знаходиться на рівні верхньої допустимої межі для фаянсових шлікерів 15 секунд, а при робочій вологості 31-34 % з великою ймовірністю перетне її. Тому для проведення наступних досліджень технологічних властивостей розглядався шлікер, розріджений Reotan та Formsil 113.

В якості технологічних параметрів були обрані такі характеристики як набір черепка, водопоглинання та межа міцності на згин. Дослідження проводили за стандартними методиками. Міцність зразків на згин визначалась на приладі BST 401 (Німеччина). Для цього відлиті зразки-балочки випалювались при температурі 1050 °C впродовж 1 години. Отримані

результати досліджуваних технологічних параметрів шлікеру та зразків на його основі представлені в табл. 2.

Таблиця 2 – Вплив дефлокулянтів на технологічні властивості шлікеру

Дефлокулянт	Вологість шлікеру, %	Набір черепка, г/см ² ·хв	Водопоглинання, %	Межа міцності на згин, МПа
Reotan	48,65	0,054	24,80	8,80
Formsil 113	45,05	0,066	24,28	9,11

Суттєві відмінності між Reotan та Formsil 113 з точки зору їх впливу та технологічні властивості досліджуваного шлікеру та виробів на його основі не спостерігаються. Головною відмінністю Reotan є значно менша його потреба в порівнянні з Formsil 113 для досягнення тих самих значень текучості.

ВИСНОВКИ

З технологічної точки зору, майже подвійна різниця в потребі між Reotan та Formsil 113 може призвести до збільшення обертальності гіпсових форм, а з точки зору економіки, якщо вивчити комерційні пропозиції по ціні на ринку на дані розріджувачі, використання Reotan замість Formsil 113 може принести пряму економію фінансових ресурсів.

Серед переваг у роботі, поліакрилати (Reotan) також мають екологічні переваги. Зазвичай вони нетоксичні та піддаються біологічному розкладанню, що робить їх більш екологічним вибором порівняно з деякими традиційними дефлокулянтами. Оскільки екологічні норми стають суворішими, а виробники все більше віддають перевагу екологічності, попит на екологічно чисті дефлокулянти, такі як поліакрилати, ймовірно, зросте.

Список літератури:

1. Cuvilla-Suárez, C., Borge-Diez, D., Colmenar-Santos, A. (2021). Introduction to Ceramic Sanitary-Ware Manufacturing. In: Water and Energy Use in Sanitary-ware Manufacturing. Green Energy and Technology. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-72491-7_1
2. Vitaly, S. & Giorgini, L. (2019). Overview of the Rheological Behaviour of Ceramic Slurries. FME Transactions, 47, 42-47. <https://doi.org/10.5937/fmet1901042V>
3. Akdogan, N.E., Arioz, E. & Kockar, O.M. (2023). Enhancing rheology and physico-mechanical properties of ceramic slurries: Effect of the addition of various types of

deflocculants. Journal of Dispersion Science and Technology, 46(1), 119-129.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2023.2280097>

References:

1. Cuviella-Suárez, C., Borge-Diez, D., Colmenar-Santos, A. (2021). Introduction to Ceramic Sanitary-Ware Manufacturing. In: Water and Energy Use in Sanitary-ware Manufacturing. Green Energy and Technology. Springer, Cham.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-72491-7_1
2. Vitaly, S. & Giorgini, L. (2019). Overview of the Rheological Behaviour of Ceramic Slurries. FME Transactions, 47, 42-47. <https://doi.org/10.5937/fmet1901042V>
3. Akdogan, N.E., Arioz, E. & Kockar, O.M. (2023). Enhancing rheology and physico-mechanical properties of ceramic slurries: Effect of the addition of various types of deflocculants. Journal of Dispersion Science and Technology, 46(1), 119-129.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2023.2280097>

INFLUENCE OF DIFFERENT TYPES OF DEFLOCULANTS ON THE RHEOLOGY AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF CERAMIC SLURRY FOR SANITARY CERAMICS

Viktor MAKOHON

Leading engineer,

Victoria TOBILKO

PhD of Technical Sciences, Head of department of CTCG,

Antonina BONDAREVA

PhD of Chemical Technologies, Assistant Professor

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Abstract. *The paper investigates the effect of different types of deflocculants on the rheological and technological properties of ceramic slurry intended for the production of sanitary ceramics. The effects of Reotan, Formsil 113, and sodium lignosulfonate at varying concentrations were studied. It was found that the use of sodium lignosulfonate results in a yield strength that approaches the upper limit acceptable for earthenware slurries, which complicates its further application. In contrast, polyacrylate-based deflocculants demonstrated superior performance in terms of key technological parameters such as water absorption, flexural strength, and sherd development. Reotan, in particular, exhibited high efficiency at a lower dosage, offering both technological and economic benefits. Moreover, polyacrylates present environmental advantages, positioning them as a promising choice in line with the industry's move toward sustainable manufacturing practices.*

Key words: deflocculants, ceramic slurry, rheology, flowability, technological properties

УДК: 666.189.3: 691.618.93

DOI: 10.20535/iwccmm2025326857

ПІНОСКЛО НА ОСНОВІ СКЛОБОЮ ЛИСТОВОГО СКЛА

Наталія ЖДАНЮК,

К.т.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

zhdanyukn.kpi@gmail.com

Олексій ПЛЕМЯННИКОВ,

Аспірант

КПІ ім. Ігоря Сікорського

plemyannikov.aleksey@gmail.com

Поліна УРАЗОВСЬКА,

Студент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

urazovskaia.polina@lil.kpi.ua

***Анотація** На основі відходів листового флоат-скла отримано піноскло. В якості газоутворювача використовували антрацит. Метою роботи було вивчення умов отримання піноскла з високими експлуатаційними властивостями та дослідження впливу добавок, що здатні змінити в'язкість, поверхневий натяг та виступати в ролі газоутворювача, на структуру і властивості піноскла. Спінювання зразків проводили у муфельній печі за температури 860 °С протягом 20 хвилин. Температура випалу складала 550 °С. Отримане еталонне скло має об'ємну масу 180 кг/м³ і структуру закритої піни. Пористість матеріалу складала 93,5%. Міцність на стиск - 0,8 МПа, міцність на вигин - 0,5 МПа, ударна в'язкість - 0,016 Дж/см². Внесення добавок Na₂SiO₃, Na₂SO₄·10H₂O, CaCO₃, H₃BO₃, Na₂B₄O₇·10H₂O у кількості 1% від маси шихти змінило властивості піноскла. Добавки Na₂SiO₃, H₃BO₃ та Na₂B₄O₇ у внесених кількостях при даних умовах дозволяють отримати однорідну дрібнопористу структуру піноскла, яка забезпечить високу механічну міцність та низьку теплопровідність.*

***Ключові слова:** переробка скла, піноскло, вуглецеві газоутворювачі, матеріали низької щільності, структура скла, екологічно чисті матеріали.*

Через кризу утилізації скляних відходів та забруднення ними навколишнього середовища, почалася розробка технологій нових матеріалів з високим вмістом скляного бою: скловолокно, скляні та склокерамічні матричні композити, піноскло [1]. Особливе місце серед цих технологій займає піноскло. Цей матеріал жаростійкий, екологічно чистий, стійкий до води, пари та бактерій та має низьку щільність. Завдяки унікальному поєднанню

властивостей, піноскло стало широко використовується в якості теплоізоляційного матеріалу в будівництві, так і інших галузях [2, 3].

Як правило, піноскло отримують за допомогою високотемпературного процесу спінювання скла та інших добавок. У якості піноутворювача використовують матеріали, що містить карбонати, сульфати, C і SiC і так далі [4]. Ці матеріали створюють пористість шляхом виділення газу. Розмір пор та структура піноскла значно залежать від концентрації та типу пороутворювача [3, 5, 6].

У нашому дослідженні в якості основного вихідного матеріалу використовували відходи флоат-скла. Для дослідів відбиралася фракція $\alpha \leq 0,2$ мм. Усереднений хімічний склад листового флоат-скла наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Усереднений склад листового флоат-скла

Оксид	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
Вміст оксиду у склі, %	72,9	13,5	8,5	3,1	2,0

В якості газоутворювача використовували антрацит у кількості 1,8 % від загальної маси шихти. Для вивчення впливу добавок на процеси формування структури піноскла та на його властивості використовували наступні речовини: Na₂SiO₃, Na₂SO₄·10 H₂O, CaCO₃, H₃BO₃ та Na₂B₄O₇·10 H₂O. У шихту їх вводили у кількості 1% у розрахунку на чисту речовину. Спінювання зразків проводили у муфельній печі за температури 860 °C протягом 25 хвилин. Температура випалу складала 550 °C.

У роботі вивчали пористість матеріалу, об'ємне розширення, міцність матеріалу.

Дані диференційно-термічного аналізу шихти свідчать, що в інтервалі температур 840-930 °C спостерігається ендоефект, що відповідає процесам плавлення. При цих умовах досягається мінімальна в'язкість системи, що є сприятливим для формування структури піноскла.

Отримане піноскло мало об'ємну масу 180 кг/м³. Зразок має структуру закритої піни. Об'ємне розширення для еталонного зразку становить 5,21 у

порівнянні з об'ємом вихідної шихти. Пористість матеріалу склала 93,5%. Міцність на стиск - 0,8 МПа, міцність на вигин – 0,5 МПа, ударна в'язкість – 0,016 Дж/см². Водопоглинення – 3,5 %, що забезпечить високі експлуатаційні властивості.

У роботі було вивчено вплив добавок, які здатні понижувати в'язкість та поверхневий натяг скла, а також виступати газоутворювачем. Дослідження підтвердило, що додавання до шихти 1 % Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ частково змінили об'ємне розширення піни, її структуру та розмір пор (рис. 1).

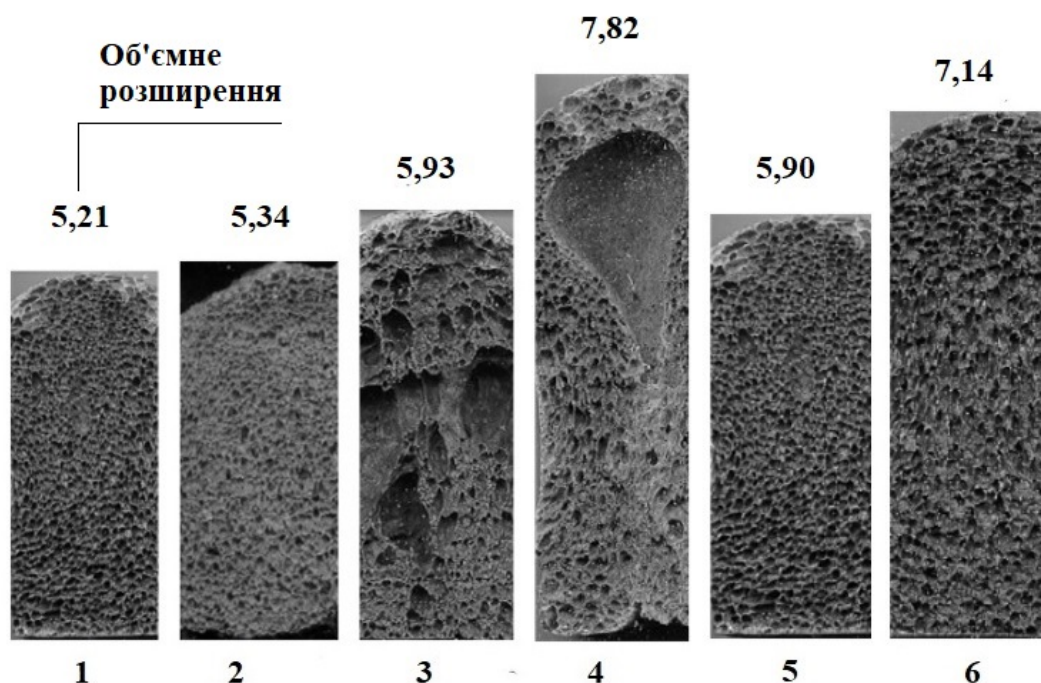


Рис. 1. Вплив хімічних добавок на процес формування структури піноскла:
1 – еталонний зразок; 2 – Na_2SiO_3 , 3 – Na_2SO_4 , 4 – CaCO_3 , 5 – H_3BO_3 , 6 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Запропоновані добавки характеризувалися здатністю понижувати в'язкість, поверхневий натяг, виступають газоутворювачами. Вивчено їх вплив на макроструктуру та об'ємне розширення піноскла (табл. 2).

Таблиця 2 – Узагальнені показники макроструктури піностекол

Зразки	Еталоний зразок	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ SO ₄	CaCO ₃	H ₃ BO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇
Об'ємне розширення	5,21	5,34	5,93	7,82	5,90	7,14
Розмір пор, мм	1-2	1-2 поодинокі до 3	2-4 поодинокі до 15	3-4 поодинокі до 35	1,5-3	2-4
Об'ємна маса, г/см ³	0,21	0,2	0,18	0,14	0,21	0,15

Дослідження впливу добавок силікату натрію, сульфату натрію, крейди, борної кислоти та бури показало, що використання Na₂SiO₃, H₃BO₃, Na₂B₄O₇·10H₂O при встановлених умовах термообробки утворює однорідну структуру та високі експлуатаційні властивості.

Список літератури:

1. Zhu, M., Ji, R., Li, Z., Wang, H., Liu, L., & Zhang, Z. (2016). Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass. *Construction and Building Materials*, 112, 398-405. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.183>
2. Bai, J., Yang, X., Xu, S., Jing, W., & Yang, J. (2014). Preparation of foam glass from waste glass and fly ash. *Materials Letters*, 136, 52-54. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.028>
3. Siddika, A., Hajimohammadi, A., & Sahajwalla, V. (2023). A novel eco-friendly foaming technique for developing sustainable glass foams from the waste glass. *Resources, Conservation and Recycling*, 190, 106801. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.090>
4. Племянніков, М. М., & Жданюк, Н. В. (2024). Нові склоподібні матеріали і методи їх синтезу. *Склоподібні матеріали і вироби. Функціональні покриття*. КПП ім. Ігоря Сікорського.
5. Zeng, L., Sun, H., Peng, T., & Hui, T. (2021). Effect of glass content on sintering kinetics, microstructure and mechanical properties of glass-ceramics from coal fly ash and waste glass. *Materials Chemistry and Physics*, 260, 124120. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124120>
6. Baino, F., & Gianchandani, P. K. (2025). Porous Glass for Thermal Insulation in Buildings with a Focus on Sustainable Materials and Technologies: Overview and Challenges. *Ceramics*, 8(1), 28. <https://doi.org/10.3390/ceramics8010028>

References:

1. Zhu, M., Ji, R., Li, Z., Wang, H., Liu, L., & Zhang, Z. (2016). Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass. *Construction and Building Materials*, 112, 398-405. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.183>

2. Bai, J., Yang, X., Xu, S., Jing, W., & Yang, J. (2014). Preparation of foam glass from waste glass and fly ash. *Materials Letters*, 136, 52-54. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.028>
3. Siddika, A., Hajimohammadi, A., & Sahajwalla, V. (2023). A novel eco-friendly foaming technique for developing sustainable glass foams from the waste glass. *Resources, Conservation and Recycling*, 190, 106801. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.090>
4. Plemiannikov, M. M., & Zhdaniuk, N. V. (2024). Novi sklopodibni materialy i metody yikh syntezy. Sklopodibni materialy i vyroby. Funktsionalni pokryttia. KPI im. Ihoria Sikorskoho.
5. Zeng, L., Sun, H., Peng, T., & Hui, T. (2021). Effect of glass content on sintering kinetics, microstructure and mechanical properties of glass-ceramics from coal fly ash and waste glass. *Materials Chemistry and Physics*, 260, 124120. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124120>
6. Bains, F., & Gianchandani, P. K. (2025). Porous Glass for Thermal Insulation in Buildings with a Focus on Sustainable Materials and Technologies: Overview and Challenges. *Ceramics*, 8(1), 28. <https://doi.org/10.3390/ceramics8010028>

FOAM GLASS BASED ON SHEET GLASS WASTE

Natalia ZHDANYUK

PhD, Associate professor,

Олексій ПЛЕМЯННИКОВ

PhD student,

Поліна УРАЗОВСЬКА,

Student,

Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

Abstract. Foam glass was produced from sheet float glass waste, using anthracite as a blowing agent. The aim of this work was to study the conditions for producing foam glass with high-performance properties and to investigate the effect of additives that can alter viscosity and surface tension, as well as act as blowing agents, on the structure and properties of foam glass. The foaming of the samples was carried out in a muffle furnace at a temperature of 860 °C for 20 minutes. The firing temperature was 550 °C. The resulting reference glass had a bulk density of 180 kg/m³ and a closed-cell foam structure. The porosity of the material was 93.5%. Compressive strength was 0.8 MPa, bending strength was 0.5 MPa, and impact strength was 0.016 J/cm². The introduction of Na₂SiO₃, Na₂SO₄·10H₂O, CaCO₃, H₃BO₃, Na₂B₄O₇·10H₂O additives in amounts of 1% of the batch weight altered the properties of the foam glass. The addition of Na₂SiO₃, H₃BO₃ and Na₂B₄O₇ under these conditions led to a homogeneous, fine-cell structure of the foam glass, resulting in high mechanical strength and low thermal conductivity.

Key words: glass processing, foam glass, carbon blowing agents, low-density materials, glass structure, environmentally friendly materials.

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Збірник матеріалів XIV 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 __.__.2025. 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