Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Хіміко-технологічний факультет

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

МОНОГРАФІЯ

за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції
Квітень, 2023

1256 1233 1996 LIHA-PRES

Львів – Торунь
Liha-Pres
2023

УДК 546
К63

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

1. **Свідерський В. А.** **голова оргкомітету**
д. т. н., проф., науковий керівник кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
2. **Миронюк О. В.** **заступник голови оргкомітету**
к. т. н., доц., в. о. завідувача кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
3. **Тобілко В. Ю.** **заступник голови оргкомітету**
к. т. н., доц., в. о. завідувача кафедри хімічної технології кераміки та скла
4. Пєтухов А. Д. **заступник голови оргкомітету**
д. т. н., проф., професор кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
5. Черняк Л. П. **заступник голови оргкомітету**
д. т. н., проф., професор кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
6. Пащенко Є. О. д. т. н., с. н. с., зав. відділом Інституту надтвердих матеріалів НАНУ ім. В. Н. Бакуля
7. Глуховський В. В. к. т. н., доцент, доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
8. Глуховський І. В. к. т. н., доцент, доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
9. Токарчук В. В. к. т. н., доцент, доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
10. Дорогань Н. О. к. т. н., ст. викладач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
11. Пилипенко І. В. к. х. н., ст. викладач кафедри хімічної технології кераміки та скла
12. Коваленко Ю. О. асистент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
13. **Мельник Л. І.** **відповідальний секретар**
к. т. н., доц., доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів

В авторській редакції

Укладач: Мельник Л. І.

Рекомендовано до друку Вченою радою хіміко-технологічного факультету (протокол № 4 від 24 квітня 2023 року)

Композиційні матеріали : монографія за матеріалами XII Міжнародної
К63 науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.) / укладач: Л. І. Мельник. – Львів – Торунь : Liha-Pres, 2023. – 216 с.

ISBN 978-966-397-305-0

Монографія 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

© Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 2023
© Хіміко-технологічний факультет, 2023

ISBN 978-966-397-305-0

ЗМІСТ

ДО 125-РІЧЧЯ КПІ ІМ. ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО **7**

РОЗДІЛ 1
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ (МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИРОБИ) . . . **20**

Tunali Mehmet Meric, Oleksiy Myronyuk
Occurrence of microplastics in soil in recreational, residential, and industrial areas influenced by human activities **20**

Любов Мельник, Тимур Салата, Дар'я Коренко
Полімеркомпозиційне покриття із застосуванням червоного шламу **24**

Oleksiy Myronyuk, Denys Baklan, Anna Bilousova
The effect of pyrogenic SiO_2 nanoparticles on the photodegradation of polymer coatings when exposed to UV irradiation **30**

Надія Сова, Олександр Слєпцов, Любомир Розвора
Високонаповнені полімерні композити, отримання та застосування **32**

Oleksiy Myronyuk, Denys Baklan
Expanding perlite materials to obtain coatings that repel water **35**

Богдан Савченко, Денис Пушкарьов
Застосування технології адитивного виробництва у створенні теплопровідних полімерних композитів **37**

Катерина Сингаївська, Любов Мельник
Вплив нанонаповнювача $CaCO_3$ на деякі властивості поліетилену низької густини **41**

Silvère Barrat, Oleksiy Myronyuk
Nanosized additives and their impact on the fire resistance of coatings **44**

Вікторія Євпак, Любов Мельник
Аналіз впливу оксиду цинку на властивості полімерних композитів **48**

Oleksiy Myronyuk, Denys Baklan, Aleksej Rodin, Zuo Yong
The combined effects of UV radiation and water flow on the deterioration of water-repellent coatings with textures. . . **52**

Аркадій Пєтухов, Олег Шнирук, Денис Маковський
Аналіз способів виробництва тонерів. **54**

Тетяна Кравець, Любов Мельник
Підвищення механічних властивостей матеріалів на основі надвисокомолекулярного поліетилену. **59**

Oleksiy Myronyuk, Denys Baklan, Li Che
Thin film polymer composites incorporating red mud particles as agents for forming textured surfaces with water repellent properties. **64**

Любов Мельник, Ірина Сорокіна
Аналіз факторів підвищення вогнестійкості тканих матеріалів. **67**

Денис Савченко, Валентин Владіміров
Підвищення ударної в'язкості матеріалів на основі надвисокомолекулярного поліетилену для бронежилетів. . . **73**

Богдан Савченко, Олександр Слєпцов, Євгеній Булгаков
Створення композиційних нетканих полімерних матеріалів. **77**

Василь Солдатенков, Любов Мельник
Електропровідні епоксикомпозити з вуглецевими нанотрубками. **79**

Богдан Савченко, Роман Свістільнік, Тарас Федорів
Електропровідні композитні покриття. Отримання та властивості. **85**

Tomasz Maniecki, Anna Bilousova
Effect of nanoscale additives and ultraviolet stabilizers on the destruction of thin-layer coatings under the influence of UV radiation. **89**

Вікторія Кузьмінська, Аркадій Пєтухов
Підвищення ударної в'язкості матеріалів на основі р-араміду для бронежилетів. **95**

Liyong Xi, Puiki Leung, Yong Zuo
Spray-printing of composite Gas Diffusion Electrodes with controllable porosity and hydrophobicity based on nanoparticles and polymeric binder. **100**

Romain Milotskyi, Ryo Serizawa, Gyanendra Sharma, Naoki Wada, Kenji Takahashi
Composite of cellulose-nanofiber-reinforced cellulose acetate butyrate: improvement of mechanical strength by cross-linking of hydroxyl groups **108**

Тарас Береговий, Ніна Мережко, Валентин Свідерський, Людмила Нудченко
Енергетичний стан поверхні дисперсних оксидів **113**

РОЗДІЛ 2
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛІЧНИХ І СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ (МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИРОБИ) **123**

Ігор Глуховський, Владислав Глуховський, Ольга Тупиця
Конструкційні елементи на основі ніздрюватих бетонів зі склоцементним армуванням **123**

Yurii Kovalenko, Volodymyr Tokarchuk
Usage of specific terminology and their interpretation in modern studies of properties of composite materials – a review **128**

Наталія Дорогань, Лев Черняк, Тетяна Носанчук
Аспекти використання відходів теплоенергетики в хімічній технології цементу **131**

Любов Мельник, Євгеній Рогізний
Аналіз властивостей поверхні наповнювачів полімерних композитів **138**

Ігор Глуховський, Владислав Глуховський, Ольга Тупиця
Вплив активних мінеральних добавок на водопотребу цементних композицій **142**

Марія Маслянчук, Наталія Дорогань, Юлія Мірошниченко, Лев Черняк, Олег Шнирук
Гальванічні відходи промисловості як барвники в композиційних матеріалах **146**

Анастасія Бєлоград
Вплив кристалічної модифікації C3A портландцементного клінкеру на рухомість бетонної суміші **155**

РОЗДІЛ 3
КЕРАМІЧНІ ТА СКЛОПОДІБНІ МАТЕРІАЛИ
(МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИРОБИ) . . . **159**

Ірина Суббота, Лариса Спасьонова, Катерина Фесун
Використання відходів деревообробної промисловості
у виробництві керамічних будівельних матеріалів **159**

Наталія Жданюк, Катерина Криворучко
Утилізація відходів металургійних виробництв
з використанням скляних технологій **164**

Володимир Павленко, Вікторія Тобілко, Антоніна Бондарєва
Керамічні сорбційні матеріали на основі каоліну **170**

Лариса Спасьонова, Ірина Суббота, Катерина Оленчук
Місцева мінеральна сировина
Київської області як основа
сучасних будівельних матеріалів **173**

Максим Германюк, Антоніна Бондарєва
Гранульовані керамічні матеріали
для захисту навколишнього середовища **177**

Микола Племянніков, Дарина Цвір
Теплофізика процесу спінювання піноскла **181**

Анастасія Шолом, Артем Яценко
Підвищення термічної стабільності ІТО плівок **189**

Ольга Фоменко, Антоніна Бондарєва, Вікторія Тобілко
Методи 3D-друку виробів технічної кераміки **196**

Вікторія Тобілко, Володимир Павленко
Вплив алюмосилікатних мікросфер на формувальні
та механічні властивості пластичної глинистої сировини . . **206**

Tetyana Bikhalets, Viktoria Pakhomova
Clay-based fillers as heat-resistant organosilicon
coatings properties modifiers **210**

АЛФАВІТНИЙ ПОКАЖЧИК **214**

ДО 125-РІЧЧЯ КПІ ІМ. ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО

Київський політехнічний інститут був заснований завдяки небайдужим киянам – промисловцям, банкірам, меценатам, сама ідея створення технічного навчального закладу виникла у цукрозаводчиків. Тому 18 лютого 1880 року при активній підтримці голови київського біржового комітету було вирішено відкрити підписку для збору пожертвувань на будівництво технічного інституту. Крім накопичених грошей, внесків меценатів Києва підтримку було отримано і від міністра юстиції С. Вітте. 25 листопада 1896 року на приватній нараді було прийнято рішення про заснування в Києві Політехнічного інституту, в протоколі якої було записано, що «...найбільш прийнятим типом нового навчального закладу визначити тип Політехнічного інституту, що складається з кількох відділів різних спеціальностей, за прикладом політехнікумів у Цюриху, Карлсруе, Мюнхені, Відні, Ганновері, Аахені, Дрездені, Ризі тощо» [Меценати і засновники КПІ: справи і час].

Розпорядженням Міністерства фінансів було створено спеціальний комітет. На заснування інституту було зібрано половину необхідних коштів на добровільні пожертви, які внесли Київська міська Дума, Н. Терещенко з синами, Л. Бродський, Київський земельний банк, Товариство Красилівського цукрового заводу, загалом 139 товариств, банків, заводів, установ, окремих громадян. Під будівництво інституту міська влада виділила декілька ділянок і після ретельного ознайомлення була вибрана ділянка вздовж Брест-Литовського шосе площею 38 десятин.

В червні 1898 р. було оголошено перший прийом заяв до інституту. На 330 місць було подано 1100 заяв. Конкурсні випробування з математики, фізики і мови успішно витримали значно більше абітурієнтів, ніж передбачалося студентських місць і за клопотанням ради інституту Міністерство фінансів дозволило прийняти додатково 30 чоловік. А 31 серпня 1898 року відбулося урочисте відкриття Київського політехнічного інституту.

Було визначено чотири відділення: механічне, інженерне, сільськогосподарське та хімічне (наразі у КПІ 14 факультетів). Поки відбувалося будівництво, студенти вже навчалися у приміщенні комерційного училища, яке на рік взяли в оренду. У квітні 1902 р. основне будівництво було завершено і з того часу інститут має у розпорядженні повний комплекс корпусів для повноцінного навчання. На сьогодні це вже цілий учбовий конгломерат, що включає в себе 11 навчально-наукових інститутів, 16 факультетів та інші структурні підрозділи. Першим ректором інституту був відомий учений і педагог В. Л. Кирпичов. Призначення професорів кафедр відбувалось на конкурсній основі, з осіб, які мали учений ступінь. У енциклопедіях та у літописах КПІ можна ознайомитись з великою когортою видатних вчених, які викладали в Київському політехнічному. Першим головою Державної екзаменаційної комісії КПІ у 1903 році був Д. І. Менделєєв, дипломи захистили всього 93 випускники з 360, бо навчатись було дуже важко та й обов'язковою була оплата за навчання.

КПІ працював і розвивався, ґрунтуючись на кращих традиціях відомих європейських шкіл: Паризької «Еколь політехнік», Аахенського, Віденського, Магдебурзького технічних університетів. В основі системи вищої технічної освіти було поєднання глибокої природничо-наукової та фундаментальної підготовки (з фізики, математики, хімії та інших дисциплін) із загальноінженерною та отримання професійно-практичних навичок на виробництві і в наукових установах. Ці принципи в КПІ закладалися всесвітньо відомими вченими Менделєєвим Д. І., Жуковським М. Є., Тімірязєвим К. А., Кирпичовим В. Л. та іншими видатними діячами того часу.

За довгий період існування назва інституту змінювалась декілька разів. Наказом Міністра освіти і науки України від 17 серпня 2016 року № 992 «Про присвоєння імені Національному технічному університету України "Київський політехнічний інститут"» університету присвоєно ім'я його колишнього студента, видатного авіаконструктора XX століття І. І. Сікорського.

З 1992 року Ректор КПІ ім. Ігоря Сікорського – Академік Національної академії наук України, доктор технічних наук, Заслужений діяч науки і техніки України, Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, Лауреат премії В. М. Глушкова НАН України, професор Згуровський Михайло Захарович. Відомий науковець і фахівець у галузі кібернетики, системного аналізу, інтелектуального аналізу великих даних, теорії прийняття рішень. Ним узагальнені базові положення теорії системного аналізу, закладені основи системної математики, запропоновано новий підхід до теорії екстремальних задач для нелінійних операторних, диференціально-операторних рівнянь та включень, варіаційних нерівностей. Найбільш відомі застосування результатів його наукових досліджень належать до галузі математичної геофізики, геоінформатики, соціально-економічних проблем сучасного суспільства. М. З. Згуровський є автором і співавтором більш ніж 300 наукових праць, у тому числі 38 монографій та підручників, виданих в Україні, Німеччині, Польщі, Японії та інших країнах. Він Головний редактор журналу «Системні дослідження та інформаційні технології» Національної академії наук України.

За роки існування Київський Політех підготував майже 380 тисяч фахівців, з них понад 70 тис. – у роки незалежності України. КПІ входить до 4 % кращих університетів світу за версією міжнародних рейтингів QS і Webometrics. Щорічно обіймає найвищі позиції у рейтингах вищих навчальних закладів України «Компас» та «ТОП-200 Україна». Найпопулярніший у мережі Інтернет вищий навчальний заклад України останніх років за версією корпорації Google.

КПІ ім. Ігоря Сікорського є одним з найбільших навчальних закладів Європи. У ньому навчається майже 25 тис. студентів, аспірантів і докторантів, у тому числі й студенти-іноземці з країн близького та далекого зарубіжжя. Кожний шостий студент м. Києва здобуває освіту в КПІ, кожен двадцять п’ятий професор і доцент України – викладач КПІ, у технічних ВНЗ країни кожний п’ятий факультет і кафедра – це факультет або кафедра КПІ.

В університеті працюють 14 факультетів, 11 навчально-наукових інститутів, декілька науково-дослідних інститутів і наукових центрів. Здійснюється підготовка бакалаврів, спеціалістів та магістрів, кандидатів і докторів наук. Університет має власне видавництво «Політехніка». Серед викладачів КПІ – більше 500 професорів і понад 1300 доцентів.

Хімічне відділення (тепер Хіміко-технологічний факультет) було створено одночасно з заснуванням Політехнічного інституту у 1898 році. Це один з найстаріших факультетів в університеті. Його створення відповідало запитам тодішньої епохи, коли технологічний і технічний прогрес вимагав нових кваліфікаційних кадрів з вищою технічною освітою. Перший випуск інженерів з факультету відбувся у 1903 році. Д. І. Менделєєв особисто очолював першу екзаменаційну комісію. З того часу на факультеті пропрацював не один видатний вчений своєї епохи. Завдяки цьому факультет зміг здобути авторитет в світовій хімічній науці і завоювати пальму першості серед хіміко-технологічних вишів світу.

З перших днів і до тепер факультет, завдяки праці на ньому видатних учених, належить до найавторитетніших у вітчизняній хімічній науці навчальних закладів. За час існування хіміко-технологічного факультету серед викладачів та випускників факультету з різних напрямів хімії та хімічної технології було дуже багато вчених, які сформували відповідні наукові школи та внесли значний вклад у світову та вітчизняну науку. І зараз колектив викладачів і науковців факультету зберігає і продовжує найкращі традиції викладацької майстерності і творчого наукового пошуку, започатковані такими всесвітньо визнаними вченими і блискучими педагогами як академіки Л. В. Писаржевський, В. О. Плотніков, професори М. І. Коновалов, К. Г. Дементʼєв та інші.

Деканами хіміко-технологічного факультету були видатні науковці і педагоги: Коновалов М. І., Нечаєв О. В., Шапошников В. Г., Де Метц Г. Г., Іжевський В. П., Прилежаєв М. О., Плотніков В. О., Тананаєв М. О., Лисін Б. С., Яворський В. П., Кравець В. Є., Рабинович Б. Я., Гловацький М. Т., Бальян Л. В., Морачевський І. І., Кузьмін В. І., Бармашенко І. Б., Воронін М. М.,

Епік П. О., Филимонович К. М., Алентьєв О. О., Ралко О. В., Козиненко І. К., Юрченко О. Г., Астрелін І. М.

З 2020 року хіміко-технологічний факультет очолює доктор технічних наук, професор кафедри технології електрохімічних виробництв, Голова Комісії з науки та інноватики Вченої ради КПІ ім. Ігоря Сікорського, член Спеціалізованої вченої ради з захисту докторських та кандидатських дисертацій КПІ ім. Ігоря Сікорського, Національний Секретар України в Міжнародному електрохімічному товаристві (ISE) двох каденцій Ольга Володимирівна Лінючева – продовжувач школи відомих дослідників і педагогів Л. І. Антропова і В. П. Чвірука. Ольга Володимирівна – член Української асоціації корозіоністів, експерт проєктів з науково-дослідних Державних програм, член редколегій фахових видань: «Наукові вісті НТУУ "КПІ"», «Сенсорна електроніка і мікроелектронні технології», «Вода та водоочищення», автор 196 наукових праць, з них 27 патентів України, 15 методичних видань, 2 монографій, 3 навчальних посібників з грифом МОН України. Науковці школи під керівництвом О. В. Лінючевої створили уніфіковані серії газових сенсорів нового покоління, розробили мініатюрні електрохімічні сенсори та сенсорні системи для визначення кисню в середовищах природного і техногенного походження, новітні пристрої для визначення вмісту діоксиду сульфуру в повітрі та технологічному газовому середовищі, електрохімічні джерела мікропотоку сірководню для засобів моніторингу та запобігання забрудненню повітряного середовища, проголосили наукові засади медіаторного електрокаталізу для системах сенсорів і суперконденсаторів сенсорних систем, визначили роль масообмінних процесів у відкритих електрохімічних системах газових сенсорів, створили електрохімічні модулі у складі газових сенсорів та генераторів. На їх основі створені і впроваджені в різні галузі промисловості та комунальне господарство портативні і стаціонарні газоаналізатори та багатоканальні газоаналітичні системи, в тому числі з сенсорними блоками для дистанційної діагностики, що не мають аналогів у світі.

Наразі хіміко-технологічний факультет зберігає лідируючі позиції серед українських вишів, що готують майбутніх інженерів-хіміків. ХТФ складається з 7 випускових кафедр – технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології, органічної хімії та технології органічних речовин, технології електрохімічних виробництв, хімічної технології композиційних матеріалів, хімічної технології кераміки та скла, фізичної хімії, а також загальної кафедри – кафедри загальної та неорганічної хімії.

На факультеті підготовлено більше 10 тисяч молодих спеціалістів. Нині це керівники підприємств і цілих галузей промисловості, визначні вчені, державні діячі, кандидати (понад 1000) і доктори наук (близько 300), академіки і члени-кореспонденти академій наук (більше 20).

Підготовку фахівців силікатного профілю почали здійснювати з часу заснування Київського політехнічного інституту. Спочатку така робота здійснювалась на кафедрі будівельних матеріалів і мінеральних речовин, яку очолював професор К. Г. Дементьєв. В 1921 році на базі цієї кафедри була організована нова кафедра технології силікатів під керівництвом професора Б. С. Лисіна – одного з основоположників науки і передової техніки в галузі будівництва і будівельних матеріалів. Весь трудовий шлях Б. С. Лисіна протягом 50 років після закінчення навчання в 1909 році був пов'язаний з Політехнічним інститутом. Плідна діяльність Б. С. Лисіна була розпочата в Комісії з вивчення природних ресурсів України, яку очолював академік В. І. Вернадський. Глибокі теоретичні та експериментальні дослідження в галузі хімії та технології силікатів дозволили Б. С. Лисіну створити наукові засади одержання нових тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів на основі вітчизняної природної сировини. Він стояв біля витоків сучасної промисловості будівельних матеріалів України. На базі кафедри була створена всесвітньо відома вітчизняна наукова школа хімії силікатів.

Під безпосереднім керівництвом Б. С. Лисіна підготовлено близько 500 інженерів-технологів для силікатної промисловості і науки, багато з них зарекомендували себе як фахівці високого рівня.

В 1920 році Б. С. Лисін керував відновленням крупних Новоросійських цементних заводів, у 1928 році він був головою Комісії з вивчення районів будівництва цементних заводів в Україні та дослідження сировинної бази.

В 1939 році Академія наук УРСР обрала Б. С. Лисіна академіком за спеціальністю «Хімія і технологія силікатів». З його ініціативи створено Інститут мінеральної сировини АН УРСР, директором якого у 1940 році він був призначений, не залишаючи завідування кафедрою в Політехнічному інституті. Вагомі наукові результати Б. С. Лисіна були відзначені у 1950 році Державною премією СРСР за дослідження, розвиток та впровадження безолов'яних та безсвинцевих емалей для керамічних виробів, що в післявоєнний період мало особливе значення, а його роботи з дослідження каолінів України узагальнені в ряді монографій. Видатний вчений і інженер-практик, Б. С. Лисін завжди поєднував наукову та громадську і державну діяльність. Багато разів обирався у міськраду Києва, працював на державних посадах, видав понад 150 наукових праць, виховав понад 30 докторів і кандидатів наук. Плідна трудова діяльність була відмічена державними нагородами і преміями. Багато наукових напрямів, сформульованих Б. С. Лисіним, були підхоплені і продовжують розвиватися й сьогодні. Це, наприклад, використання попутніх продуктів промисловості для будівельних матеріалів, підвищення їх довговічності і використання «секретів» старовинних будівельників для сучасної технології будівельних матеріалів.

В 1956 році завідувачем кафедри технології силікатів був обраний д. т. н. О. О. Алентьєв, продовжуючи традиції своїх попередників, він розширив наукові дослідження кафедри в галузі вогнетривів. До речі, йому належить розробка технології одержання гідроксиду магнію з ропи озера Сиваш. Чільне місце серед співробітників кафедри займав к. т. н., доцент В. В. Манжурнет – відомий спеціаліст в галузі в'яжучих матеріалів повітряного твердіння, який в 1954–1955 та 1961–1962 рр. очолював кафедру в'яжучих речовин КПІ.

В 1962 році кафедри технології силікатів та в'яжучих речовин КПІ були об'єднані в одну кафедру технології силікатів під керівництвом О. О. Алентьєва, якою він завідував до 1964 року.

З 1964 року цю кафедру очолював д. т. н., проф. О. В. Ралко. Науковий напрямок його досліджень пов'язаний з виявленням термодинамічних і термохімічних характеристик при сушінні та випалі силікатів.

В 1969 році згідно з наказом Міністра вищої і середньої освіти України на базі кафедри технології силікатів було створено дві кафедри – кафедру хімічної технології кераміки та скла під керівництвом професора О. В. Ралка, який створив напрямок термодинамічних і термохімічних досліджень силікатів) та кафедру хімічної технології в'яжучих речовин, яку очолив д. т. н., професор О. О. Пащенко (до кінця 1989 року). Він створив наукову школу, основними напрямками робіт якої поряд з традиційною для КПІ проблемою розширення сировинної бази силікатних виробництв були роботи в галузі створення теоретичних основ технології виробництва силікатних та композиційних матеріалів.

Протягом 1981–2005 рр. кафедру хімічної технології кераміки та скла очолював лауреат двох Державних премій України, Заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор О. А. Крупа, наукова та практична діяльність якого була спрямована на вирішення екологічних проблем, створення нових енерго- та ресурсозберігаючих технологій, на розробку нових силікатних матеріалів на основі природної сировини для потреб народного господарства.

З 1990 року по 2021 рік кафедру хімічної технології композиційних матеріалів очолював доктор технічних наук, професор, Заслужений діяч науки і техніки України, відмінник освіти України, Заслужений працівник цементної промисловості України, академік Академії Інженерних наук України, Лауреат Державної премії УРСР В. А. Свідерський, наукова діяльність якого пов'язана з розробкою наукових засад отримання силікатних та елементорганічних композиційних матеріалів, прогнозування їх фізико-хімічних властивостей при експлуатації в екстремальних умовах та захисту

шляхом послаблення деструктивної дії спеціальними покриттями і просочуючими розчинами, створення нових видів композитів. Він автор 590 наукових і методичних праць, в тому числі 12 монографій та підручників, 134 авторських свідоцтв і патентів.

Свідерський В. А. – керівник школи Композиційних матеріалів, яку створив у 1969 році чл.-кор. АН УРСР, д. т. н., проф. Пащенко О. О. Основні наукові напрями школи: проблеми розширення сировинної бази силікатних виробництв, роботи в галузі теоретичних основ технології силікатних і композиційних матеріалів; створення нових композиційних матеріалів і захисних покриттів на базі елементо- і кремнійорганічних сполук; вивчення і застосування кремнійорганічних сполук, дослідження розробки зносо- та корозійностійких гідрофобних кремнійорганічних покриттів холодного твердіння; створення вібродемпфуючих покриттів і розробка теоретичних питань термоокислювальної, гідротермальної і хімічної деструкції тонких плівок поліорганосилоксанів; розробка способів гідрофобізації дисперсних і пористих матеріалів; вивчення структуроутворень в кремнійорганічних сполуках; розробка високоефективного сорбенту для очистки поверхні водоймищ і стічних вод від нафтопродуктів; створення поліфункціональних кремнійорганічних покриттів, фарб, емалей, які характеризуються високою тривалою термостійкістю (до 600 °С), негорючістю, атмосферостійкістю (10–15 років), стійкістю до дії низьких температур, високими діелектричними властивостями, стійкістю до дії радіоактивного випромінювання, стійкістю до дії розбавлених розчинів лугів і неорганічних кислот; використання композиційних матеріалів при поводженні з радіоактивними відходами (РАВ), розробка транспортно-захисних контейнерів призначений для транспортування, безпечного і довготривалого (не менше 300 років) зберігання (захоронення) твердих РАВ не вище II групи безпеки; технології компактування рідких радіоактивних відходів: складів легкодезактивуючих покриттів для зниження рівня фіксованого радіоактивного забруднення поверхні будівельних конструкцій, транспортних засобів, технологічного обладнання, контейнерів; розробки фізико-хімічних основ

проєктування мас на основі незбагачених лужних каолінів для санітарно-технічної кераміки; розробки ефективних конструкційно-теплоізоляційних ніздрюватих матеріалів на основі багатотоннажних відходів металургійного виробництва для огороджуючих конструкцій з підвищеним коефіцієнтом теплового опору; розробка теплостійких композитів на основі вуглецевого волокна з фенолформальдегідною матрицею.

Сучасна назва кафедри поєднує спеціалізації з хімічної технології в'яжучих, полімерних і композиційних матеріалів та відповідає обсягу робіт, які виконує педагогічний колектив за основними напрямками наукових досліджень. В 1991 році був здійснений перший набір на спеціальність «Технологія переробки полімерів», а в 1997 році – перший випуск спеціалістів. Колективом кафедри здійснена велика робота з створення методичного забезпечення викладання профілюючих дисциплін.

Наразі кафедру очолює в. о. зав. кафедри, кандидат технічних наук, доцент О. В. Миронюк, який в своїх наукових дослідженнях притримується напрямків хімії поверхні та фізико-хімії композиційних матеріалів, міжфазних взаємодій компонентів композитів, формування супергідрофобних поверхонь адитивними та екстрактивними методами, зокрема лазерною абляцією, стабільністю та питаннями деструкції органічних полімерних матеріалів в тонких шарах, екологічною сумісністю полімерних композитів тощо.

Олексій Володимирович також є науковим керівником міжнародних науково-дослідних проєктів, робіт трьох здобувачів освіти рівня доктора філософії, двоє з яких є іноземцями.

Науково-дослідна робота на кафедрі ХТКМ виконується в рамках тематики наукової школи «Неметалеві композиційні матеріали», яка включає зокрема такі напрямки як: розробка енергозберігаючих технологій виробництва цементу, виготовлення поліфункціональних захисних покриттів, виготовлення ємностей для зберігання екологічно шкідливих і токсичних відходів, розробка складів полімерсклофібробетону, розробка систем для отвердження та компактування рідких радіоактивних відходів, золь-гель матеріалів, антиабляційних фенолформальдегідних вуглепластиків, інтумесцентних

вогнезахисних тонкошарових покриттів, фазового складу білого цементу при сухому способі виробництва, дослідження впливу різних експлуатаційних факторів на довговічність та корозійну стійкість сухих будівельних сумішей.

Кафедру хімічної технології кераміки та скла з 2005 року очолював член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор Корнілович Б. Ю., який працював на посаді професора кафедри з 1997 року (за сумісництвом). Б. Ю. Корнілович відомий як один з провідних фахівців у галузі фізичної хімії та технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів. Під його керівництвом на кафедрі виконувався і продовжує розвиватися комплекс робіт з розвитку теоретичних засад створення новітніх силікатних матеріалів для захисту навколишнього середовища від хімічного та радіаційного забруднення. Ним розроблені принципово нові підходи до очищення поверхневих та підземних вод від найбезпечніших токсикантів з використанням сорбційно-відновлюючих матеріалів на основі склокристалічних матеріалів. Результати цих робіт були використані при розробці новітніх технологій очищення підземних вод від сполук урану в місцях видобутку уранових руд в Криворізькому басейні. Ці роботи виконувались спільно і за фінансової підтримки Агенції з охорони навколишнього середовища США. Створені під його керівництвом природоохоронні технології апробовані і використовуються на підприємствах ядерно-паливного комплексу України. Результати досліджень неодноразово обговорювались на вітчизняних та міжнародних конгресах та конференціях. Б. Ю. Корнілович автор понад 500 наукових статей та авторських свідоцтв, монографій, а також автор і співавтор підручників з грифом МОН України, а також багатьох підручників та навчальних посібників, рекомендованих Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Б. Ю. Корнілович багато років був членом експертної ради з екології Комітету з Державних премій України з науки і техніки, членом спеціалізованих рад при КПІ та при Інституті хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, а також працював в редколегіях фахових журналів – заступником головного редактора

журналу «Хімія та технологія води», членом редколегії журналів «Український хімічний журнал», «Наукові вісті НТУУ "КПІ"», «Вода та водоочисні технології», «Вода: гігієна та екологія», «Хімія, фізика та технологія поверхні» та «Поверхня».

З вересня 2021 року кафедру очолює в. о. зав. кафедри кандидат технічних наук, доцент Тобілко В. Ю., напрямки наукових досліджень якої пов'язані з одержанням силікатних сорбентів на основі природної та модифікованої алюмосилікатної сировини для захисту водного середовища від забруднення важкими металами. Вікторія Юріївна виконавець п'яти держбюджетних науково-дослідних робіт, приймала участь у двох спільних міжнародних партнерських проєктах між Університетом та Агенцією з захисту навколишнього середовища США. Наразі Тобілко В. Ю. є керівником робіт 2 українських та 1 здобувача з Китайської народної республіки рівня Ph. D.

Основні напрямки науково-дослідної роботи кафедри хімічної технології кераміки та скла: нові області використання матеріалів, отриманих золь-гель методом; гібридні органо-неорганічні матеріали; самоорганізація, супрамолекулярні та ієрархічні матеріали і адсорбенти; тонкі плівки, покриття та активні поверхні; матеріали золь-гель синтезу для оптики; золь-гель синтез матеріалів для каталізу та мембран; золь-гель технологія і промисловість; розробка нових функціональних керамічних та склокристалічних матеріалів; вирішення проблем ресурсо- та енергозбереження; використання альтернативних сировинних матеріалів; фізико-хімічне дослідження властивостей природних силікатів та модифікування їх поверхні; вирішення проблем ресурсо- та енергозбереження при виробництві силікатних матеріалів та виробів; розробка основ використання альтернативних матеріалів та техногенних відходів; розробка високоефективних сорбуючих матеріалів для захисту водних ресурсів від забруднення токсичними та радіоактивними металами; розробка нових функціональних керамічних та склокерамічних матеріалів тощо.

Серед випускників кафедр хімічної технології композиційних матеріалів та хімічної технології кераміки та скла

завідувачі відділів та провідні наукові співробітники інститутів Національної академії наук України, директори та провідні спеціалісти галузі. Протягом всього існування кадрове забезпечення підготовки фахівців є одним з найважливіших напрямів у роботі кафедр, їх завжди вирізняв високий професіоналізм та педагогічний досвід викладачів, спадкоємність традицій, глибокий методичний і науковий рівень, заснований на сучасних досягненнях науки, технології та виробництва.

Підготовка кафедрами хімічної технології композиційних матеріалів та хімічної технології кераміки та скла висококваліфікованих фахівців – це першочергове завдання, так як будівельні матеріали – кераміка, в'яжучі, скло, органічні покриття та пластики з певним (заданим) комплексом властивостей будуть дуже необхідні після закінчення воєнного стану для відновлення нашої України. Сучасний ринок праці висуває високі вимоги до рівня підготовки фахівців. Навчання на хіміко-технологічному факультеті КПІ ім. Ігоря Сікорського дає можливість оволодіння сучасною, престижною та цікавою спеціальністю.

Проведення наукових конференцій – це один із способів обміну науковими досягненнями, обговорення найважливіших питань з однодумцями та опонентами, пошук альтернативних рішень для розв'язання поставлених завдань, залучення молоді – студентів та аспірантів, до науково-дослідної діяльності. XII міжнародна web-конференція «Композиційні матеріали» – один із прикладів такої діяльності.

Підготувала
доцент кафедри ХТКС, к. х. н., доцент
Лариса СПАСЬОНОВА

DOI https://doi.org/10.36059/978-966-397-305-0-1

Розділ 1

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ (МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИРОБИ)

UDC 504.5:678.5

OCCURRENCE OF MICROPLASTICS IN SOIL IN RECREATIONAL, RESIDENTIAL, AND INDUSTRIAL AREAS INFLUENCED BY HUMAN ACTIVITIES

Tunali Mehmet Meric[1], Ph. D. student,
Oleksiy Myronyuk[2], Ph. D., As. Prof.

1 Institute of Environmental Sciences, Boğaziçi University,
Bebek, Istanbul, Turkey2 Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Abstract. Plastic pollution affects ecosystems worldwide, with microplastics (MPs) being a major concern. This study evaluates MP abundance in soils impacted by human activities in different areas in Istanbul. Results indicate recreational areas have the highest MP content, while residential areas have the lowest. Industrial areas have intermediate levels. Particle shapes vary by category, with fibers most prevalent in recreational areas. FT-IR spectrometry analysis identified the types of MPs present, with the recreational areas containing polymers undergoing hydrolysis. The industrial zone's MP contamination was recent and relatively clean, while the PE plastic in Dilovası showed little weathering.

Key words: microplastic, land use, soil, humanimpact, residential, industrial, recreational.

Plastic pollution is a global issue that affects various ecosystems including terrestrial, marine, and freshwater. Microplastics (MPs), small plastic particles measuring less than 5 mm, are a major concern and can come from primary and secondary sources. In terrestrial ecosystems, the abundance and movement of MPs are expected to be higher than in aquatic systems. This study aims to evaluate the abundance of microplastics in soils influenced by human activities in different areas, namely industrial, residential, and recreational, to determine their impact on soil contamination. Soil samples were collected from Istanbul, Turkey, from various land-use types for each category. Results showed that recreational areas had the highest MP content (mean=7,956 items/kg), while residential areas had the lowest (mean=3,378 items/kg). The abundance of MPs in industrial areas was between these two groups with a mean value of 4,488 items/kg. The lowest concentration was observed in one of the residential zones with 1,868 items/kg, while the highest content was found in a forested recreational area (Belgrad forest) with 9,332 items/kg. The shape ratios of particles varied for each category, with round/spherical particles having the highest share in industrial and residential areas (34% and 32%, respectively) and fibers in recreational areas (36%).

FT-IR spectrometry analysis with diamond ATR accessory (32 scans per spectrum) was used to identify the types of microplastics present in the sampled areas. For one of the recreational areas, the spectrum showed two bands of asymmetric and symmetric C–H stretching (2,916 and 2,849 cm^{-1}) that were not overlapping. The bending of CH (1,453 cm^{-1}) with other minor bands up to 1,375 cm^{-1}, along with the carbonyl area between 1,700 and 1,800 cm^{-1}, contained minor peaks inside it [1]. Although major peaks were absent, it was determined that the originating type of plastic was not polyester or polyamide, but probably of polyolefin type (closest to polypropylene). However, due to contamination with cellulose paper filter residue, the spectrum also contained a wide 1,027 cm^{-1} artifact band.

In the Dilovası sample, the PE plastic remained almost unchanged by weathering. The peaks at 2,914 cm^{-1} and 2,949 cm^{-1} corresponded to asymmetrical and symmetrical stretching of C–H bond

in CH_2, CH_3, and CH groups, while the doublet at 1,462–1,440 cm^{-1} was related to bending vibrations of the respective CH bond, which is typical for polyethylene.

The spectra obtained from the sample from the university campus showed the same configuration of aliphatic C–H bond stretching peaks (2,917 and 2,850 cm^{-1}), a sharp PE-like band at 1,468 cm^{-1}, but significant carbonyl C=O stretching band at 1,740 cm^{-1} with a noticeable shoulder. Minor bands at 1,316 cm^{-1} and nearby can be associated with the ether bond and be a product of the polymer transformations in contact with the environment [2].

Recreational areas #2 and #3 showed similar attributions in terms of their spectra; the presence of organic matter could be detected by the bands of aliphatic CH groups at 2,918 cm^{-1} and 2,849 cm^{-1} for both samples. There were no signs of the carboxylic band, indicating that the material destruction had just started. However, two bands at 3,675 and 3,620 cm^{-1}, attributed to O–H bond stretching in material structure, may possibly point out the hydrolytic way of material destruction, which is usual for plastics such as polyacetal, nylons, and polyethers [3].

In summary, the recreational areas contained small particles of the polymer at the beginning of destruction. The presence of OH groups, even after drying, indicated that this polymer underwent hydrolysis instead of UV or oxygen / ozone-driven oxidation. Hence, it could be considered either as the initially C=O-containing polymer (such as acrylate) that is frequently used in packaging or oxidized polyolefin (PE or PP). The material found in the industrial zone was PE-based MP with a still well-defined structure and was relatively clean, suggesting that the MP contamination was recent.

CONCLUSIONS

MP particles or fibers were present in all of the sam-ples evaluated in this study. Soil samples from Belgrad forest (recreational area #2) had the highest amount of MP among all locations, and the other two rec-reational areas (Yıldız Park and university campus) having higher MP content compared to industrial andresidential areas further support the accumulation scenario of MPs in soil. The lowest

average MP contentwas found in recreational areas, and the results havebeen consistent for that aspect. It can also be arguedthat size and shape distribution of MPs can be differ-ent due to the location of contamination and variousother factors. Specifics of the size distribution on eachand every location can be further studied to obtainmore information on fragmentation, and the findingsthat support the land use affect the distribution of MPsin soil. For recreational areas including forested area;microfibers were the most common type with an aver-age of 36.92%, while industrial areas had more shareon round/spherical MP particles with 32.85% and residential areas with 34.26%, respectively.

References

1. Almond, J. W., Sugumaar, P., Wenzel, M. N., Hill, G., & Wallis, C. J. (2020). Determination of the carbonyl index of polyethylene and polypropylene using specified area under band methodology with ATR-FTIR spectroscopy. E-polymers, 20 (1), 369–381. URL: https://doi.org/10.1515/epoly-2020-0041
2. Pagès, P. (2015). Characterization of polymer materials using FT-IR and DSC techniques, Thermal Analysis. Funda-mentals and Applications to Material Characterization, 2005: 121–140. ISBN 84-9749-100-9.
3. Jansen, J., (2015). Plastic Failure Through Molecular Degradation, Plastics Engineering. URL: http://read.nxtbook.com/wiley/plasticsengineering/january2015/consultantscorner.html

УДК 678.046(031)

ПОЛІМЕРКОМПОЗИЦІЙНЕ ПОКРИТТЯ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ

Любов Мельник, к. т. н., доц.,
Тимур Салата,
Дар'я Коренко
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. В ході проведення досліджень розроблено технологію виготовлення композиційних матеріалів типу покриттів на основі системи POLICRIL 590-ЧШ з попередньою обробкою ЧШ стеариновою кислотою. Одержано зразки (вільні плівки та покриття) розроблених композицій в широкому концентраційному інтервалі ЧШ: 5–25 мас. % та різним вмістом СК 1–3 мас. % від маси ЧШ. Всі розроблені покриттів є гідрофільними, їх кут змочування не перевищує 90°. А ефективний модуль пружності в залежності від концентрації ЧШ, має лінійний характер і при збільшенні вмісту ЧШ з 5 до 25 мас. % збільшується з 102 до 263 МПа. Введення 1 мас. % СК дозволяє підвищити цей показник в 1,5–2,5 рази.

Ключові слова: водна дисперсія полімеру, акрилова дисперсія, червоний шлам, кут змочування, модуль пружності.

Abstract. In the course of the research, the technology of manufacturing composite materials of the type of coatings based on the POLICRIL 590-RM system with preliminary treatment of the RM with stearic acid was developed. Samples (free film and coatings) of the developed compositions were obtained in a wide concentration range of RM: 5–25 wt. % and with different SC contents of 1–3 wt. % from the mass of the RM. All developed coatings are hydrophilic, their wetting angle does not exceed 90 degrees. And the effective modulus of elasticity, depending on the concentration of RM, has a linear character and increases from 102 to 263 MPa when the RM content increases from 5 to 25 wt. %. The introduction of 1 wt. % SC allows to increase this indicator by 1.5–2.5 times.

Key words: aqueous polymer dispersion, acrylic dispersion, red mud, wetting angle, modulus of elasticity.

Червоний шлам (ЧШ) є побічним продуктом процесу рафінування глинозему, який зазвичай передбачає обробку бокситової

руди гідроксидом натрію (NaOH) для вилучення оксиду алюмінію. Він містить різні мінерали, такі як оксид заліза, оксид титану та діоксид кремнію. Отриманий червоний шлам має високу лужність через наявність залишкового NaOH та інших лужних компонентів. Висока лужність червоного шламу може становити небезпеку для навколишнього середовища.

Тому використання його як наповнювача в полімерних композиційних матеріалах є актуальною проблемою, а завдяки його унікальним властивостям, включаючи високу щільність, велику площу поверхні та низьку вартість – він широко використовується в дослідженнях з метою покращення механічних, термічних та бар'єрних властивостей покриттів, а також з метою забезпечення стійкого рішення по утилізації червоного шламу.

Так Li та інші [1] досліджували вплив червоного шламу на механічні властивості полімерних покриттів на основі епоксидного олігомеру і відмітили збільшення твердості та адгезійної міцності при збільшенні вмісту ЧШ. Cremisini і інші [2] повідомили, що введення червоного шламу в поліуретанові покриття покращило механічні властивості, такі як міцність на розрив і подовження при розриві.

Однак при використанні ЧШ в полімерних захисних покриттях слід враховувати особливості його використання. Зокрема необхідна попередня обробка поверхні ЧШ для покращення дисперсії частинок в полімерних покриттях, тому використовують такі методи як хімічна модифікація або фізична обробка, наприклад ультразвуком або кульовим млином.

Обробка поверхні червоного шламу має вирішальне значення для досягнення гарної дисперсії та сумісності з полімерною матрицею. Кілька досліджень досліджували різні методи обробки поверхні, такі як обробка кислотою, обробка силаном і плазмова обробка для покращення дисперсії частинок червоного шламу в полімерних покриттях [3; 4].

Оскільки ЧШ має високу лужність, тому було розроблено кілька методів зниження його лужності зокрема: карбонізація, кислотне вилуговування, електрохімічна та термічна обробка,

нейтралізація – передбачає додавання кислоти або основи до червоного шламу, щоб відрегулювати його pH до нейтрального або слабокислого діапазону.

Об'єктом дослідження в даній роботі були композиційні матеріали на основі системи червоний шлам-водна дисперсія полімеру при варіюванні концентрації наповнювача та визначення впливу обробки поверхні ультразвуком та додавання стеаринової кислоти для нейтралізації лужності ЧШ. Технологія виготовлення полімерних покриттів на основі ЧШ та полімерної водної дисперсії включає кілька етапів:

1. Підготовка ЧШ – ультразвукове подрібнення з одночасною модифікацією поверхні стеариновою кислотою (СК). Цей етап проводили з використанням ультразвукової ванни ВК-9050 (Китай) з частотою 40 кГц, час диспергування 2 год у водному середовищі. Отримували зразки з різним вмістом стеаринової кислоти.

2. Диспергація підготовленого ЧШ у полімерній матриці ультразвуком (ультразвукова ванна ВК-9050) 2 год з частотою 40 кГц. Варіювали вміст стеаринової кислоти від 1–3 мас. %, а ЧШ від 5–25 мас. %.

3. Нанесення покриття на скляні та тефлонові підкладки здійснювали методом наливу.

4. Формування покриття відбувалося при кімнатній температурі 48 год.

Як зв'язуючи використовували водну дисперсію акрилового полімеру марки POLICRIL 590 (табл. 1).

Як наповнювач використовували червоний шлам – багатотоннажний відходи виробництва глинозему ПрАТ «Запорізький алюмінієвий комбінат». Характеристики якого добре вивчені [5].

Зразки отримали за описаною технологією. З тефлонових поверхонь отримали вільні плівки.

Для оцінки адгезійної здатності субстрату до полярних адгезивів вимірювали кут змочування. Визначали кут змочування покриттів одержаних на скляних підкладках (рис. 1).

Таблиця 1 – Характеристики зв'язуючого марки POLICRIL 590

Характеристики	**Показники**
Хімічний склад	акрилат
Фізичний стан	Водна дисперсія білого кольору
Вмістом сухого залишку, %	53,5–55,5
Питома густина, г/см^3	1,04
Середній розмір часток, нм	0,2
В'язкість по Брукфільду (20 °С, 20 об/хв), МПа·с	<1000
pH	5,5–7,5
Температура (МТПУ), °С	0

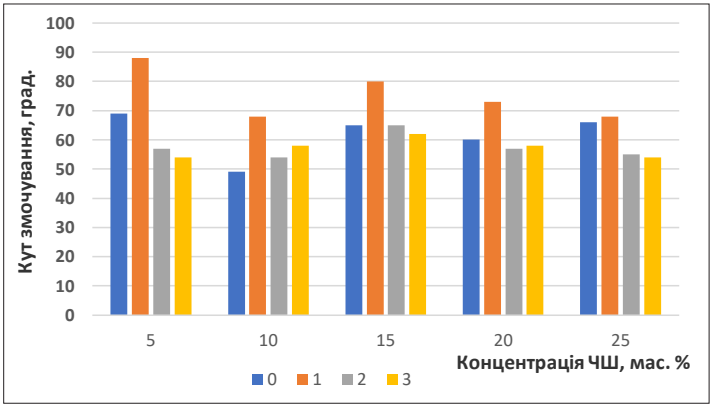


Рисунок 1 – Залежність кута змочування від вмісту ЧШ в складі композиції та кількості доданої СК: 0 – без додавання СК, 1 – 1 мас. %, 2 – 2 мас. %, 3 – 3 мас. % СК від вмісту ЧШ

Як видно з графічної залежності всі зразки є гідрофільними їх кут змочування не перевищує 90°. Введення 1 мас. % СК підвищує значення цього показника для всіх дослідних систем. Подальше збільшення концентрації СК не показало очікуваного зростання цього показника. Що стосується впливу збільшення концентрації ЧШ на кут змочування, то при збільшенні вмісту ЧШ з 5 до 25 мас. % кут змочування змінюється незначно та не лінійно і знаходиться в межах 50–70°.

В подальших дослідженнях варто було б дослідити вплив збільшення вмісту СК в межах нейтралізації ЧШ на фізико-механічні властивості покриттів.

Механічні характеристики, зокрема ефективний модуль пружності, при видовженні вільних плівок системи POLICRIL 590-ЧШ змінюються при збільшенні концентрації останнього з 5 до 25 мас. % наступним чином (рис. 2).

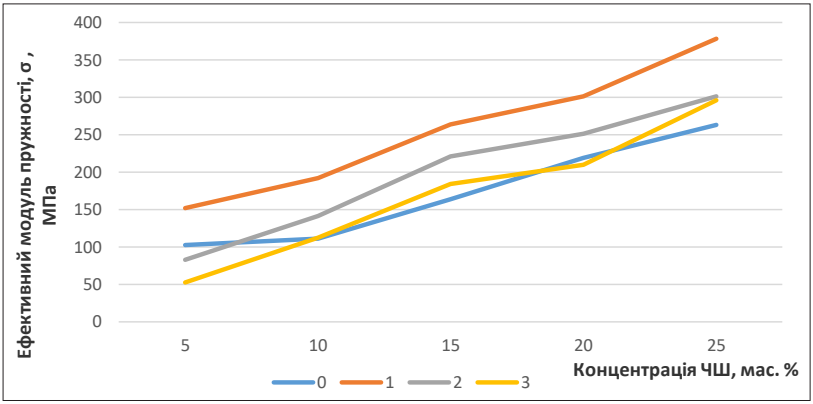


Рисунок 2 – Ефективний модуль пружності вільних плівок системи POLICRIL 590-ЧШ:
0 – без додавання СК, 1 – 1 мас. %, 2 – 2 мас. %,
3 – 3 мас. % СК від вмісту ЧШ

Залежність ефективного модуля пружності від концентрації ЧШ має лінійний характер і при збільшенні вмісту ЧШ з 5 до 25 мас. % збільшується з 102 до 263 МПа. Введення 1 мас. % СК дозволяє підвищити цей показник в 1,5–2,5 рази. Ефективність введення більшої кількості СК не є доцільною.

ВИСНОВКИ

В ході проведення досліджень розроблено технологію виготовлення композиційних матеріалів типу покриттів на основі системи POLICRIL 590-ЧШ з попередньою обробкою ЧШ стеариновою кислотою.

Одержано зразки (вільні плівки та покриття) розроблених композицій в широкому концентраційному інтервалі ЧШ: 5–25 мас. % та різним вмістом СК 1–3 мас. % від маси ЧШ.

Визначено кут змочування даних покриттів, всі вони є гідрофільними, їх кут змочування не перевищує 90°. Та визначено залежність ефективного модуля пружності від концентрації ЧШ, вона має лінійний характер і при збільшенні вмісту ЧШ з 5 до 25 мас. % збільшується з 102 до 263 МПа. Введення 1 мас. % СК дозволяє підвищити цей показник в 1,5–2,5 рази.

Список літератури

1. Wang, Li & Sun, Ning & Tang, Honghu & Sun, Wei. (2019). A Review on Comprehensive Utilization of Red Mud and Prospect Analysis. Minerals. 9. 362. DOI: 10.3390/min9060362
2. Brunori, Claudia & Cremisini, Carlo & Massanisso, Paolo & Pinto, Valentina & Torricelli, Leonardo. (2005). Reuse of a treated red mud bauxite waste: Studies on environmental compatibility. Journal of hazardous materials. 117. 55–63. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.09.010
3. Mengfan, Wang, Xiaoming, Liu. Applications of red mud as an environmental remediation material: A review, Journal of Hazardous Materials. Volume 408. 2021. 124420. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124420
4. Chen, X., Guo, Y., Ding, S., Zhang, H., Xia, F., Wang, J., Zhou, M. Utilization of red mud in geopolymer-based pervious concrete with function of adsorption of heavy metal ions. J. Clean. Prod. 2019. 207. 789–800. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.09.263
5. Melnyk, L. Aspects of making of a composite material when using red mud / L. Melnyk, V. Svidersky, L. Chernyak, N. Dorogan. Eastern European journal of advanced technologies. 2018. № 2 (6). P. 23–28. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vejpte_2018_2%286%29_5

UDC 667.6

THE EFFECT OF PYROGENIC SIO_2 NANOPARTICLES ON THE PHOTODEGRADATION OF POLYMER COATINGS WHEN EXPOSED TO UV IRRADIATION

Oleksiy Myronyuk, PhD, As. Prof.,
Denys Baklan, PhD student,
Anna Bilousova
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Abstract. The study investigates the impact of functionalized silica nanoparticles on the photodestruction of styrene acrylic polymer-based coatings. The research uses infrared spectroscopy, ablation speed, and water contact angle measurements to analyze the UV degradation of thin layer coatings under accelerated aging conditions. HALS amine loaded coatings are used as a reference. Results show that the photodegradation of the silica nanoparticles-polymer composite thin film coatings is influenced by two factors: screening of UV radiation and increased polymer hydrophilization speed. At nanoparticle loads over 15 wt. %, the thickness ablation speed decreases from 1.3 to 1.2 μm/h, and the contact angle sharply drops to 40° from the initial 89° within the first 30 minutes of exposure.

Key words: silica nanoparticles, polymer coatings, UV degradation, water contact angle.

Polymer coatings play a crucial role in protecting substrates in harsh environments and providing functional properties such as water repellency. However, exposure to UV radiation causes photodestruction of the organic part, leading to reduced performance properties such as increased hydrophilicity and decreased mechanical properties [1]. Approaches to reduce photodestruction include the use of light absorbers, neutralizers of photo-oxidation intermediates, and spatial shielding of the polymer from UV radiation [2–4]. This study focuses on the use of pyrogenic silica nanoparticles as a shielding additive to decrease photodestruction. The study compares the photodestruction rate of neat polymer and polymer-nanoparticle composite films with

varying nanoparticle content. The effectiveness of nanoparticle shielding is also compared to that of a UV absorber.

The ablation speed is a crucial parameter for comparing the photodestruction resistance of different materials. It is represented by the slope of the line approximating the thickness reduction of the sample due to photodestruction. The most effective concentration of the HALS UV absorber additive 5,151 is 6 wt. %, which reduces the ablation rate by almost 1.7 times. The addition of silica nanoparticles in concentrations below 15 wt. % does not provide any significant reduction in ablation speed. However, at higher concentrations, nanoparticles block some of the UV radiation, leading to a decrease in ablation speed. The water contact angle measurement is a more sensitive indicator of photodestruction than FTIR measurements. Even after 1 hour of exposure, coatings with 5,151 maintain contact angle values above 75°, while the neat AC coatings show a sharp decrease to 40°. In contrast, AC-R972 compositions show an even sharper decrease in contact angle, which starts after only 0.5 hours of exposure. All levels of HALS additives help inhibit photodestruction.

CONCLUSIONS

The study shows that the photodegradation process of polymer coatings is affected by two factors when nanoparticles are added: spatial blocking of radiation at loads over 15 wt. % and increased hydrophilization due to reduced film thickness and increased polymer fraction under exposure, resulting in a significant decrease in contact angle values. The thickness ablation speed also decreases from 1.3 to 1.2 μm/h.

References

1. Signoret, C., Edo, M., Lafon, D., et al. (2020). Degradation of styrenic plastics during recycling: Impact of reprocessing photodegraded material on aspect and mechanical properties. Journal of Polymers and the Environment 28: 2055–2077. DOI: 10.1007/s10924-020-01741-8
2. Santabarbara, S. (2006). Limited sensitivity of pigment photo-oxidation in isolated thylakoids to singlet excited state quenching in photosystem II antenna. Archives of Biochemistry and Biophysics 455: 77–88. DOI: 10.1016/j.abb.2006.08.017

3. Sat, C., Kim, I., Tanaka, H. (2016). Effect of H_2O_2 on UV photo-oxidation of pharmaceuticals and personal care products in wastewater. Journal of Environmental Engineering. DOI: 10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001132
4. Gijsman, P. (2012). Polymer Stabilization. Handbook of Environmental Degradation of Materials 673–714. DOI: 10.1016/b978-1-4377-3455-3.00023-7

УДК 678.234.71

ВИСОКОНАПОВНЕНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ, ОТРИМАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Надія Сова, д. т. н., доц.,
Олександр Слєпцов, к. т. н., асистент,
Любомир Розвора, аспірант
Київський національний університет технологій та дизайну

Анотація. Робота присвячена аналізу технологій створення полімерних композиційних матеріалів на основі поліолефінів.
Ключові слова: полімерний композиційний матеріал, наповнювач, фізико-механічні властивості, диспергування, поліолефіни.

Abstract. The work is devoted to the analysis of technologies for creating polymer composite materials based on polyolefins.
Key words: polymer composite material, filler, physical and mechanical properties, dispersion, polyolefins.

Розвиток сучасних технологій вимагає застосування матеріалів з вдосконаленими експлуатаційними властивостями. Полімерні композиційні матеріали – це матеріали на основі полімерної матриці, що містять функціональні наповнювачі. Як наповнювачі можуть застосовуватись різноманітні неорганічні та органічні речовини у вигляді дисперсних порошків, волокон, лусок. Вибір складу та вмісту компонентів полімерного композиційного

матеріалу визначається його наступним застосуванням та необхідними функціональними властивостями [1].

Значну роль у формуванні властивостей полімерних композитів відіграють технології отримання цих композитів, способи попередньої обробки наповнювачів та способи отримання готових виробів на основі створених композитів.

Полімерні композити отримують за технологією компаундування. Компаундування – процес поєднання шляхом змішування компонентів різної природи на екструзійному устаткуванні.
Компаундування може здійснюватися трьома основними способами: попереднє змішування або премікс; роздільне дозування; комбінований процес з поєднанням попереднього змішування з роздільним дозуванням [2–3].

Попереднє змішування – процес компаундування при якому всі компоненти майбутньої суміші попередньо змішують у окремому устаткуванні шляхом точного об'ємного або масового дозування компонентів за наперед заданим рецептом. Далі готову суміш переробляють у екструзійному устаткуванні з отримання грануляту.

Роздільне дозування – процес компаундування при якому всі необхідні компоненти створюваного композиту дозуються неперервно у заданій пропорції у екструзійне устаткування з використанням дозаторів неперервної дії.

Комбінований процес компаундування полягає у частковому поєднанні неперервного дозування частини компонентів та неперервного дозування частини компонентів як попередньо виготовленої суміші.

Полімерні композити отримують та застосовують у вигляді компаундів та концентратів. Компаунд – готова до переробки система, що зазвичай має ступінь наповнення до 30–40 % мас. Концентрат – високонаповнена композиція призначена для змішування з основною сировиною перед переробкою, має високий ступінь наповнення, що може сягати понад 80 % мас., не придатна зазвичай до переробки у чистому вигляді [4].

Метод роздільного дозування з використанням двошнекового екструдеру дозволяє отримувати високонаповнені полімерні

композити на основі поліолефінів, в яких ступінь наповнення досягає 65–80 % мас.

Даний метод отримання високонаповнених полімерних композитів може бути ефективно застосований при вирішенні актуального питання повторної переробки полімерних поліолефінових відходів. Зокрема, використання технології компаундування дозволить створювати високонаповнені концентрати карбонату кальцію на основі первинних чи вторинних поліолефінів, які далі можуть бути використані для введення в склад плівкових композицій при виготовленні упаковки. Таким способом планується забезпечення зниження частки полімерної фази у загальній масі полімерних відходів, що є позитивним кроком при вирішення питання утилізації полімерних відходів. Також, введення карбонату кальцію в поліолефіни приводить до зростання густини полімерного матеріалу та зниження його здатності до рознесення вітром при потраплянні на полігони.

ВИСНОВКИ

У роботі проведено аналіз технологій створення високонаповнених полімерних композитів та запропоновано застосування технології компаундування для часткового вирішення питання переробки поліимерних відходів.

Список літератури

1. Rothon, R. Particulate-filled polymer composites. iSmithers Rapra Publishing. 2003. 527 p.
2. Shenoy, A. V. Preparation of filled polymer systems. In: Rheology of Filled Polymer Systems. Springer, Dordrecht. 1999.
3. Pukánszky, B. Mineral Filled Polymers. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001. P. 5680–5683.
4. Ramesh, Manickam, Rajeshkumar, Lakshmi Narasimhan, Srinivasan, Nagarajan, Kumar, Damodaran Vasanth and Balaji, Devarajan. “Influence of filler material on properties of fiber-reinforced polymer composites: A review” e-Polymers. Vol. 22, no. 1. 2022. P. 898–916.

UDC 667.6

EXPANDING PERLITE MATERIALS TO OBTAIN COATINGS THAT REPEL WATER

Oleksiy Myronyuk, PhD, As. Prof.,
Denys Baklan, PhD student
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

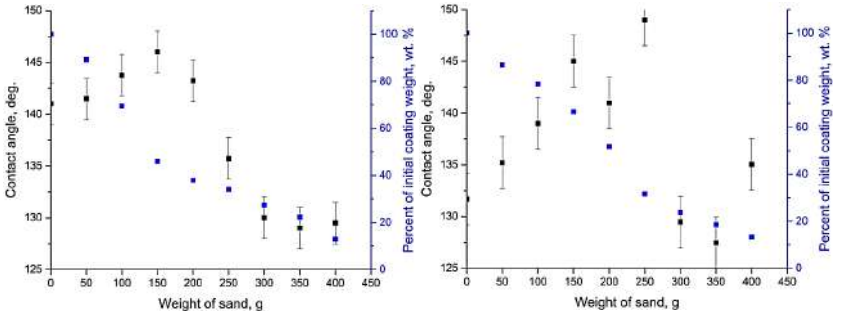
Abstract. This paper explores a solution to the complex scaling, high cost and low environmental resistance associated with superhydrophobic coatings. By using organic coating technology, the paper demonstrates the possibility of obtaining highly water-repellent surface coatings based on expanded perlite and regenerated adsorbent. The study characterizes the properties of the coatings through various techniques and concludes that they serve as a good base coat for creating superhydrophobic volumetric hierarchical coatings. Additionally, the research shows that using an adsorbent for used refined sunflower oil is as effective as using freshly ground expanded perlite.

Key words: uperhydrophobic coating, water-repellent surfaces, crushed perlite, water contact angle, water-repellent coating.

Superhydrophobic surfaces have valuable properties but face challenges of scalability, high cost, and low environmental resistance. A solution to these problems lies in the use of traditional organic coatings technology, which can provide cost reduction and scalability due to established production and application techniques [1]. Fillers that form the necessary surface texture and are sufficiently hydrophobic can be used in these coatings, and surface-treated hydrophilic materials can also be included. However, pure nanoparticles have low mechanical resistance, so a combination with microtexture-forming agents is necessary. The majority of fillers used in protective coatings technology fall in this size range, with known processing technologies and environmentally friendly solutions available [2]. The sustainability of Cassie state is determined by the microstructure formers' ability to decrease the contact area with liquid media. Directed platelet-like particles can minimize the contact

area, making them of special interest. Ground expanded perlite is a potential filler material, which is widely used as an adsorbent in sunflower oil production. An acrylate polymer is considered as a binder for microparticles in this study, which is a widely used film-forming agent for exterior coatings [3].

During the wear test the value of the contact angle of the coatings increases to a certain limit, after which begins to decrease to the initial values and below (Fig. 1). The increase in the contact angle to the extremum point can be explained both by surface contamination of the microtextured coating with fragments or whole pearlite particles, and by the removal of a part of the acrylic film former. A decrease in this indicator after the extremum point, in turn, can be explained in a gradual removal of pearlite microparticles that form the structure of the coating this assumption is partially confirmed by the correlation of the contact angle curves and the mass loss of the coating.



a b

Figure 1 – The impact of perlite filler content on the mechanical abrasion resistance of coatings: a – 85 wt. %; b – 65 wt. %

CONCLUSIONS

The study demonstrates that crushed perlite coatings maintain their water-repellent properties even during abrasive wear, and the resistance to abrasion increases with higher binder content. Grinding expanded perlite produces products with a smaller particle size range, hydrophobized with polymethylhydrosiloxane, resulting

in a wetting angle of 145° and surface energy of 27 mN/m. The coatings exhibit an inhomogeneous surface geometry with most fine fraction lamellar particles oriented perpendicularly to the substrate. Water contact angles depend on the amount of abrasive, with the extremum point determined by binder content. Under the static action of water, a decrease in the contact angle occurs, but the Cassie state is not completely lost.

References

1. Myronyuk, O., Dudko, V., Baklan, D., Melnyk, L. (2017). Study of structure influence on wear resistance of hierarchial superhydrophobic coatings. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 3 (12 (87)), 44–49. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.103028
2. Assessment of using secondary raw materials from sunflower oil production as a compound of elastomeric compositions. (2019). Voprosy Khimii I Khimicheskoi Tekhnologii, (2), 99–105. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-99-105
3. Davachi, S. M., Heidari, B. S., Sahraeian, R., Abbaspourrad, A. (2019). The effect of nanoperlite and its silane treatment on the crystallinity, rheological, optical, and surface properties of polypropylene/nanoperlite nanocomposite films. Composites Part B: Engineering, 175, 107088. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107088

УДК 678.523.4

ЗАСТОСУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ АДИТИВНОГО ВИРОБНИЦТВА У СТВОРЕННІ ТЕПЛОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Богдан Савченко, д. т. н., проф.,
Денис Пушкарьов, аспірант
Київський національний університет технологій та дизайну

Анотація. Робота присвячена висвітленню питання можливості застосування технології адитивного виробництва для створення

виробів на основі полімерних композиційних матеріалів з покращеними теплопровідними властивостями.

Ключові слова: адитивне виробництво, 3D-друк, теплопровідні полімерні композити, теплофізичні властивості, параметри адитивного виробництва.

Abstract. The paper is devoted to the issue of the possibility of using additive manufacturing technology to create products based on polymer composite materials with improved thermal conductive properties.

Key words: additive manufacturing, 3D printing, thermally conductive polymer composites, thermophysical properties, additive manufacturing parameters.

Адитивне виробництво (також відоме як 3D-друк) є важливою сучасною технологією, яка зробила революцію у промисловості. Ця технологія передбачає створення тривимірного об'єкта шляхом додавання шарів матеріалу один на одного, а не віднімання матеріалу з блоку, як у традиційних методах виробництва. Адитивне виробництво пропонує кілька переваг порівняно з традиційними методами виробництва, включаючи більшу гнучкість конструкції, швидший час виробництва, зменшення матеріальних відходів і можливість створювати складні геометрії, які було б важко або неможливо виготовити традиційними методами [1]. Технологія знайшла широкий спектр застосувань у різних галузях, включаючи аерокосмічну, автомобільну, медичну та споживчу промисловість. Використовується для створення всього: від легких компонентів літаків до індивідуальних протезів і зубних імплантатів.

Існує кілька типів технологій адитивного виробництва, кожна з яких має свій унікальний процес створення 3D-об'єктів. Ось деякі з найбільш часто використовуваних типів адитивного виробництва: пошарове наплавлення філаменту (FFF), стереолітографія (SLA), вибіркове лазерне спікання (SLS), цифрова обробка світлом (DLP), Спрямоване лазерне осадження (DED).

Пошарове наплавлення філаменту (FFF) Fused Filament Fabrication – це популярна технологія адитивного виробництва, яка передбачає плавлення термопластичної нитки та її нанесення шар за шаром для створення 3D-об'єкта. Процес починається

з 3D-моделі, яка нарізається на тонкі шари, а потім 3D-принтер нагріває термопластичну нитку до температури плавлення та екструдує її через сопло. Далі екструдований матеріал наноситься шар за шаром на будівельну платформу, при цьому кожен шар з'єднується з попереднім у міру охолодження та твердіння. Процес FDM широко використовується завдяки низькій вартості, простоті застосування та універсальності, і зазвичай, використовується для швидкого створення прототипів, розробки одиничного продукту та дрібносерійного виробництва.

Адитивне формування або 3D-друк є чудовою технологією для створення тепловідвідних корпусів для електронних пристроїв. За допомогою 3D-друку можна створювати складні геометрії та форми, які важко виготовити традиційними методами виробництва. Це може бути особливо корисним для створення складних каналів охолодження та ребер, які допомагають ефективно розсіювати тепло від пристрою. Досить часто технології адитивного виробництва використовують для виготовлення деталей та конструкцій для котрих важлива теплопровідність, зокрема, корпуси для електронних пристроїв. Адже тепло, що виділяється під час роботи електроніки має бути відведене для забезпечення безперебійності та надійності її роботи.

Теплопровідні полімерні композити – це матеріали, які поєднують полімерну матрицю з теплопровідними наповнювачами для покращення теплопровідності матеріалу. Полімерною матрицею може бути будь-який термопластичний або термореактивний полімер, такий як поліамід, полікарбонат, АБС-пластик, поліефіри або навіть епоксидна смола. Теплопровідними наповнювачами можуть бути металеві або неметалічні частинки, волокна або пластівці, такі як алюміній, мідь, графіт або вуглецеві нанотрубки [2]. Теплопровідність композиту визначається теплопровідністю частинок наповнювача та їх об'ємною часткою в полімерній матриці. Частинки наповнювача утворюють мережу всередині полімерної матриці, створюючи шляхи для теплопередачі через композит. Чим вище об'ємна частка частинок наповнювача, тим вище теплопровідність композиту.

Крім теплопровідності, інші важливі властивості теплопровідних полімерних композитів включають механічну міцність, стабільність розмірів і електропровідність. Властивості композиту можна адаптувати шляхом регулювання типу та об'ємної частки частинок наповнювача, а також умов обробки, що використовуються для виготовлення композиту.

Використовуючи 3D-друк, також можна виготовляти корпуси з легкими, але міцними конструкціями, що зменшує вагу всього пристрою та покращує його мобільність. Крім того, 3D-друк дозволяє використовувати передові матеріали зі специфічними властивостями, такими як висока теплопровідність, які можуть допомогти підвищити ефективність охолодження корпусу.

Адитивне виробництво має ряд унікальних можливостей – програмне перетворення моделі виробу у шарувату просторову структуру – оболонки та її заповнення. Шарувата структура виробу дозволяє програмним чином регулювати розподіл матеріалу та його орієнтацію щодо форми виробу. Ймовірно, що особливості технологій адитивного виробництва впливають та теплофізичні властивості створюваних полімерних композитів і дослідження в цьому напрямку є актуальним завдання полімерної галузі.

Для досліджень обрано полімери, що найчастіше використовуються в адитивному виробництві, зокрема PLA [3], PET-g, TPU та композити на їх основі з доступними та недорогими теплопровідними наповнювачами, наприклад, порошки металів, оксиди металів, графіт, вуглецеві нанотрубки та інші речовини. Для оцінки впливу параметрів адитивного виробництва на теплофізичні властивості досліджуваних композитів буде проведено порівняння властивостей зразків, отриманих литтям під тиском та надрукованих з різним просторовим розташуванням шарів.

В результаті проведення досліджень очікується встановлення залежносте впливу параметрів адитивного виробництва на теплофізичні властивості полімерних композитів. Розробка складу композиційного матеріалу та вибір технології створення готового виробу з прогнозованими характеристиками.

ВИСНОВКИ

1. У роботі проведено аналіз можливостей технологій адитивного виробництва при створенні функціональних полімерних композитів.

2. Сформульовано мету та основні задачі дослідження для створення полімерних композитів з покращеними теплопровідними властивостями.

Список літератури

1. Gibson, Ian et al. Additive manufacturing technologies. Vol. 17. Cham, Switzerland: Springer, 2021. 675 p.
2. Ma, H., Gao, B., Wang, M., Yuan, Z., Shen, J., Zhao, J., Feng, Y. Strategies for enhancing thermal conductivity of polymer-based thermal interface materials: A review. J. Mater. Sci. 2021. 56. P. 1064–1086.
3. Jiang, C., & Hu, Y. High thermal conductivity polylactide composites: a review. Journal of Polymer Research. 2021. 28 (8). P. 1–15.

УДК 678.7

ВПЛИВ НАНОНАПОВНЮВАЧА $CaCO_3$ НА ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНУ НИЗЬКОЇ ГУСТИНИ

Катерина Сингаївська,
Любов Мельник, к. т. н., доц.
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. В даній роботі було проведене дослідження впливу нанонаповнювача $CaCO_3$ на деякі властивості поліетилену низької густини. Було з'ясовано, що додавання даного наповнювача до поліетилену низької густини (ПЕНГ) сприяє підвищенню міцності матеріалу без зміни температури плавлення та ступеня кристалізації, але при цьому знижується його пластичність.

Ключові слова: нанонаповнювачі, поліетилен, $CaCO_3$, модуль Юнга, межа текучості, деформація.

Abstract. In this work, a study of the effect of $CaCO_3$ nanofiller on some properties of low-density polyethylene was carried out. It was found that the addition of this filler to low-density polyethylene (LDPE) increases the strength of the material without changing the melting point, and degree of crystallization, but at the same time, its plasticity decreases.

Key words: nanofillers, polyethylene, $CaCO_3$, Young's modulus, yield strength, deformation.

Дисперсні наповнювачі – це дрібні різної форми речовини, які додають у досить великих кількостях до складу композиту для зниження вартості матеріалу, регулювання його об'єму та маси, покращення фізико-механічних, оптичних та декоративних властивостей матеріалу. Їх можна грубо розділити на неактивні або подовжуючі наповнювачі та активні або функціональні або зміцнюючі наповнювачі [1].

Неактивні наповнювачі використовуються для зниження вартості матеріалів, а активні викликають особливу зміну властивостей матеріалів, з метою одержання наперед заданих показників.

В останні роки з'явилася нова область досліджень – нанотехнології [1], що використовує в якості наповнювачів частинки один із розмірів яких повинен бути від 1 до 100 нм.

Однією з основних причин використання наночастинок є велике відношення поверхні до об'єму, яке збільшує кількість взаємодій частинок із матрицею, таким чином посилюючи вплив на загальні властивості матеріалу [2].

Основна частина. Було проведено дослідження впливу нано-$CaCO_3$ на температуру плавлення ($T_{пл}$), температуру кристалізації ($T_к$), ступінь кристалізації ($X_к$), модуль Юнга (E), межу текучості (σ_y), деформацію при розриві (ε) композиційного матеріалу з полімерною матрицею на основі поліетилену низької густини (ПЕНГ), оскільки він є найбільш поширеним та технологічним матеріалом. Введення наночастинок $CaCO_3$ в поліетиленову матрицю дає змогу змінити властивості композиту порівняно з чистим поліетиленом.

Автори [3] досліджували зміну властивостей ПЕНГ при поєднанні його з нано-$CaCO_{3\,в}$ кількості 3 та 5 мас. %, результати досліджень представлені на графіку (рис. 1).

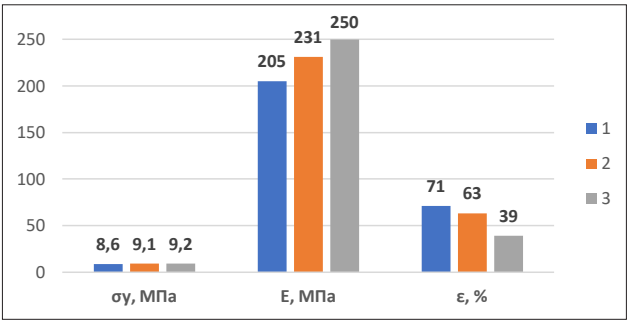


Рисунок 1 – Фізико-механічні властивості дослідних систем: 1 – чистий ПЕНГ, 2 – композиція ПЕНГ 97 мас. % + CaCO3 3 мас. %, 3 – композиція ПЕНГ 95 мас. % + CaCO3 5 мас. %

Як видно з графіку Модуль Юнга зі збільшенням вмісту нано-$CaCO_3$ збільшується від 205±5 МПа (для чистого ПЕНГ) до 250±5 МПа при його наповненні в 5 мас. % $CaCO_3$. Межа текучості зросла майже на 7 %, а деформація знизилась з 71 % (для чистого ПЕНГ) до 39 % для композиція ПЕНГ 95 мас. % + $CaCO_3$ 5 мас. %.

ВИСНОВКИ

Було проаналізовано вплив нанонаповнювача $CaCO_3$ при додаванні його до поліетилену низької густини. Збільшення концентрації нанонаповнювача призводить до зростання міцності матеріалу, при сталих температурах кристалізації, плавлення та ступені кристалічності матеріалу, водночас знижується його пластичність.

Список літератури

1. Drobny, J. G. (2014), Handbook of Thermoplastic Elastomers, 464 p.
2. Šupová, M., Martynková, G. S., Barabaszová, K. (2010). Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review. DOI: 10.1166/sam.2011.1136. URL: https://www.researchgate.net/publication/230629730_Effect_of_Nanofillers_Dispersion_in_Polymer_Matrices_A_Review
3. Zapata P. A., Palza H., Díaz B., Armijo A., Sepúlveda F., Ortiz J. A., Ramírez M. P., Oyarzún C. (2018). Effect of $CaCO_3$ Nanoparticles on the Mechanical and Photo-Degradation Properties of LDPE. DOI: 10.3390/molecules24010126. URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6337426/#B24-molecules-24-00126

UDC 678.7

NANOSIZED ADDITIVES AND THEIR IMPACT ON THE FIRE RESISTANCE OF COATINGS

Silvère Barrat[1], Prof.,
Oleksiy Myronyuk[2], Ph. D., As. Prof.
[1] Université de Lorraine, Nancy – France
[2] Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Abstract. The study investigated the impact of different nanosized additives on the fire resistance properties of intumescent coatings. The results showed that the addition of organically modified montmorillonite and hydrophobized silica reduced the fire resistance properties of the coatings. This was due to the expansion processes being shifted to higher temperatures, which increased the time of direct heating of the substrate. However, minor concentrations of organically modified montmorillonite significantly changed the structure of the coatings and increased their specific heat insulation properties. The study also observed that nanosized additives had an effect on the expansion factor and foam structure of the coatings. This effect was suggested to be due to the complex influence of the nanoparticles on the bubble growth processes through the modification of melt viscosity. Overall, the study highlights the importance of carefully selecting the type and concentration of nanosized additives when designing intumescent coatings for fire protection applications.

Key words: intumescent coating, expansion factor, heat insulation, organically modifed montmorillonite, hydrophobic silica.

The determination of the fire resistance value of the formulation involved measuring the time required for the steel substrate to reach a temperature of 500 °C at the start of the test, taking into account potential variations that may arise from changes in fire temperature, thickness uniformity of the coating, among other factors. To obtain accurate and reliable results, the test was repeated five times for each formulation, and the data were then averaged for each testing time. Remarkably, it was observed that the temperature rise followed a similar pattern in all cases, as shown in Fig. 1. It illustrates the uniformity in the temperature increase observed during the testing

process for all five formulations. Given the possible discrepancies that may arise from changes in fire temperature, coating thickness, and other variables, the test was performed five times for each formulation to obtain a reliable average value for each testing time. The fire resistance value was determined as the time required for the steel substrate to attain a temperature of 500 °C at the beginning of the experiment. The results demonstrate a consistent trend in the temperature rise for all formulations, as demonstrated by the similarity in the temperature curves.

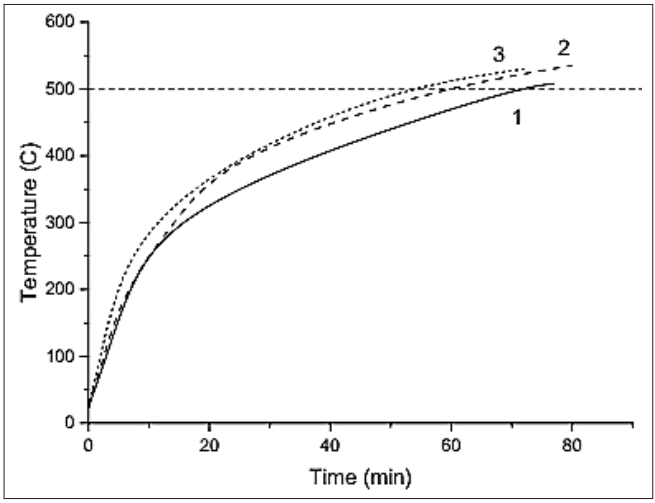


Figure 1 – Experimental curves for fire resistance coatings:
1 – base coating; 2 – with 0.25 wt. % of o-MMT;
3 – with 1.25 wt. % of silica

The thermal curve of the coating can be divided into two main sections: the first section is from the start to the infection point, and the second section is from the infection point to the end. It is possible to suggest that the position of the infection point and the slope of the first section are influenced by the heat conductivity of the non-expanded coating and the temperature of intumescence. On the other

hand, the slope of the second section is entirely determined by the heat conductivity of the resultant foam, specifically the conductivity of the char layer formed (not the specific resistance).

Interestingly, the slope of the second section for the o-MMT filled composition is less steep than that of the base composition line. This suggests that the addition of o-MMT to the base composition enhances the thermal insulation ability, even though the char layer thickness is reduced due to the decrease in expansion factor. However, the position of the infection point is shifted higher by 57 °C, which may be attributed to the delayed decomposition of the blowing agent.

Moreover, the study showed that the total fire resistance of the coating with o-MMT is 12 minutes lower than that of the basic formulation coating. This can be explained by the general influence of the additional load of inorganic fillers, including the nanosized additives (silica and o-MMT), which delays the foam expansion process and consequently decreases the total fire resistance of the coating. Nonetheless, the use of silica and o-MMT reduces the slope of the second segment of the thermal curve, indicating an improvement in the heat insulation performance of such systems.

These findings suggest that there is potential for further exploration of the use of silica and o-MMT in better-balanced intumescent systems, with the aim of improving the thermal insulation performance of the coating while maintaining or even enhancing its fire resistance capabilities. Further research could focus on optimizing the concentration and combination of these nanosized additives to achieve the best balance between thermal insulation and fire resistance in intumescent coatings.

CONCLUSIONS

It was determined that in the particular case of basic composition used in this study, the nanosized additives-organically modifed montmorillonite and hydrophobized silica had reduced the fre resistance of the basic formulation. The main reason for this reduction is the shifting of the intumescence processes to higher temperatures, thus increasing the time of direct substrate heating. However, it was also established that the minor concentrations of o-MMT (0.25 wt. %)

can signifcantly change the structure and increase specifc heat insulation property of the carbon foam. Such an efect can also be observed in the case of the use of hydrophobic silica, but to a lesser extent. In perspective, reducing the thermal insulation property of nanosized additives containing coatings can be overcome by using formulation solutions to help compensate for the reduction of the expansion factor and expansion temperature rise. It was shown that nanosized additives have strong efect on the expansion factor and the foam structure. It was suggested that this infuence can be explained by the complex infuence of nanoparticles on the bubble growth processes through the melt viscosity modifcation.

References

1. Bodzay, B., Bárány, T., Bárkai, Z., & G., M. (2011). Influence of rheological additives on char formation and fire resistance of intumescent coatings. Polymer Degradation and Stability. 96 (3), 355–362. URL: https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.022
2. Duquesne, S., Bachelet, P., Bellayer, S., Bourbigot, S., & Mertens, W. (2013). Influence of inorganic fillers on the fire protection of intumescent coatings. Journal of Fire Sciences. 31 (3), 258–275. URL: https://doi.org/10.1177/0734904112467291
3. Fan, F., Xia, Z., Li, Q., & Li, Z. (2013). Effects of inorganic fillers on the shear viscosity and fire retardant performance of waterborne intumescent coatings. Progress in Organic Coatings. 76 (5), 844–851. URL: https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.02.002

УДК 678.046(031)54:057:66.022.32

АНАЛІЗ ВПЛИВУ ОКСИДУ ЦИНКУ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Вікторія Євпак,
Любов Мельник, к. т. н., доц.
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. В даній статті розглянуто вплив нанодисперсного оксиду цинку на різні полімерні матриці. Проаналізовано дослідження з заданої теми, та виявлені зміни, що відбуваються при додаванні оксиду цинку до полімерної матриці. Проаналізовано залежність зміни механічних характеристик полімерного композиту від концентрації оксиду цинку.

Ключові слова: оксид цинку, нанодисперсний наповнювач, полімерна матриця, поліетилен, поліпропілен, латекс.

Abstract. This article examines the effect of nanodispersed zinc oxide on various polymer matrices. The research on the given topic was analyzed, and the changes occurring when zinc oxide was added to the polymer matrix were identified. The dependence of the change in the mechanical characteristics of the polymer composite on the concentration of zinc oxide was analyzed.

Key words: zinc oxide, nanodisperse filler, polymer matrix, polyethylene, polypropylene, latex.

Нанодисперсні наповнювачі в останні роки отримали значну увагу як потенційні компоненти для модифікації властивостей полімерних матеріалів. Один з найбільш досліджуваних наповнювачів – це нанодисперсний оксид цинку (ZnO), який має високу корозійну стійкість та стійкість до окислення. Володіє антимікробним ефектом, що робить його затребуваним при виготовленні полімерних композиційних матеріалів (ПКМ).

Також в залежності від його концентрації в складі ПКМ можна змінювати механічні, термічні, електричні та оптичні властивості. При виготовлені таких ПКМ в якості полімерної матриці найчастіше використовують поліетилен та поліпропілен.

Так в дослідженнях [1; 2] показано, що введення ZnO до 5 мас. % покращує міцність на розрив та зносостійкість ПКМ на основі поліетилену (ПЕ) та поліпропілену (ПП).

В роботі [3] підтверджено, що з додаванням ZnO до складу ПКМ на основі ПЕ та ПП підвищується термостійкість та стійкість до дії ультрафіолетових променів.

В дослідженні [4] показано, що введення 3 мас. % наночастинок ZnO до складу ПКМ на основі ПП збільшує їх механічні властивості, зокрема: зменшується кількість мікротріщин на поверхні зразків, збільшується міцність на розрив та модуль пружності.

Дослідники [5] розглядали ПКМ на основі суміші ПЕ+ПП при введенні наночастинок оксиду цинку від 0,5 до 5 мас. %. Було встановлено, що зі збільшенням концентрації ZnO модуль пружності зростає більш як на 15 %, а міцність при розтягуванні майже на 24 %.

В роботі [6] проводили вивчення механічних властивостей ПКМ на основі ПЕ і ПП при збільшенняі концентрації ZnO до 10 мас. %. Встановлено, що ПКМ з вмістом 5 мас. % наночастинок оксиду цинку, твердість збільшилась на 12 %, а модуль еластичності – на 43 %, порівняно з базовим полімером. При збільшенні вмісту наночастинок до 10 мас. % призводить до подальшого зростання твердості на 27 % і модуля еластичності на 92 %, міцність на розрив при цьому збільшується на 32 % при швидкості деформації 100 мм/хв порівняно з базовим полімером.

Ці ж висновки підтверджені і в роботі [7], де автори на ПКМ з поліетиленовою матрицею при введенні 5 мас. % нанодисперсного ZnO зафіксували підвищення міцності на розрив на 32 %, а модуля пружності на 67 % порівняно з ненаповненим поліетиленом.

В роботі [8] окрім дослідження механічних властивостей, встановлено, при введені 4 мас. % ZnO в ПКМ на основі ПП призводить до збільшення температури деструкції матеріалу до 358 °С.

Нанодисперсний ZnO також може бути використаний для модифікації властивостей латексних матеріалів. Наприклад, введення ZnO до складу латексної композиції може знижувати здатність

до розтягу та збільшувати міцність, що, в свою чергу, забезпечує покращену стійкість до розриву. Крім того підвищується стійкість до ультрафіолетового випромінювання та зростають антимікробні властивості латексу.

Так в роботі [9] введення наночастинок ZnO до полібутадієнового латексу підвищує його механічну міцність та еластичність (табл. 1).

Таблиця 1 – Властивості латексу на основі полібутадієну залежно від концентрації оксиду цинку

Концентрація ZnO, мас. %	**Модуль пружності, МПа**	**Міцність при розриві, МПа**	**Відносне подовження при розтязі, %**
0	3,5	5,7	480
0,5	4,1	7,1	550
1	5,2	9,2	590
2	7,6	13,4	680
4	9,7	18,6	760

Автори [10] встановили, що додавання наночастинок ZnO до латексу на основі полівінілового спирту сприяє збільшенню стійкості до дії води та зменшенню рівня водопоглинання майже на 20 %.

В роботі [11] при використанні латексної композиції на основі вінілацетатного латексу прослідкуються аналогічні залежності фізико-механічних властивостей від концентрації ZnO.

Робота [12] присвячена дослідженню властивостей латексної композиції на основі стирол-акрилового співполімеру з ZnO в якості наповнювача. Було показано, що зі збільшенням концентрації наповнювача до 5 мас. % збільшується міцності на розрив та міцності при згині. При цьому збільшення концентрації ZnO призводило до зниження електричної провідності матеріалу. Зокрема, було встановлено, що при введенні 2 мас. % ZnO збільшується міцність на розрив на 46 %. При збільшенні концентрації до 5 % міцність на розрив зростає на 92 %, проте зменшується електрична провідність матеріалу.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що варіюючи вміст нанодисперсного оксиду цинку в складі ПКМ можна регулювати його фізико-механічні та електричні властивості, а також покращити термостійкість, стійкість до ультрафіолетового випромінення та стійкість до дії води, що робить їх перспективними для використання в різних галузях промисловості, таких як автомобільна, електронна та медицина.

Список літератури

1. Jain, S., Mohanty, S., Nayak, S. K., & Kumar, B. (2019). Influence of ZnO nanoparticles on the mechanical and thermal properties of HDPE/ZnO nanocomposites. Polymer-Plastics Technology and Engineering. 58 (17), 1727–1738.
2. Zhou, M., He, Y., Jiang, C., Wang, J., Yan, W., Liu, L., ... & Zhang, L. (2020). Study on the mechanical properties of polypropylene with modified ZnO nanoparticles. Polymer-Plastics Technology and Engineering. 59 (2), 194–203.
3. Chu, C., Li, W., Wang, L., Wang, Y., & Peng, X. (2018). Effect of ZnO nanoparticles on the thermal degradation of polyolefinic materials. Journal of Applied Polymer Science. 135 (20), 46206. DOI: 10.1002/app.46206
4. Cheng, Y., Yin, Y., Liu, Y., & Wang, L. (2017). Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical properties of polypropylene. Journal of Nanomaterials, 2017.
5. Bretcanu, O., Pizzi, A., Cristea, A. E., Iovu, G., Petrescu, I. V., Roiban, L., & Luzi, F. (2014). Effect of Zinc Oxide Nanoparticles on the Properties of Polypropylene/Polyethylene Blends for Food Packaging. Journal of Polymers and the Environment. 22 (3), 392–400.
6. Huang, J., Fu, Y., Zhou, X., Liu, Y., Wang, H., Zhang L. “Preparation and properties of ZnO nanoparticles modified polymer composites”, Applied Surface Science. 2010. Vol. 256, no. 20. P. 6086–6090.
7. Zhang, Y., Li, Z., Zhang, Y., Zhou, L., Li, X., Chen, X., & Yang, M. (2013). The influence of zinc oxide nanoparticles on the mechanical properties of polyethylene. Journal of Applied Polymer Science. 127 (4), 2924–2931. DOI: 10.1002/app.37668
8. Zhang, Y., Li, Z., Zhou, L., Li, X., Chen, X., & Yang, M. (2013). Effects of zinc oxide nanoparticles on the thermal and mechanical properties of polypropylene. Polymer Composites. 34 (9), 1568–1575. DOI: 10.1002/pc.22506
9. Qiu, Y., Jiang, T., & Wan, X. (2019). Improved mechanical and physical properties of polybutadiene rubber latex via the addition of ZnO nanoparticles. Polymers. 11 (4), 672.

10. Fu, Y., Wei, Q., Huang, H., Li, W., Wang, Y., & Li, L. (2019). Effect of nano zinc oxide on the mechanical and water resistance properties of poly (vinyl alcohol) films. Journal of Applied Polymer Science. 136 (24), 47657.
11. Liu, J., Wu, X., Lu, J., Wang, H., Wang, Y., & Guo, B. (2017). Effects of ZnO nanoparticles on the properties of vinyl acetate latex. Journal of Coatings Technology and Research. 14 (3), 621–628. DOI: 10.1007/s11998-016-9885-0
12. Huang, S. M., Sheu, H. S., Lee, S. S. "Preparation and characterization of nano-composite latexes based on styrene-acrylic copolymers and zinc oxide nanoparticles". Journal of Polymer Research. Vol. 18, no. 4 (2011). P. 937–945.

UDC 677.03:620.22

THE COMBINED EFFECTS OF UV RADIATION AND WATER FLOW ON THE DETERIORATION OF WATER-REPELLENT COATINGS WITH TEXTURES

Oleksiy Myronyuk[1], Ph. D., As. Prof,
Denys Baklan[1], Ph. D. student,
Aleksej Rodin[2], Ph. D., As. Prof,
Zuo Yong[1]

[1] Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
[2] Solid State Laser Laboratory, Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius, Lithuania

Abstract. A study analyzed micro- and nanotextured coatings resistance to UV radiation, water immersion, and flow. The coatings were created using modified calcium carbonate microparticles and treated colloidal silica nanoparticles. The study compared the aging of polymeric materials under UV radiation to hydrophobized particles and proposed a mechanism for organo-mineral coatings deterioration.

Key words: water contact angle, UV resistance, water repellent coatings, coatings complex destruction.

The study examined how coatings with micro- and nanoscale textures react to UV irradiation and water flow. The coatings used

calcium carbonate microparticles modified with stearic acid and fumed silica nanoparticles treated with dimethyldichlorosilane, with styrene butyl methacrylate and cellulose acetate butyrate as matrix polymers. The ratio of particles to matrix that maintains the Cassie state is determined by particle size, with a critical polymer content of 6 and 88 wt. % for nano-sized silicon dioxide and micro-sized calcium carbonate, respectively. The study found that UV irradiation leads to a faster destruction rate of polymers than the treatment layer on the surface of hydrophobized particles. Immersion in water reduces the Cassie state stability, and water flow combined with UV irradiation results in almost a two-fold deterioration in water-repellent properties. Textures based on nanoparticles are less resistant to aggressive factors than those formed by microparticles. The study proposes a mechanism for the destruction of organo-mineral coatings based on the balance of the rates of polymer degradation, detachment of particles due to friction of water flow, and degradation of the treated surface layer, which could be used to develop bulk water-repellent coatings.

CONCLUSIONS

Researchers conducted a study on micro- and nanotextured coatings resilience against harsh conditions such as UV radiation, water immersion and flow. These coatings were produced using modified $CaCO_3$ microparticles and colloidal silica nanoparticles. The study compared the aging rate of polymeric materials under UV radiation to hydrophobized particles treated layer. Additionally, it assessed the impact of water immersion and flow friction on the stability of the Cassie state. The study proposes a mechanism for the deterioration of organo-mineral coatings, based on the balance between rates of UV degradation, particle detachment in water, polymer degradation, and treated particle surface layer degradation.

References

1. Erbil, H. Y. (2020). Practical Applications of Superhydrophobic Materials and Coatings: Problems and Perspectives. Langmuir. 36 (10), 2493–2509. URL: https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03908
2. Cao, Z., Daly, M., Clémence, L., Geever, L. M., Major, I., Higginbotham, C. L., & Devine, D. M. (2016). Chemical

surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods. Applied Surface Science. 378, 320–329. URL: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.205
3. Arkles, B. C., Kim, Y., & Pan, Y. B. (2010). The Role Of Polarity In The Structure Of Silanes Employed In Surface Modification. Brill Academic Publishers eBooks, 51–64. URL: https://doi.org/10.1163/ej.9789004165915.i-348.37

УДК 677.5

АНАЛІЗ СПОСОБІВ ВИРОБНИЦТВА ТОНЕРІВ

Аркадій Пєтухов, д. т. н., проф.,
Олег Шнирук,
Денис Маковський
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Досліджено різні способи виробництва тонерів. Зразки отримані методами суспензійної та емульсійної полімеризації та полімеризацією міні-емульсії. Було простежено морфологічні характеристики виготовлених тонерів. Досліджувані тонери, отримані за схемою суспензії, виявили майже сферичну форму з найменшим розміром частинок – 4,95 мкм порівняно з емульсійними та міні-емульсійними продуктами полімеризації із середнім розміром частинок 12,03 і 16,07 мкм відповідно.
Ключові слова: тонер, лазерний друк, суспензійна полімеризація, емульсійна полімеризація, міні-емульсійна полімеризація.

Abstract. Various methods of producing toners have been studied. The samples were obtained by the methods of suspension and emulsion polymerization and mini-emulsion polymerization. The morphological characteristics of the manufactured toners were traced. The studied toners obtained by the suspension scheme showed an almost spherical shape with the smallest particle size of 4.95 μm compared to emulsion and mini-emulsion polymerization products with an average particle size of 12.03 and 16.07 μm, respectively.

Key words: toner, laser printing, suspension polymerization, emulsion polymerization, mini-emulsion polymerization.

Тонер – це дрібнодисперсний полімерний порошок розміром від 6 до 12 мкм, здатний переносити зображення на підкладку за допомогою багатоетапного процесу, відомого як електрофотографічний друк. Тонери складаються зі зв'язуючого, як правило, сополімеру стиролу та акрилату або поліефірних смол; барвника і невеликої кількості добавки – агента для контролю заряду, що надає їм потенціал для друку. У процесі електрографічного друку індуковані електронні сигнали переносять приховане зображення на барабані фотокондуктора з подальшою передачею електрично або магнітно зарядженого тонера до визначеної області зображення барабана. Частинки тонера згодом друкуються на підкладці, фіксуються та сплавляються за певної температури та тиску.

В реакції полімеризації приймали участь:

– мономери – стирол (St) (Іран) і n-бутилакрилат (BA) (Німеччина);

– ініціатори – перекис бензоїлу (BPO) (Китай) і азобісізобутиронітрил (AIBN) (Німеччина), редокс, що складається з відновника формальдегідсульфоксилату натрію (SFS) і окислювача третинного бутилгідропероксиду (TBHP);

– поверхнево-активні речовини – додецилсульфату натрію (SDS), состабілізатора цетилового спирту (CA);

– зшиваючий агент – 1,6-гександиолдіакрилат (HDDA) (Німеччина);

– стабілізатор – полівініловий спирт (PVA) (Китай);

– барвник сажа (CB) – Printex U (Німеччина).

Всі вищезазначені хімікати використовували в тому вигляді, в якому вони були отримані, за винятком St, який промивали 10 мас. % розчином NaOH для видалення інгібітора гідрохінону. Склад композицій для різних видів полімеризації наведено в табл. 1.

У разі суспензійної полімеризації реакцію проводили при 70 °C протягом 6 год при швидкості перемішування 400 об/хв під продувкою азотом. Вільнорадикальну сополімеризацію St з BA було ініційовано розкладанням органічно розчинного ініціатора AIBN. Пігментовані частинки полімеру осаджували центрифугуванням суміші за допомогою деіонізованої води з подальшим висушуванням у вакуумній печі протягом 12-ти годин [1].

Таблиця 1 – Склад композиції для полімеризації при виробництві тонера

Інгредієнт	Склад (Масові частини на 100 частин мономерів)		
	суспензія	емульсія	міні-емульсія
St	80	80	80
BA	20	20	20
Вода	600	600	600
SDS	—	1,2	1,2
PVA	5	5	5
BPO	1	—	1
AIBN	2	—	—
HDDA	6	6	6
CA	—	—	2
Відновник	—	1	1
CB	4	4	4

Емульсійну полімеризацію проводили за тих же умов, що і суспензійну, за винятком того, що введення редокс-ініціатора SFS дозволило знизити температуру реакції до 40 °C. Окислювально-відновна полімеризація без розчинників забезпечує м'які умови реакції, та високу конверсію. Отриманий тонер фільтрували, промивали деіонізованою водою та зберігали після висихання [2].

Загалом сополімеризація міні-емульсії є кращою в порівнянні з емульсійною завдяки кращому масообміну. Міні-емульсійна полімеризація проходила подібно до емульсійної, але при 55 °C. Крім того, у цьому випадку до реакційного середовища додавали стабілізатор CA для досягнення балансу конверсії та округлості частинок під час полімеризації [2].

Отримані тонери з різних схем полімеризації центрифугували та диспергували у воді з подальшою обробкою ультразвуком протягом приблизно двох хвилин для руйнування агрегатів. Дисперсії готували для вимірювання розміру частинок і розподілу частинок за розміром на аналізаторі розміру частинок (PSA, Malvern Mastersizer 2000, Англія) з можливістю виявлення в діапазоні 0,02–2000 мкм.

Морфологію полімеризованих частинок тонера спостерігали за допомогою скануючого електронного мікроскопа, а фактор форми тонерів визначали за допомогою програмного забезпечення image-J (табл. 2). Перед створенням зображень порошки тонера покривалися золотом, щоб зробити їх провідними. Перетворення мономеру визначали гравіметричним методом.

Таблиця 2 – Морфологічні властивості тонерів, отриманих різними методами

Метод полімеризації	d(50) мкм	Інтервал	Однорідність	Фактор форми
Суспензія	4,95	2,05	0,93	1,03
Емульсія	12,03	1,84	1,84	1,80
Міні-емульсія	16,07	0,77	0,53	1,23

Термічну поведінку тонера проводили на диференційному скануючому калориметрі. Вимірювання проводили в діапазоні температур 0…150 °С зі швидкістю нагріву 10 °С/хв в атмосфері азоту.

Щоб оцінити якість тонера для друку на основі ефекту розміру частинок, можна застосувати закон Грюнлаха. Відповідно, середній розмір частинок тонера обернено пропорційний щільності нанесеної точки. Для досягнення ідеального відтворення зображення з вищою роздільною здатністю потрібен малий розмір частинок.

Як правило, частинки, що мають діаметри в діапазоні від 10 мкм до 5 мм, отримують шляхом суспензійної полімеризації, що все ще не підходить для високоякісного цифрового друку. На щастя, введення в систему неорганічних порошків, таких як СВ, зменшує розмір крапель за рахунок інтенсифікації змішування. Контроль розміру крапель на ранній стадії суспензійної полімеризації певною мірою визначає кінцевий розмір синтезованого тонера. Як видно з табл. 2, суспензійна полімеризація є успішною у виробництві тонерів, що мають відповідний середній розмір для високоякісного друку [2].

На відміну від суспензії, емульсійна та міні-емульсійна полімеризація призвела до дуже дрібних частинок субмікронного діаметру

(див. табл. 2). Це вимагає збільшення діаметра частинок до сприятливого розміру, придатного для практичного застосування. Крім того, додавання окисно-відновного прекурсора SFS-TBHP створює високоактивні радикали, які сприяють утворенню частинок, які мають прийнятний діаметр для друку – 8–12 мкм (див. табл. 2). Хоча емульсійні або міні-емульсійні методи полімеризації були б більш цікавими з точки зору потреби в енергії, розмір частинок слід додатково контролювати для якісного друку.

Продуктивність тонерних друкарських і копіювальних машин буде залежати від морфології тонера. Сферичні частинки тонера підвищують якість зображень, водночас знижуючи ефективність очищення через зниження тертя між очисним лезом і барабаном фотокондуктора. Вони також зменшують Ван-дер-Ваальсову адгезію між тонером і основою.

На рис. 1 показано SEM мікрофотографії полімеризованих тонерів, отриманих за допомогою різних способів полімеризації. Сферичні частинки одержуються при суспензійній полімеризації (рис. 1, *a*). що можна пояснити механізмом зародження крапель.

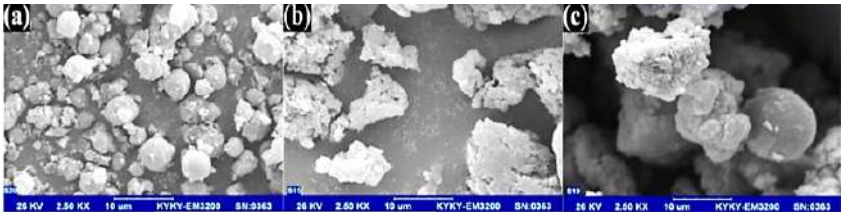


Рисунок 1 – Мікрофотографії SEM частинок тонера, отриманих методами полімеризації в суспензії (*a*), емульсії (*b*) і міні-емульсії (*c*)

Використання окисно-відновного ініціатора дещо порушило форму тонера в емульсійній та міні-емульсійній полімеризації (див. рис. 1, *b* і 1, *c*) [3].

ВИСНОВКИ

Встановлено залежність морфологічних характеристик виготовлених тонерів від способу полімеризації. Так тонери,

одержані суспензійною полімеризацією виявили майже сферичну форму (коефіцієнт форми=1,03) з найменшим розміром частинок (4,95 мкм) порівняно з емульсійними та міні-емульсійними продуктами полімеризації із середнім розміром частинок 12,03 і 16,07 мкм відповідно. Однак розподіл частинок за розміром для продуктів емульсійної та мініемульсійної полімеризації становив 1,84 і 0,77 відповідно, що було значно нижчим, ніж значення 2,05 для тонерів, отриманих методом суспензійної.

Список літератури

1. Andami, F. Ataeefard, M., Najafi, F. and Saeb, M. R. (2015). "Fabrication of black printing toner through in situ polymerisation: An effective way to increase conversion", Prog. Colour Colourants Coat. Vol. 8, no. 2. P. 115–21.
2. Arshady, R. (1992). "Suspension, emulsion, and dispersion polymerisation: A methodological survey", Colloid & Polymer Science. Vol. 27, no. 8. P. 717–32.
3. Ataeefard, M. (2013). "Production of carbon black acrylic composite as an electrophotographic toner using emulsion aggregation method: Investigation the effect of agitation rate", Composites: Part B. Vol. 64, no. 2. P. 78–83.

УДК 678.742.046:691.175.5.8

ПІДВИЩЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НАДВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ

Тетяна Кравець,
Любов Мельник, к. т. н., доц.
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. В даній роботі було досліджено вплив поліетиленгліколю (PEG) та поліетилену високої щільності (HDPE) на механічні властивості поліетилену надвисокої молекулярної маси (UHMWPE).

Додавання HDPE покращує механічні властивості (міцність на розрив, міцність на вигин, ударна в'язкість, модуль пружності при вигині) у співвідношенні UHMWPE/HDPE – 60/40. Хоча при додаванні PEG покращується технологічність UHMWPE, але погіршуються механічні властивості суміші.

Ключові слова: поліетилен високої щільності (HDPE), поліетилен надвисокої молекулярної маси (UHMWPE), ударна в'язкість, міцність на вигин, модуль пружності, механічні властивості.

Abstract. This study investigated the effect of polyethylene glycol (PEG) and high-density polyethylene (HDPE) on the mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE). The addition of HDPE improves the mechanical properties (tensile strength, flexural strength, impact strength, flexural modulus) in the UHMWPE/HDPE ratio of 60/40. Although the addition of PEG improves the processability of UHMWPE, the mechanical properties of the compound deteriorate.

Key words: high-density polyethylene (HDPE), ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), impact strength, flexural strength, elastic modulus, mechanical properties.

Поліетилен над високомолекулярної маси (UHMWPE) – є підгрупою термопластичного поліетилену. Він має надзвичайно довгі ланцюги, які дозволяють більш ефективно переносити навантаження на полімерний скелет шляхом посилення міжмолекулярної взаємодії. Це призводить до дуже міцного матеріалу з найвищою ударною міцністю серед будь-яких термопластів.

Поліетилен високої щільності (HDPE) це полімер високої густини, отриманий реакцією полімеризації етилену при низькому тиску. В стандартних умовах це твердий, жорсткий, відносно прозора речовина.

Поліетиленгліколь (PEG) – загальна назва поліконденсованих полімерів етиленгліколю або полімеризованих полімерів окису етилену і води, це нейтральний, водорозчинний полімер. Залежно від середньої молекулярної маси полімеру – в'язка рідина, желеподібна або тверда речовина.

В роботі [1] для збільшення ударної міцності полімеру використовують суміш поліетилену високої щільності (HDPE) із поліетиленом надвисокої молекулярної маси (UHMWPE)

та поліетиленгліколем (PEG), що в подальшому демонструють збільшення міцності та ударної в'язкості, порівняно з чистим полімером.

Гранули HDPE подрібнюють в порошок перед змішуванням з UHMWPE і PEG для отримання однорідного складу з подальшим гранулюванням розплаву з використанням одношнекового екструдера зі швидкістю обертання шнека 80 об/хв. Вміст компонентів суміші у відповідності до табл. 1.

Таблиця 1 – Склад сумішей UHMWPE/HDPE/PEG

Позначення зразків	UHMWPE (мас. %)	HDPE (мас. %)	PEG (phr)
U10H90G	10	90	2
U20H80G	20	80	2
U30H70G	30	70	2
U40H60G	40	60	2
U50H50G	50	50	2
U60H40G	60	40	2

Температура по зонам матеріального циліндру екструдера відповідно 195, 220, 220 і 240 °С. Застосовано холодний спосіб грануляції.

Зразки для досліджень розміром 12,7×3,0×150,0 мм (ширина × товщина × довжина) вирізали з відпресованого листа. Технологічні параметри формування листа: температура пресування 210 °С, час пресування 25 хв (15 хв нагріву та 10 хв охолодження під тиском), тиск 14 МПа.

Дослідження проводили у відповідності до стандартних методів випробування ASTM D256-10 (Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics). Випробування на удар за Ізодом проводили на IMPats 15 (ATS FAAR Італія). Зразки для випробувань відповідали типу II ASTM D 256. Насічку на глибину 2,6±0,02 мм виконували за допомогою нарізного інструменту.

Механічні властивості сумішей UHMWPE/HDPE/PEG показані на рис. 1. Міцність на розрив, міцність на вигин і модуль пружності при згині сумішей UHMWPE/HDPE/PEG спочатку зростає, але потім поступово зменшується зі збільшенням частки

HDPE, і максимальне значення досягається, коли співвідношення UHMWPE/HDPE буде становити 60/40. Міцність на розтяг, міцність на вигин і модуль пружності при вигині збільшуються на 13,8 %, 25,7 % та 32,5 % [2]. Це пов'язано з тим, що UHMWPE має високов'язкопружину безперервну фазу, коли дисперсна фаза HDPE є низькою, і в результаті цього молекулярні ланцюги HDPE проникають у молекулярні ланцюги UHMWPE. Цей зв'язок призводить до ефективного протистояння деформації, то ж міцнісні характеристики покращуються із додаванням HDPE.

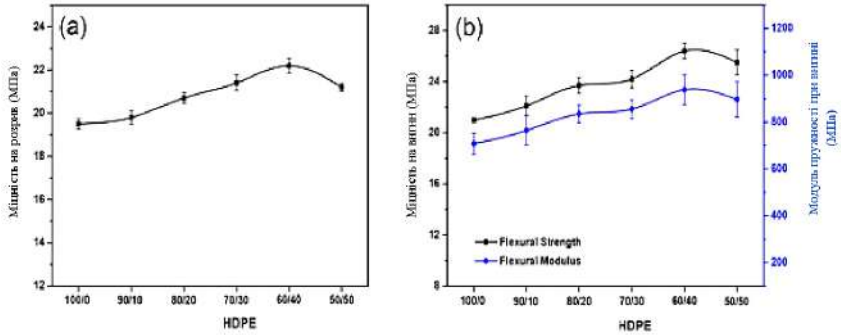


Рисунок 1 – Вплив частки HDPE на механічні властивості сумішей UHMWPE/HDPE/PEG: *a* – властивості на розтяг; *b* – властивості при згині

Ударна в'язкість сумішей UHMWPE/HDPE та UHMWPE/HDPE/PEG продемонстровано на рис. 2 [1]. Як видно, ударна в'язкість UHMWPE/HDPE має вищі та кращі показники це пов'язано з тим, що переплетення ланцюгів дозволяє поглинати більше енергії через переорієнтацію ланцюгів та їх ковзання.

Правильний склад суміші UHMWPE/HDPE (табл. 1) має вагоме значення. Ударна міцність сумішей UHMWPE/HDPE зберігається до 60 мас. % HDPE, та при збільшенні вмісту HDPE спостерігається раптове падіння. Більш ефективне поглинання енергії удару було виявлено для композиції при вмісті UHMWPE 40, 50 і 60 мас. %. У цих композиціях не спостерігалося

розривів дослідних зразків. Це можна пояснити повним сплавленням та хорошою адгезію між поверхнею розділу UHMWPE з HDPE [1]. Але якщо взяти вміст HDPE 70 мас. % і вище, то це призведе до погіршення адгезійної взаємодії між частинками UHMWPE та матрицею HDPE, як наслідок відбудеться деформації пластику. Тому для збереження механічних властивостей вміст HDPE в складі суміші не повинен перевищувати 60 мас. %.

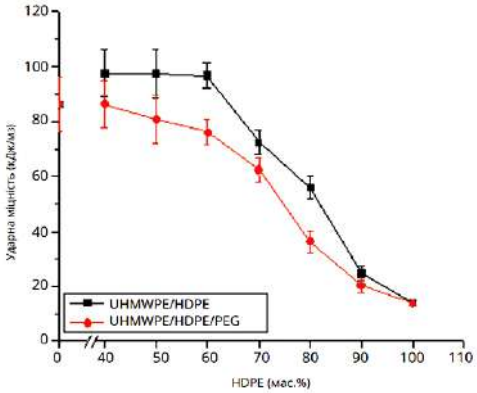


Рисунок 2 – Ударна в'язкість UHMWPE/HDPE та UHMWPE/HDPE/PEG

ВИСНОВКИ

У даній роботі досліджено механічні властивості суміші поліетилену надвисокої молекулярної маси (UHMWPE) із поліетиленом високої щільності (HDPE). Зазначимо, при додаванні PEG у суміш, значно погіршуються механічні властивості UHMWPE, хоча поліетиленгліколь може покращувати технологічність полімеру. Тому додавання HDPE покращує такі показники: міцність на розрив, міцність на вигин, ударна в'язкість, модуль пружності при згині. Оптимальним співвідношенням UHMWPE/HDPE є 60/40.

Список літератури

1. Mazatusziha, Ahmad, Mat, Uzir Wahit, Khairul, Zaman, Mohammad Jawaid. "Thermal and mechanical properties of ultrahigh molecular

weight polyethylene/ high-density polyethylene/ polyethylene glycol bends. Article in Journal of Polymer Engineering. October 2013. URL: https://www.researchgate.net/publication/258223781_Thermal_and_mechanical_properties_of_ultrahigh_molecular_weight_polyethylenehigh-density_polyethylenepolyethylene_glycol_blends
2. Rheological and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene / high density polyethylene/polyethylene glycol blends. Article in Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. January 2019. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S254250481830006X?via%3Dihub

UDC 666.9.022.2,691.54

THIN FILM POLYMER COMPOSITES INCORPORATING RED MUD PARTICLES AS AGENTS FOR FORMING TEXTURED SURFACES WITH WATER REPELLENT PROPERTIES

Oleksiy Myronyuk, PhD, As. Prof.,
Denys Baklan, PhD student,
Li Che, PhD student
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Abstract. This study explores a potential approach to derive the foundation for water-resistant coatings from red mud. The process involves annealing to remove the water-soluble components of the waste. The research demonstrates that the utilization of stearic acid as a water-repellent agent yields the highest contact angle of 143°. The findings indicate that red mud could be a viable source for producing hierarchical systems capable of achieving hydrophobicity, in addition to the conventional particulate fillers.

Key words: red mud, hydrophobicity, contact angle, water-repellent coatings, organo-mineral composite.

Nature has a number of water-repellent surfaces that use the stable Cassie state due to their unique structure and chemical composition [1].

The study of lotus leaf surfaces has led to the development of the field of research on hydrophobic surfaces, which has resulted in the creation of theoretical criteria for the most effective water-repellent structures based on geometry [2]. However, the technology of water-repellent coatings is still in the developmental stage and is limited by issues such as scaling difficulties, high costs, and low stability under atmospheric conditions [3]. One potential solution to this problem is the use of waste particles, such as red mud, as components of dispersed particles. However, red mud has high chemical activity and water-soluble components, which can be overcome through inactivation with acid gases, the hydrothermal method, or high-temperature annealing. The aim of the study is to confirm the possibility of producing thin-layer water-repellent coatings based on these particles, which could open up a new way to valorize this approach and contribute to the stability of the Cassie state when using hierarchical structures based on agglomerates of dispersed particles [4].

The study confirms the effectiveness of all water repellents used in achieving contact angle values above 90° for initially hydrophilic sludge particles. When modified with stearic acid, the sludge achieves the highest contact angle values of up to 136°, attributed to the larger amount of this water repellent compared to silane ones. However, Dynasylan OCTEO is also effective in hydrophobization, and a clear difference in efficiency is observed between annealed and unannealed sludge. To form textured surfaces, different compositions were tested by varying the content of the film-forming agent binding the particles on the surface. It is worth noting that the intrinsic contact angle of the styrene-acrylic polymer used is 85°, which is quite close to the hydrophobic state.

The squeegee method used to produce coatings based on red mud and polymer results in a surface with heterogeneous wetting properties. Three types of compositions with the polymer can be identified based on their wetting properties. Type A contains the minimum amount of polymer and high porosity, resulting in the development of the surface structure. Type B has more polymer and fills voids between particles, but the surface remains rough and matte. Type C contains enough polymer to cover the red mud particles completely.

Without polymer, unannealed red mud particles have a water contact angle of 53°, while annealed red mud particles have a contact angle of 55°. With the addition of a polymer, the contact angle drastically increases to 131°.

When a binder is used, there is a gradient transition from completely unwetted red mud particles to completely wetted particles. The "A" condition denotes only the lower red mud particles being wetted by the polymer, resulting in water contact angles of 133° and 138° for unannealed and annealed red mud, respectively. The "C" condition denotes complete polymer wetness of the red mud particles, resulting in water contact angles of 86° and 101° for unannealed and annealed red mud, respectively. The contact angles following the order of C>D>E. It is worth noting that even untreated red mud in the composition shows a high water contact angle, indicating the film-forming properties of the styrene-acrylic polymer and its ability to produce a stable coating that provides good protection against water. Among the water repellents used, stearic acid was found to be the most effective in achieving a contact angle of 143° in state A.

CONCLUSIONS

This article explores a potential method for repurposing red mud to derive the foundation of water-resistant coatings. The water-soluble segment of the waste is removed through annealing at 950°C. The study demonstrates that the utilization of stearic acid as a water-repelling agent in binder-depleted thin-film composites leads to the highest contact angle of 143°. Consequently, red mud can be deemed as a viable basis for producing hierarchical systems capable of achieving hydrophobicity, in addition to conventional dispersed fillers.

References

1. Larmour, I., Bell, S., Saunders, G. (2007). Remarkably simple fabrication of superhydrophobic surfaces using electroless galvanic deposition. Angewandte Chemie International Edition. 46 (10), 1710–1712. DOI: 10.1002/anie.200604596
2. Milles, S., Soldera, M., Voisiat, B., Lasagni, A. F. (2019). Fabrication of superhydrophobic and ice-repellent surfaces on pure aluminium

using single and multiscaled periodic textures. Scientific Reports. 9 (1). DOI: 10.1038/s41598-019-49615-x
3. Erbil, H. Y. (2020). Practical applications of superhydrophobic materials and coatings: Problems and Perspectives. Langmuir. 36 (10), 2493–2509. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b03908
4. Melnyk, L., Myronyuk, O., Ratushniy, V., Baklan, D. (2020). The feasibility of using Red Mud in coatings based on glyptal resins. French-Ukrainian Journal of Chemistry. 8 (1), 88–94. DOI: 10.17721/fujcv8i1p88-94

УДК 677.027.625

АНАЛІЗ ФАКТОРІВ ПІДВИЩЕННЯ ВОГНЕСТІЙКОСТІ ТКАНИХ МАТЕРІАЛІВ

Любов Мельник, к. т. н., доц.,
Ірина Сорокіна
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Досліджено вплив антипірену PVP (PR)-P-DCDA різних концентрацій на вогнестійкість бавовни. Зразки отримані методом просочення. Доведено, що обробка PVP (PR)-P-DCDA сильно впливає на стійкість до застосування полум'я. Результати TGA показали, що температура розкладання оброблених тканин була знижена шляхом обробки, а PVP (PR)-P-DCDA здатний захистити бавовну від термічної деградації та сприяти утворенню стабільного обвуглення. Встановлено, що додавання антипірену до бавовни зменшує займистість через дегідратацію PVP (PR)-P-DCDA до обвуглення, уповільнює довжину обвуглення, а також втрату маси зразків.

Ключові слова: бавовна, антипірен, вогнестійкість, полівініловий спирт, обвуглення.

Abstract. The effect of flame retardant PVP (PR)-P-DCDA of different concentrations on the fire resistance of cotton was studied. The samples were obtained by impregnation. The treatment of PVP (PR)-P-DCDA has been shown to greatly affect the flame resistance. The TGA results showed that the decomposition temperature of the treated fabrics was lowered by the treatment, and PVP (PR)-P-DCDA was able to protect the cotton from

thermal degradation and promote the formation of stable char. The addition of flame retardant to cotton was found to reduce the flammability due to the dehydration of PVP (PR)-P-DCDA to char, slow the length of char, as well as the weight loss of the samples.

Key words: cotton, flame retardant, fire resistance, polyvinyl alcohol, charring.

Метою дослідження була розробка антипірену для бавовни, екологічно чистого та легкого в застосуванні з ефектом P-N синергізму.

Одним із методів надання вогнестійкості виробам є введення до їх складу антипіренів, або обробка ними виробів. В цій роботі інтерес був зосереджений саме на обробці бавовняної тканини антипіренами, оскільки саме цей метод є економічним і практичним вибором серед інших.

В роботі [1] запропоновано з цією метою використання нового полімерного антипірену із фосфорно-азотним синергізмом (PVP (PR)-P-DCDA) синтезовано на основі полівінілового спирту (PVA), гідрофільної поліефірної смоли, фосфорної кислоти та диціандіаміду (DCDA). У синтезі полівініловий спирт (PVA) був обраний завдяки високій реакційній здатності та здатності до карбонізації, а також низькій вартості. Він також є хорошим засобом для обвуглювання і має сумісність з целюлозою. Диціандіамід (DCDA) використовувався завдяки тому, що він є хорошим пороутворювачем у інтумесцентній системі антипіренів. Завдяки здатності до зшивання PR (поліефірна смола з гідроксильними групами), була використана для підвищення довговічності шляхом зшивання між антипіреном і бавовною [2].

Покроковий процес синтезу вказаного антипірену детально представлений [1], блок-схема його зображена на рис. 1.

Готували водні розчини отриманого антипірену PVP (PR)-P-DCDA (75 %) з різними концентраціями, такими як 300 г/л, 350 г/л, 400 г/л і 450 г/л.

Для приготування дослідних зразків 100 % бавовняну тканину нарізали на смужки довжиною 200 мм та шириною 50 мм (у повздовжньому напрямку орієнтації волокон), та проводили їх просочення водними розчинами антипіренів вказаних концентрацій трьома зануреннями при кімнатній температурі з відносною

вологістю повітря 85 %. Потім зразки сушили при 100 °С протягом 3 хв та отверджували при 180 °С протягом 3 хв. Перед тестуванням всі зразки витримувались при 20±2 °С і відносній вологості 65±2 % протягом 24 год.

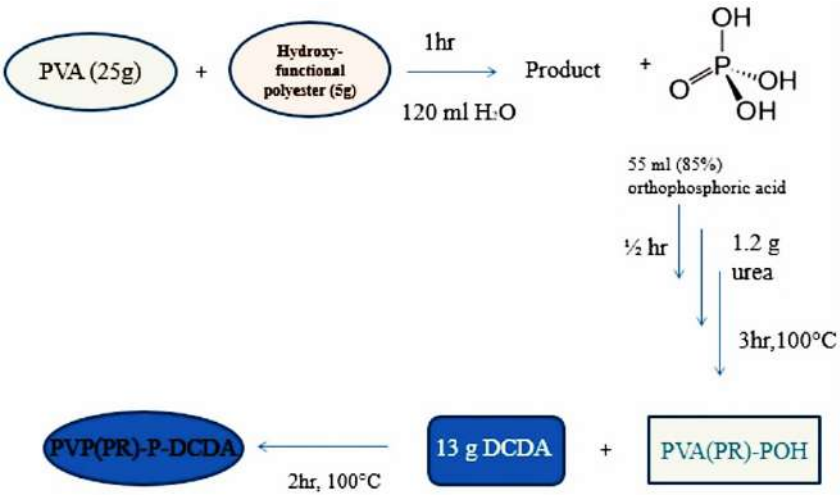


Рисунок 1 – Блок-схема синтезу PVP (PR)-P-DCDA

Отримані зразки досліджували на вертикальне горіння (відповідно до ISO 6940:2006 Процедура А (поверхневе займання)). У випробуванні використовувався максимальний час застосування полум'я 20 с, після чого вимірювали пошкоджену довжину (рис. 2) зразків. Після видалення джерела полум'я ні горіння, ні тління зразків не спостерігалося.

Тест на граничний кисневий індекс (LOI) проводили відповідно до стандарту BS 4589-2. Він є одним із найпопулярніших наукових методів оцінки вогнестійкості. Текстильні матеріали, зі значення LOI до 21 % – швидко горять, коли LOI в межах від 21 до 25 % – горять повільно, LOI вище 26, матеріал має певні вогнезахисні властивості [3].

У табл. 1 наведено результати випробувань на займистість дослідних зразків. Показник LOI для необробленої бавовняної тканини складає 17,6 %.

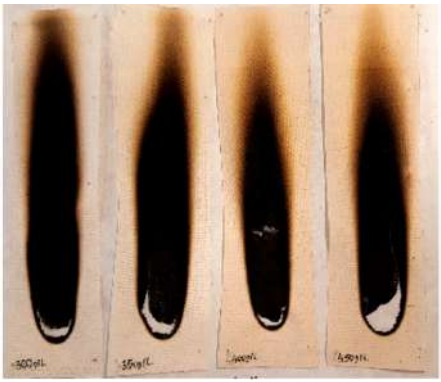


Рисунок 2 – Вимірювання пошкодженої довжини у вертикальному випробуванні на горючість

Таблиця 1 – Результати займистості оброблених бавовняних тканин

Тип тканини	Концентрація розчину антипірену (г/л)	Тест на граничний кисневий індекс, LOI, %	Довжина пошкодження L (мм)	Втрата маси, W, %
100 % бавовна	450	27,1	133	13,72
	400	27,2	141	13,54
	350	25,8	156	26,96
	300	25	162	17,85

Як видно з табл. 1, пошкоджена довжина та втрата ваги обробленої тканини обернено пов'язані з концентраціями антипірену. Вищі концентрації антипірену призводять до меншої довжини обвуглювання та меншої втрати маси в оброблених бавовняних тканинах.

Обробка PVP (PR)-P-DCDA здатна значно збільшити значення LOI для бавовни (від 17,6 до 27,2), вогнестійкість зростає ~15 %.

Було проведено порівняльний ІЧ-спектроскопічний аналіз (Spekord-75). Спектри необроблених та оброблених PVP (PR)-P-DCDA (400 г/л) тканин з бавовни наведено на рис. 3.

У спектрі необробленої бавовняної тканини можна знайти основні піки поглинання вібрації бавовни (целюлози).

Валентні коливання гідроксильних груп целюлози становили 3333 $см^{-1}$, а CH_2 – 2896 $см^{-1}$. Характерні піки коливань CH становили 1424 і 1315 $см^{-1}$. Валентні коливання C–O були приблизно 1027 і 1052 $см^{-1}$. Характерні піки поглинання P і N у PVP (PR)-P-DCDA можна легко ідентифікувати на обробленій бавовняній тканині. Наприклад, P спостерігався при приблизно 831, 905 та 1232 $см^{-1}$, а – NH_2 спостерігався приблизно при 1659 та 3333 $см^{-1}$ на оброблених тканинах. Ці смуги вказують на присутність хімікату, що містить P-N, на бавовняних тканинах.

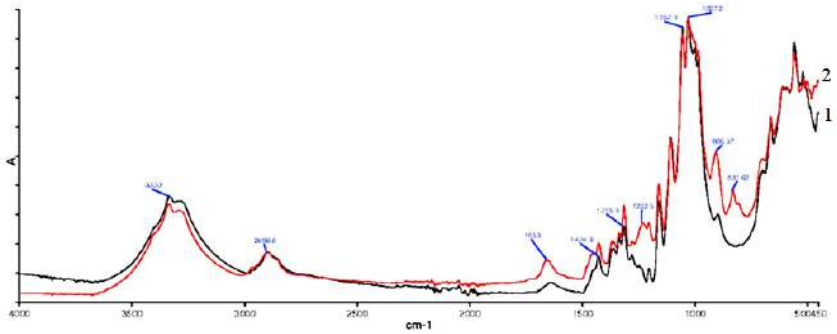


Рисунок 3 – Спектр необробленої (1) і PVP (PR)-P-DCDA обробленої (2) бавовняної тканини

Термогравіметричний аналіз є найпоширенішим методом оцінки термічної стабільності різних полімерів. Відомо, що антипірени, що містять фосфор, утворюють зшиту мережу всередині целюлози, яка може перешкоджати вивільненню летких горючих фрагментів і посилювати утворення обвуглення. Вони можуть зменшити займистість целюлози, головним чином шляхом дегідратації, фосфорилювання та механізмів розкладання фосфатних ефірів. Загалом очікується, що вогнезахисні речовини розкладаються до або близько до температури розкладання субстрату, щоб перешкоджати процесу горіння. Рис. 4 ілюструє криві термогравіметричного аналізу для необробленої та обробленої 100 % бавовняної тканини з PVP (PR)-P-DCDA (400 г/л). Зібрані дані підсумовані в табл. 2.

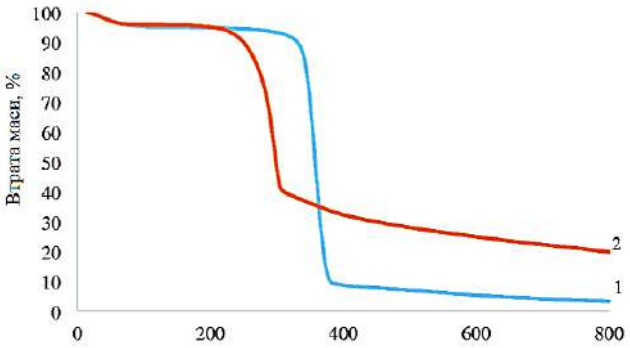


Рисунок 4 – Термогравіметричні криві необробленої (1) і обробленої (2) бавовни

Таблиця 2 – Дані необроблених і оброблених тканин

Зразок	T_1 °C	T_2 °C	Залишок при 800 °C (%)
Бавовна	342	373	3,2
Бавовна – 400 г/л	273	310	19,7

Бавовна зазвичай піролізується в азоті двома альтернативними шляхами, які включають розкладання глікозильних одиниць до аліфатичного вугілля при нижчих температурах і деполімеризацію таких одиниць до летких продуктів, що містять левоглюкозан, при вищій температурі. Наявність вогнезахисних обробок відповідає за сильне зниження температури розкладання целюлози, як виявлено початковим значенням розкладання (T1) 342…273 °C для обробленого зразка. Термогравіметричний аналіз обробленої бавовни в атмосфері азоту показав приблизно 20 % маси залишкового вугілля при 800 °C, що вказує на високу термічну стабільність. Ця тенденція в основному зумовлена взаємодією целюлози та PVP (PR)-P-DCDA під час спалювання, що запобігає подальшій деградації тканин. Ці результати свідчать про те, що додавання антипірену до бавовни могло зменшити займистість через дегідратацію PVP (PR)-P-DCDA до обвуглення.

Список літератури

1. Розробка вогнезахисної хімікати для обробки бавовни, поліестеру та сумішей CO/PET. URL: https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1528083718772303#fig81528083718772303
2. Gao, M. et al. Flame retardance of wood treated with guanidine compounds characterized by thermal degradation behavior. J Analyt Appl Pyrol 2005. 73: 151–156.
3. Horrocks, A. R., Tunc, M., Price, D. The burning behaviour of textiles and its assessment by oxygen-index methods: A critical appreciation of recent developments. Manchester, UK: Textile Institute, 1989.

УДК 677.027.625

ПІДВИЩЕННЯ УДАРНОЇ В'ЯЗКОСТІ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НАДВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ ДЛЯ БРОНЕЖИЛЕТІВ

Денис Савченко, к. т. н.,
Валентин Владіміров
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Досліджено підвищення ударної в'язкості бронежилетів на основі надвисокомолекулярного поліетилену за допомогою створення градієнту кристалічності (КГ). Зразки отримані методом градієнтного нагрівання. Доведено, що обробка зразку градієнтним нагріванням сильно впливає на ударну в'язкість. Результати вимірів за допомогою випробувань на удар Шарпі показали, що утворення КГ сильно впливає на показники ударної в'язкості. Встановлено, що при градієнтному нагріванні нижчої частини зразка, результуюча ударна в'язкість на ~20 % краще, чим верхньої частини.

Ключові слова: бронежилет, ударна в'язкість, надвисокомолекулярний поліетилен, градієнтне нагрівання.

Abstract. An increase in the impact strength of bulletproof vests based on ultra-high molecular weight polyethylene by creating a crystalline-gradient (CG) was investigated. The samples were obtained by the method of gradient heating. It has been proven that the treatment of the sample

by gradient heating strongly affects the impact strength. The results of measurements using Charpy impact tests showed that the formation of a CG strongly affects the impact strength. It was established that with gradient heating of the lower part of the sample, the resulting impact strength is ~20 % better than that of the upper part.

Key words: bulletproof vest, impact strength, ultra-high molecular weight polyethylene, gradient heating.

Метою роботи було дослідження зміни ударної в'язкості пластин з надвисокомолекулярного поліетилену (НВМПЕ) для бронежилетів методом градієнтного нагрівання пластин. Градієнтний нагрів – це нагрів з різним значенням температури по протилежним поверхням зразка [1].

В роботі [2] запропоновано створити зразки для досліджень зміни ударної в'язкості пластин НВМПЕ за рахунок температурного градієнту. Зразки мали вигляд прямокутників з розмірами 80×80×10 мм (ширина × довжина × висота), а для їх створення використовувалася алюмінієва форма.

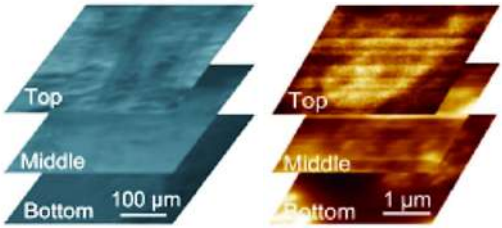
Алюмінієву форму заповнювали полімером та поміщали в гідравлічний прес. Температура нагріву нижньої і верхньої плити пресу становили 390 та 220 °С відповідно, таким чином створювався температурний градієнт по висоті зразка. Час витримки у пресі 20 хв при тиску 15 МПа [2].

Охолодження виробу відбувалось у формі при кімнатній температурі. Зразок мав напівпрозорий білий вигляд із видимою межею між верхніми та нижніми частинами зразка (рис. 1) [2].

Рисунок 1 – Фотографія дослідного зразку

У зразку верхні поверхневі шари НВМПЕ-КГ мали білу, непрозору пористу структуру, а нижні – напівпрозору та гомогенну.

Це підтвердили результати сканувальної електронної (СЕМ) та атомно-силової мікроскопії (АСМ) (рис. 2). Крім того, верхні шари НВМПЕ-КГ демонструють кільцеподібні картини електронної дифракції вибраної області, тоді як нижні шари демонструють чіткі точкові дифракційні картини (рис. 3), що є доказом структурного переходу від низького ступеня кристалічності до високого в досліджених зразках НВМПЕ-КГ [1].



а *б*

Рисунок 2 – Дослідження структури НВМПЕ-КГ по висоті зразків по даним СЕМ (*а*) та АСМ (*б*)

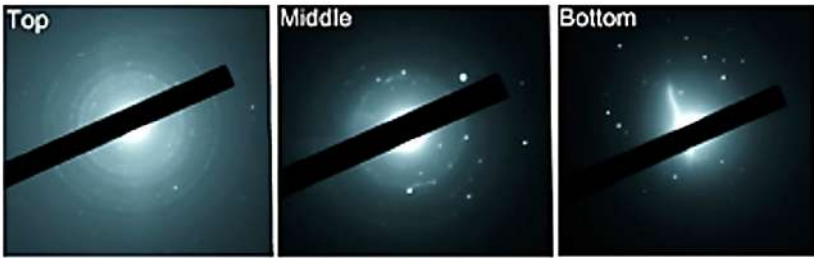


Рисунок 3 – Дифракційні картини НВМПЕ-КГ по висоті зразків

НВМПЕ-КГ демонструє більшу ударостійкість, коли удар приходиться на їх нижню сторону. Краща ударна в'язкість більш кристалічної нижньої сторони, виникає через велику кількість енергії, яка потрібна для деформації кристалічного шару, а верхня сторона служить опорою, яка може перешкоджати поширенню тріщин, розсіюючи енергію від напрямку удару до інших напрямків. Незалежно від сторони удару, НВМПЕ-КГ забезпечує

покращену ударостійкість порівняно з еталонними зразками з вуглецевої сталі AISI 1090 та НВМПЕ (табл. 1) [1].

Таблиця 1 – Середня енергія руйнування та ударна в'язкість представлених матеріалів

Матеріал	Енергія руйнування, Н·м	Ударна в'язкість, Па
НВМПЕ-КГ (нижня частина)	5,69	1249,7
НВМПЕ-КГ (верхня частина)	4,95	1039
AISI 1090 вуглецева сталь	3,19	764,6
НВМПЕ порівняльний зразок	0,12	110,6

Таким чином, НВМПЕ-КГ демонструє покращену здатність поглинати енергію та стійкість до ударів, що робить їх затребуваними для бронюючих матеріалів та виробів [2].

Список літератури

1. Crystalline-gradient polycarbonates prepared from enantioselective terpolymerization of meso-epoxides with CO_2 / Y. Liu et al. Nat Commun. 2014. Vol. 5. P. 5687. URL: https://doi.org/10.1038/ncomms6687 (date of access: 12.08.2014).
2. Janeschitz-Kriegl, H. Crystallization Modalities in Polymer Melt Processing : монографія. 2nd ed. Springer Cham, 2018. 229 p.

УДК 678.462.15

СТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ НЕТКАНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Богдан Савченко, д. т. н., проф.,
Олександр Слєпцов, к. т. н.,
Євгеній Булгаков, аспірант
Київський національний університет технологій та дизайну

Анотація. Робота присвячена аналізу стану питання створення нетканих полімерних матеріалів на основі полімерних композитів.

Ключові слова: неткані полімерні матеріали**,** наповнювач, поліпропілен, карбонат кальцію, розгалужена поверхня.

Abstract. The work is devoted to the analysis of the state of the art of creating nonwoven polymeric materials based on polymer composites.

Key words: nonwoven polymeric materials, filler, polypropylene, calcium carbonate, branched surface.

Неткані полімерні матеріали – окремий клас текстильних матеріалів, що широко застосовуються в легкій промисловості, медицині, сільському господарстві, побуті. Неткані матеріали мають ряд переваги над тканинами, оскільки, технологічний процес їх отримання може здійснюватися в один технологічний прохід і є економічно більш вигідним. Сировиною для отримання нетканих матеріалів є велика кількість синтетичних полімерів – поліпропілен, поліефіри, нейлон, термопластичні поліуретани, тощо [1]. Одним з методів отримання нетканих полімерних матеріалів є аеродинамічне формування з розплаву полімеру [2].

Неткані полімерні матеріали завдяки своїй структурі ефективно застосовуються для фільтрування повітря та рідинних систем. Так з поліпропілену отримують катриджі для фільтрів для води, одноразові медичні маски, гігієнічні вироби. Широка сфера застосування нетканих матеріалів зумовлює загострення питання

утилізації виробів, що вичерпали своє цільове застосування [3–4]. Зокрема, з цією проблемою гостро зіштовхнулось суспільство в наслідок епідемії коронавірусу та активного використання одноразових медичних масок. Через свою низьку поверхневу густину використані неткані матеріали легко розносяться вітром при потраплянні на полігони, потрапляють у водойми.

Аналіз літературних даних та практичні навики у розробці технологій переробки полімерних матеріалів дозволяє застосувати кілька прийомів для вирішення даної проблеми. У першому випадку, можна замінити поліпропіленову сировину на біополімери, наприклад полілактид. Полілактид – це біополіефір, що отримують з продуктів переробки кукурудзи. Полімер володіє волокноутворюючими властивостями і здатен після використання розкладатись на нешкідливі компоненти протягом 2 місяців у спеціальних умовах компостування.

Такий спосіб, на перший погляд здається ідеальним шляхом до вирішення питання утилізації виробів з нетканих матеріалів. Проте, з іншого боку, полілактид сьогодні ще коштує значно дорожче, ніж поліпропілен. Крім того, з точки зору принципів циклічної економіки, повторне перероблення використаних виробів є економічно вигіднішим і доцільнішим процесом, ніж компостування, що передбачає одноразове використання продукту.

Другий варіант передбачає отримання нетканих полімерних матеріалів з поліпропілену та полілактиду, попередньо наповнених мінеральним наповнювачем – карбонатом кальцію. В цьому випадку, можна отримати неткані матеріали на основі полімерних композитів, які відрізняються більш розгалуженою поверхнею матеріалу, що особливо актуально при виробництві фільтрувальних матеріалів. Також, застосування полімерних композитів забезпечує зниження вартості полімерної складової у випадку застосування полілактиду. Неткані матеріали отримані з полімерних композитів володіють вищою поверхневою густиною, що знижує їх здатність до рознесення вітром при потраплянні у навколишнє середовище.

Проведені пошукові експерименти в даному напрямку показали, що полімерні композити є новим напрямку в розвитку

технологій нетканих матеріалів. Так, застосування вуглецевих наповнювачів дозволяє отримувати неткані полімерні матеріали з регульованими електропровідними властивостями. Можливість комбінування наповнювачів різної функціональності відкриває нові сфери застосування створених нетканих матеріалів та отримання матеріалів з програмованими властивостями.

ВИСНОВКИ

У роботі запропоновано можливість створення нетканих матеріалів на основі полімерних композитів. Обґрунтовано основні переваги даного способу та можливі застосування.

Список літератури

1. Russell, Stephen J. Handbook of nonwovens. Woodhead Publishing, 2022. 627 p.
2. Kansal, Harsh. “Experimental investigation of properties of polypropylene and non-woven spunbond fabric”. IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering 3.5 (2016): 8–14.
3. Karthik, T., and Rathinamoorthy R., eds. Nonwovens: process, structure, properties and applications. CRC Press, 2017.
4. Sayed, Usha, and Sneha Parte. “Recycling of non woven waste”. Int. J. Adv. Sci. Eng 1.4 (2015): 67–71.

УДК 621.365:667.6

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ЕПОКСИКОМПОЗИТИ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

Василь Солдатенков,
Любов Мельник, к. т. н., доц.
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. В даній роботі розроблено методи одержання зразків на основі епоксидного зв’язуючого та вуглецевих нанотрубок; визначено оптимальні технологічні режими їх виготовлення. Досліджено

електричний опір розроблених композитів в залежності від концентрації вуглецевих нанотрубок.

Ключові слова: полімерний композиційний матеріал, епоксидна смола, вуглецеві нанотрубки, електричний опір, матриця.

Abstract. This work develops methods for obtaining samples based on epoxy binder and carbon nanotubes; optimal technological regimes for their manufacture have been determined. The electrical resistance of the developed composites has been studied depending on the concentration of carbon nanotubes.

Key words: polymeric composite material, epoxy resin, carbon nanotubes, electrical resistance, matrix.

Полімерні композиції (ПК) через ряд своїх цінних властивостей та можливість варіювання складу знаходять все більш широке застосування.

Вибір полімерної матриці та використання наповнювачів у складі ПК дає змогу забезпечити необхідні, наперед задані властивості композиту.

Одним з наповнювачів, що покращує механічні властивості (збільшує міцність полімеру, гальмуючи поширення тріщин) та надає електричної та теплової провідності є вуглецеві нанотрубки (ВНТ) [1].

Вуглецеві нанотрубки – циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів, що складаються з однієї або декількох згорнутих в трубку гексагональних графітових площин (графенів) і закінчуються зазвичай напівсферичною голівкою (рис. 1) [2]. Вуглецеві нанотрубки – це штучно отримана структура, що являє собою сукупність атомів у вигляді трубок з порожниною всередині довжиною до 100 нм і діаметром 1–2 нм. Трубчата форма має три контактні поверхні: зовнішню, внутрішню поверхні та кінці трубок [3].

Нанотрубки бувають різної форми: одношарові та багатошарові, прямі та спіральні, з відкритими та закритими кінцями [3].

Одношарові нанотрубки становлять пласт вуглецевих атомів, звернутих у трубку – внутрішній діаметр 0,2–2 нм. Багатошарові нанотрубки побудовані з декількох графітових циліндрів

з простором між шарами приблизно у 3,4 А° – внутрішній діаметр 2–100 нм.

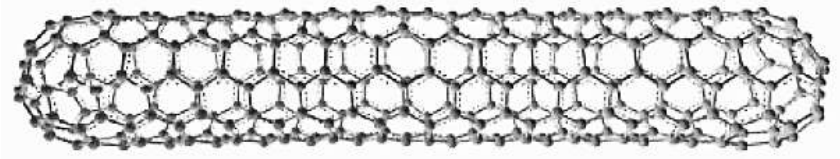


Рисунок 1 – Схематичне зображення зовнішнього вигляду нанотрубки

ВНТ мають низьку густину (одношарові – 1,4 г/см³ і багатошарові вуглецеві нанотрубки – 1,8 г/см^3). За питомою, віднесеної до густини, міцністю вуглецеві нанотрубки далеко перевершують всі інші матеріали [4].

Фізико-хімічні властивості ВНТ обумовлені високою міцністю вуглець-вуглецевих зв'язків, сітчастою гексагональною будовою і відсутністю дефектів, а також тим, що довжина нанотрубок в десятки разів перевищує діаметр.

Електричні властивості нанотрубок пов'язані з тим, що атоми вуглецю мають потрійну координацію, а тому нанотрубки – це ароматичні системи, у яких три із чотирьох валентних електронів беруть участь в утворенні сигма(σ)-зв'язків, а четвертий утворює пі(π)-зв'язок. Саме π-електрони завдяки слабким зв'язкам переносять заряд. Це пояснює електричні властивості нанотрубок.

Завдяки великому відношенню довжини трубок до їх діаметра, нанотрубки мають перколяційні властивості. Перколяція – протікання і фільтрація рідини в пористих матеріалах, а також протікання струму в неоднорідних матеріалах. Введення навіть невеликої кількості провідникових трубок в діелектричні матеріали значно покращує їхні властивості (додавання в резину або пластик 0,1–0,2 % призводить до покращання електропровідності такого композиційного матеріалу в 1000 разів.

В якості обєктів дослідження в даній роботі розглядались ПКМ на основі епоксидної смоли ЕД 20 з пластифікатором

дибутилфталат (ДБФ) та отверджувачем поліетиленполіаміном (ПЕПА) в якості наповнювача використовували ВНТ фізико-хімічні показники наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Фізико-хімічні показники вуглецевих нанотрубок

Показники	**Значення**
Насипна густина, г/дм³	20–40
Питома поверхня, м²/г	200–400
Зовнішній діаметр, нм	10–40
Питомий електричний опір стисненого порошку неочищених нанотрубок, Ом·см	0,05–0,15

Для приготування композиції її компоненти змішували у співвідношенні 10:2,5:1 відповідно ЕД-20:ДБФ:ПЕПА та диспергували в ультразвуковій ванні ВК-9050 з частотою 50 Гц з додаванням ВНТ (певної концентрації) протягом 30 хв. Для одержання дослідних зразків, композиції наносили методом наливу на скляні підкладки.

Електрофізичні характеристики ПКМ оцінювалися за зміною електроопору при кімнатній температурі. Параметри дослідних зразків для дослідження електропровідності склали в середньому 5×5×0,25 см.

Результати дослідження електричного опору наведені в табл. 2, а залежності електричного опору від концентрації ВНТ представлені на рис. 2.

Таблиця 2 – Об'ємний електричний опір епоксидних композицій наповнених ВНТ

Вміст ВНТ, мас. %	**0**	**0,25**	**0,5**	**0,75**	**1**	**1,5**	**2**	**2,5**
Електричний опір, Ом·м	$5{,}37\times10^{14}$	$8{,}13\times10^{12}$	$4{,}36\times10^{9}$	$6{,}60\times10^{7}$	$1{,}51\times10^{4}$	$2{,}29\times10^{2}$	18,62	0,28

Залежності логарифму електричного опору зразків ПКМ від концентрації вуглецевих наповнювачів мають степеневий вигляд, тому для їх опису доцільно скористатися теорією перколяції.

Рисунок 2 – Залежність логарифму об'ємного електричного опору від концентрації ВНТ

Згідно з якою саме система епоксидна смола – вуглецевий наповнювач подібна до моделі тривимірної сітки з електропровідними вузлами з частинок наповнювача та блокованими вузлами із частинок полімеру. При невеликому вмісті вуглецевого наповнювача, його частинки розповсюджуються в епоксидній матриці довільним чином і не утворюють сітку, яка проводить електричний струм. Зі збільшенням вмісту вуглецевого наповнювача, його частинки починають взаємодіяти одна з одною, кластери з'єднуватися між собою утворюючи безперервний кластер, тобто сітку, яка пронизує об'єм композиту [5].

Поблизу порогу протікання спостерігається різке зменшення електроопору (так званий перколяційний перехід), при цьому окремі кластери вуглецевого наповнювача з'єднуються між собою і утворюється безперервний кластер, що і призводить до різкого зменшення електроопору, тобто властивості композиту змінюються від ізолятора до провідника.

Епоксидні композити наповнені ВНТ мають дуже низькі пороги протікання і перколяційний перехід спостерігається при вмісті ВНТ близько 1 мас. %.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено технологічний режим виготовлення композиційних матеріалів типу покриттів на основі системи ЕС – ВНТ.

2. Одержано зразки епоксидних композицій в широкому концентраційному інтервалі вуглецевих наповнювачів: 0–2,5 мас. % ВНТ.

3. Встановлено, що перколяційний поріг для системи ЕС – ВНТ складає ~1 мас. %.

Список літератури

1. Krueger, Anke. “Diamond nanoparticles: jewels for chemistry and physics”. Advanced Materials 20.12 (2008): 2445–2449.
2. Zhou, Otto et al. “Materials science of carbon nanotubes: fabrication, integration, and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes”. Accounts of chemical research 35.12 (2002): 1045–1053.
3. Popov, Valentin N. “Carbon nanotubes: properties and application”. Materials Science and Engineering: R: Reports 43.3 (2004): 61–102.
4. Мельник Л. І., Будя Д. О., Васильєва О. О. Струмопровідні композиції на основі вуглецевих наповнювачів і епоксидного зв’язуючого. VI Міжнародна науково-технічна web-конференція «Композиційні матеріали». Київ, 2012. С. 165–167.
5. Vovchenko, L., Matzui, L., Yakovenko, O., Oliynyk, V., Len, T., Naumenko, A., Kulikov, L. Microwave absorption in epoxy composites filled with MoS2 and carbon nanotubes. J. Appl. Phys. 2022, 131 (3), 035103.

УДК 678.617.64

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ КОМПОЗИТНІ ПОКРИТТЯ. ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ

Богдан Савченко, д. т. н., проф.,
Роман Свістільнік,
Тарас Федорів

Київський національний університет технологій та дизайну

Анотація. Робота присвячена дослідженню впливу умов створення та типу устаткування на електропровідність полімерних композитних покриттів.

Ключові слова: електропровідне композитне покриття, рідкий композитний матеріал, дисперсійна система, перколяційна теорія провідності, технологія диспергуванння.

Abstract. The work is devoted to the study of the influence of the conditions of creation and the type of equipment on the electrical conductivity of polymer composite coatings.

Key words: conductive composite coating, liquid composite material, dispersion system, percolation theory of conductivity, dispersion technology.

Електропровідні композиційні покриття – це полімерні композиційні матеріали, які можуть проводити електричний струм та застосовуються для створення електричних контактів або заземлення поверхонь. Вони можуть бути нанесені на різні субстрати, такі як метал, скло, пластик та інші матеріали.

Ці покриття зазвичай складаються з полімерної матриця, яка містить металеві частинки, такі як мідь, алюміній або срібло, які забезпечують електропровідність або вуглецеві наповнювачі, такі як сажа, графіт, нанотрубки, графен, вуглецеві волокна, чи їх комбінація [1–2]. Покриття можуть бути нанесені на субстрати різними способами, наприклад, методом напилення, фарбування або шпаклювання.

Електропровідні композитні покриття широко використовуються в електроніці, електротехніці, телекомунікаціях та інших галузях, де потрібний надійний електричний контакт або заземлення.

Електропровідні композитні покриття можуть бути як антистатичними, так і діелектричними, в залежності від їх здатності проводити електричний струм. Антистатичні покриття призначені для зниження накопичення статичної електрики на поверхні, що може призвести до виходу з ладу електронних пристроїв або, навіть, до спалаху у вибухонебезпечних зонах. Вони мають високу електропровідність та забезпечують швидкий статичний час загасання, що дозволяє уникнути накопичення статичного заряду. Діелектричні покриття, навпаки, мають високий рівень ізоляції і не проводять електричний струм. Вони використовуються для захисту поверхонь від корозії, абразивного зношування або інших пошкоджень та забезпечують електричну ізоляцію для електронних компонентів та пристроїв [3].

Однак деякі покриття можуть мати і антистатичні і діелектричні властивості, що дозволяє забезпечити захист від статичної електрики і одночасно надати ізоляційний захист.

Електропровідні композитні покриття з опором 100 Ом і нижче можуть використовуватися для створення нагрівальних елементів, так як вони мають досить високу електричну провідність для передачі потужності нагріву. Однак, ці матеріали можуть також використовуватися для створення екрануючих і відбиваючих поверхонь, так як, вони також мають досить високу провідність для цих цілей.

Електропровідні композитні матеріали з низьким опором можуть використовуватися для створення різних типів нагрівальних елементів, таких як плівкові нагрівачі, нитки, термоелектричні перетворювачі та інші. Ці нагрівальні елементи можуть застосовуватись у різних галузях промисловості – медицині, автомобільна промисловість, електроніка, тощо.

Крім того, електропровідні композитні матеріали можуть використовуватися для створення поверхонь з екрануючими властивостями. Ці матеріали дозволяють створювати захисну екрануючу оболонку, для електронних пристроїв, що допомагає захистити їх від електромагнітних перешкод. Також вони можуть використовуватися як електромагнітні екрани в різних галузях, таких

як, аерокосмічна або медицина, де потрібен захист від електромагнітних полів [4].

В електропровідних композиційних покриттях реалізовувана провідність описується перколяційною теорією і в значній мірі залежить від технологічних операцій створення даного покриття. Важливою стадією отримання електропровідного композитного покриття є процес диспергування наповнювача і розподілу його частинок в полімерній матриці при створенні рідкого композиційного матеріалу.

Було досліджено вплив процесу диспергування з використанням різного устаткування (1 – дисперсер Магніт ФСХ-2А; 2 – ступковий млин Fritsch Mortar Grinder Pulverisette; 3 – тривалковий млин Exakt-50; 4 – ультразвуковий диспергатор УЗДН-А1200Т) на питомий електричний опір електропровідного композитного покриття на основі полівінілбутиралю, що містило комбінований наповнювач – графіт марки С1 та сажу марки ХС72 в кількості 60 та 10 % мас. відповідно (табл. 1). Тривалість змішування варіювалась в широких межах до отримання мінімального значення питомого електричного опору для кожного виду диспергуючого устаткування. Нанесення рідкого композитного матеріалу на субстрат здійснювалось ракельним способом. Товщина отриманого електропровідного композитного покриття була 50 мкм.

Таблиця 1 – Питомий електричний опір досліджуваного електропровідного композитного покриття

Вид устаткування	**Тривалість диспергування**	**Питомий електричний опір**	
		поверхневий, Ом	**об'ємний, Ом·см**
1	15 хв	31,80	0,16
2	3,5 год	43,16	0,22
3	5 перетирів по 15 хв	136,67	0,73
4	10 хв (400 ват 70 °С)	49,40	0,25

Найнижче значення питомого електричного опору вдалось отримати при застосуванні дисперсера. Таким чином, дане устаткування доцільно застосовувати для подальших досліджень.

ВИСНОВКИ

1. У роботі проведено аналіз питання створення електропровідного композитного покриття на основі полімерною матриці та комбінованого вуглецевого наповнювача.

2. Досліджено вплив виду диспергуючого устаткування на зміну питомого електричного опору створеного електропровідного композитного покриття. Диспергування з використанням дисперсера забезпечує отримання найнижчого рівня питомого електричного опору для досліджуваної композиції.

Список літератури

1. Nistal, A., García, E., Pérez-Coll, D., Prieto, C., Belmonte, M., Osendi, M. I., & Miranzo, P. Low percolation threshold in highly conducting graphene nanoplatelets / glass composite coatings. Carbon. 2018. 139, 556–563.
2. Husby, H., Kongstein, O. E., Oedegaard, A., & Seland, F. Carbon-polymer composite coatings for PEM fuel cell bipolar plates. International journal of hydrogen energy. 2014. 39 (2), 951–957.
3. Kim, H., Lee, H., Lim, H. R., Cho, H. B., & Choa, Y. H. Electrically conductive and anti-corrosive coating on copper foil assisted by polymer-nanocomposites embedded with graphene. Applied Surface Science. 2019. 476, 123–127.
4. Свістільнік Р. Ф., Федорів Т. Р., Савченко Б. М., Осауленко С. І. Розробка технології електропровідних гібридних композиційних покриттів. Технології та інжиніринг. 2022. № 4 (9). С. 60–70.

UDC 667.6

EFFECT OF NANOSCALE ADDITIVES AND ULTRAVIOLET STABILIZERS ON THE DESTRUCTION OF THIN-LAYER COATINGS UNDER THE INFLUENCE OF UV RADIATION

Tomasz Maniecki[1], Ph. D., D. Sc.,
Anna Bilousova[2]

[1] Institute of General and Ecological Chemistry Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, Lodz, Poland
[2] National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

Abstract. The destruction of paint and varnish coatings in atmospheric conditions is a problematic niche of today, which makes it urgent to identify the negative impact of nanoparticles on the stability of water repellency and the need for further research on improving the stability of water repellency for systems intended for use in atmospheric conditions.
The author of the article investigates the effect of the introduction of nanoscale additives and ultraviolet stabilizers into thin-layer coatings on their destruction under the influence of ultraviolet radiation.

Key words: nanocomposite materials, thermoplastic polymers, UV radiation, degradation, hydrophobicity.

The study of the effect of the introduction of nanoscale additives and UV stabilizers into thin-layer coatings on their destruction under the influence of ultraviolet radiation is an urgent task in the context of finding effective ways to protect against ultraviolet radiation.

UV radiation causes the destruction of paint and varnish coatings, which can lead to a decrease in their efficiency and service life.

In turn, the addition of nanoparticles is based on a study to increase the resistance of coatings to atmospheric factors such as rain, snow, and various types of pollution. The results of the study may be useful for the development of new materials with improved UV protection properties that will be used in various industries, such as construction, transportation, electronics, and others.

Styrene-acrylic copolymer Pliolite AC-80 was used as a polymeric binder, chosen on the basis of its film formation properties, resistance to high temperatures and corrosion.

Tinuvin 5151 (BASF), which is a 2-(2-hydroxyphenyl)-benzotriazole, was used as a UV absorber in the light stabilizer of the basic hindered amine (HALS). Tinuvin 5151 is specially designed for use in coatings, plastics and adhesives. It effectively absorbs ultraviolet radiation in the 290–400 nm range, which is the same range of ultraviolet light that can cause photodegradation of many materials.

For the filler and UV blocking agent, dimethyldichlorosilane-treated pyrogenic silica, designated as Aerosil R972 (Evonik), was chosen. This is a type of silica, a highly pure, amorphous white powder with a specific surface area of about 110 m^2/g. Aerosil disperses well in a variety of solvents and resins, which makes it easy to incorporate into various formulations. Also, its transparency and rheological properties do not harm the appearance of the film.

The polymer coating was applied to polished 6,063 aluminum substrates measuring 30×30 mm and to KBr glass with a diameter of 40 mm and a thickness of 3 mm. The KBr glass was compressed from a ground powder using a press to produce 0.5 g tablets, which were then coated. The coating was applied by air spraying using a spray gun at a distance of 20 cm from the sample in three layers with a pause of 30 s to ensure uniform distribution of the film. The carrier used was o-xylene. After application, the samples were dried in an oven for 15–20 minutes. The thickness of the coating was calculated based on the measurement of the substrate plane, weight, and density of the applied coating.

The IR spectra were obtained using a Nicolet 4700 IR FT-IR spectrophotometer in the range of 4,000 – 400 cm^{-1} by the transmission method. The change in the spectrum of polymers is shown in Fig. 1.

During the exposure of the acrylic film-forming agent to ultraviolet light, a decrease in the intensity of the spectrum is observed, which may be due to a decrease in the amount of substance and a change in the spectral pattern. The formation of C=O-containing oxidation products occurs, which is reflected in the increase

in the intensity of the shoulder in the main peak of valence vibrations of the carboxyl group with exposure time. After 4 hours of exposure, there is a decrease in the intensity of the peaks in the IR spectrum corresponding to asymmetric and symmetric vibrations of the C–H bond, along with a decrease in the intensity of the peak corresponding to C=O. This indicates a general loss of material from the substrate. However, there is no appearance of absorption bands that would correspond to the formation of additional OH groups on the polymer surface, and the spectral pattern remains constant.

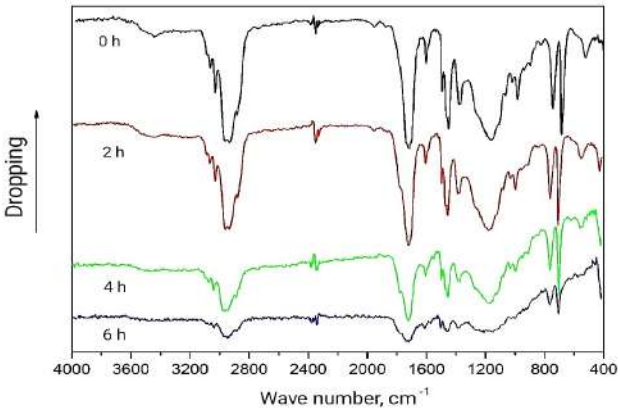


Figure 1 – Changes in the chemical composition of the film during UV irradiation

According to the results of the experiment, the value of the carbonyl index increases with exposure to ultraviolet radiation. In the presence of 30 wt. % of nanoparticles of dimethyldichlorosilane-treated aerosil, the oxidation processes are significantly accelerated, but increasing the content to 50 wt. % leads to a decrease in this effect. This can be explained by the interaction of two competing factors: first, the introduction of nanoparticles increases the surface roughness [1–2], which leads to an increase in the specific surface area exposed to ultraviolet radiation. This can contribute to more efficient oxygen access to the surface and an increase in the number of active oxidation

centers. Secondly, aerosil particles are only partially transparent to UV rays, which leads to a certain shielding of the polymer layers located behind the aerosil particles. Probably, in the range of nanoparticle content of 30–50 wt. %, these factors are balanced.

To assess the degree of polymer degradation, the carbonyl index (CI) was used, for which there are several methods for the isolation of indicative bands with different accuracy of results [3]. The CI was calculated by relating the absorbance of the carbonyl band at 1,780–1,750 cm^{-1} to the control band at 700 cm^{-1} based on the approaches described in [4–6]. The dependence of the carbonyl index on the UV exposure time is shown in Fig. 2.

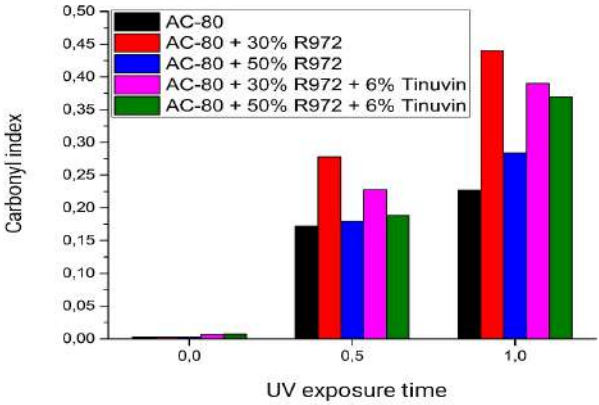


Figure 2 – Dependence of the carbonyl index of materials on the duration of UV irradiation

Adding a UV stabilizer to the system can lead to an increase in the carbonyl index, which can be explained by the formation of C=O groups in the stabilizer itself. This effect can also lead to an improvement in the UV resistance of the polymer material. But for a more complete understanding of this effect, it is necessary to study the interaction with other factors, such as the content of nanoparticles and their properties, as well as the content of other stabilizers and additional components.

During the experiment, the value of the static wetting angle with water was also determined using the sitting drop method. For each sample, at least five measurements were made at different points and the average value was calculated. The wetting angle measurements were performed using an optical microscope, a Delta Optical HCDE-50 digital camera, and the corresponding ScopeTek View software.

Table 1 shows the changes in wetting angles that occur due to the removal of a part of the polymer and its oxidation. Oxidation leads to the formation of C=O groups on the surface of the polymer, which increases its hydrophilicity and the wetting angle. The wetting angle is more sensitive to destructive processes than infrared spectroscopy and can identify changes in the polarity of the surface layer after 0.5 hours of irradiation.

Table 1 – Wettability of films during UV irradiation

Sample	Wetting angle with water, °			
	0 h	0.5 h	1 h	1.5 h
AC-80	88	85	40	35
AC-80+30 % R972	143	123	95	0
AC-80+50 % R972	148	144	98	0
AC-80+30 % R972+6 % Tinuvin	135	111	48	0
AC-80+50 % R972+6 % Tinuvin	137	136	89	0
AC-80+80 % R972	142	124	0	0

The hydrophobicity of the compositions depends on the properties of the polymer and the surface texture, in particular, on the formation of the Cassie wetting state. The composite with 50 wt. % aerosil is close to superhydrophobic, but after 30 minutes of irradiation, the wettability decreases. After one hour of irradiation, the system with 80 wt. % aerosil is completely wetted with water. The reason for such a rapid change in wettability is the reduced film thickness of the film former in this system. After an hour and a half, all surfaces are hydrophilized.

The addition of a UV stabilizer reduces the water-wetting angle for composites with different aerosil content, indicating a change in surface polarity. UV exposure leads to a decrease in the intensity of peaks

in the IR spectrum, in particular, peaks corresponding to the C–H and C=O bonds. After 4 hours of UV exposure, a general loss of material from the substrate is observed. The use of Tinuvin does not help to preserve the hydrophobicity of the coating after 30 minutes of coating.

CONCLUSIONS

In this work, the effect of the introduction of nanoscale additives and UV stabilizers on the destruction of thin-layer coatings under the influence of ultraviolet radiation was analyzed. The results of the study showed that the content of silica nanoparticles in the amount of 30 wt. % accelerates the oxidation of the base polymer, while the content of 30 to 50 wt. % slows down the loss of mass and thickness of the coating on the substrate by 2.5–3 times. The effect of nanoparticles on the physical and chemical properties of the coating and their influence on the photodegradation of thin-layer coatings was determined. The importance of this study lies in the identification of the negative effect of nanoparticles on the stability of water repellency and the need for further research on improving the stability of water repellency for systems intended for use in atmospheric conditions.

References

1. Ogbonnaya, M., Ajayi, O. O., Waheed, M. A., Oyedepo, S. O., Popoola, A. P. I., Popoola, A. P. I. Influence of nanoparticles deposition on surface roughness and heat transfer characteristics of nanofluids: review. 2019. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. URL: https://doi.org/10.1088/1755-1315/331/1/012018
2. Montazer, M., Harifi, T. Nanofinishes for self-cleaning textiles. *Elsevier sci.* 2018. P. 127–143. URL: https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101214-7.00009-1
3. Netzahual-Lopantzi, A., Sánchez-Ramírez, J. F., Jiménez-Pérez, J. L., Cornejo-Monroy, D., López-Gamboa, G., Correa-Pacheco, Z. N. Study of the thermal diffusivity of nanofluids containing SiO2 decorated with Au nanoparticles by thermal lens spectroscopy. *Appl. Phys.* 2019. No. 125 (9). URL: https://doi.org/10.1007/s00339-019-2891-3
4. Shanti, R., Hadi, A., Salim, Y. S., Chee, S. Y., Ramesh, K. P. Degradation of ultra-high molecular weight poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-acrylic acid) under ultra violet irradiation. RSC Adv. 2017. No. 7 (1). P. 112–120. URL: https://doi.org/10.1039/c6ra25313j
5. Benítez, A. R., Sánchez, J. J., Arnal, M. L., Müller, A. J., Rodríguez, O., Morales, G. Abiotic degradation of LDPE and LLDPE formulated with

a pro-oxidant additive. Polym. Degrad. Stab. 2013. No. 98 (2). P. 490–501. URL: https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.011

6. Focke, W. W., Mashele, R. P., Nhlapo, N. S. Stabilization of low-density polyethylene films containing metal stearates as photodegradants. J. Vinyl Addit. Technol. 2011. No. 17 (1). P. 21–27. URL: https://doi.org/10.1002/vnl.20248

УДК 677.074:687.17

ПІДВИЩЕННЯ УДАРНОЇ В'ЯЗКОСТІ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Р-АРАМІДУ ДЛЯ БРОНЕЖИЛЕТІВ

Вікторія Кузьмінська,
Аркадій Пєтухов, д. т. н., проф.
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. У роботі було представлено підвищення ударної міцності кевларових волокон, що засовуються в якості балістичного захисту, шляхом їх просочування рідиною для згущення зсуву (STF) з різним вмістом нанокремнезему. Випробування зразків на швидкісний удар та реологічні тести показали, що при вмісті нанокремнезему 35 % мас. частин від (STF) – ударна міцність волокон р-араміду (кевлару) досягає найефективніших значень.

Ключові слова: пара-арамід, балістичний захист, кевларові волокна, ударна міцність, бронежилети, рідина для згущення зсуву, випробування на швидкісний удар, механічні властивості, реологічні тести.

Abstract. This study presents the enhancement of the toughness of fiber-reinforced material composed of woven Kevlar fabric impregnated with a colloidal shear thickening fluid (STF) under rheological tests and high-velocity impact loading. The best results of fabric Kevlar impregnated with the STF were performed at 35 wt% nano-silica loading.

Key words: para-aramid, ballistic performance, Kevlar fibers, toughness, body armor, shear thickening fluid (STF), high-velocity impact, mechanical properties, rheological tests.

Звичайні бронежилети зазвичай складаються з численних шарів тканини, виготовлених із спеціальних волокон, таких як р-арамід, поліетилен надвисокої молекулярної маси та полібензобізоксазол. Це робить бронежилет занадто громіздким у практичному застосуванні.

Пара-арамід (також відомий як кевлар) – це ароматичний поліамід, який складається з повністю витягнутих рідкокристалічних ланцюгів, утворених уздовж осі волокна, з високим ступенем кристалічності, що підвищує міцність волокна. Р-арамідні волокна можна виготовляти з відносним видовженням при розриві ~3,5 % [1].

Хімічна будова композиту зображена на рис. 1.

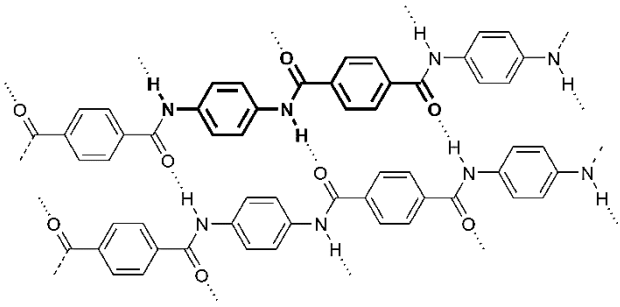


Рисунок 1 – Хімічна будова пара-араміду

Тому в роботі [2] для збільшення ударної міцності кевлару використовують загущувач (STF), що являє собою концентровану суспензію з виразними реологічними властивостями. Коли при навантажені на кевларові пластини напруга зсуву зростає до критичного значення – в'язкість STF підвищується на кілька порядків, шляхом переходу із рідкого стану в твердий. Що в результаті надає матеріалу, підвищеної ударної стійкості та кращих фізико-механічних властивостей. Крім того, поведінка STF при зсуві є оборотною.

STF готували шляхом диспергування 15, 25, 35 і 45 мас. % Аеросилу OX50 (середній розмір частинок 500 нм) у поліетиленгліколі (PEG) [3].

Технологічний процес виготовлення дослідних зразків складався з послідовного виконання наступних операцій: приготування розчину STF з використанням ультразвуку, просочення пластин кевлару розчином STF (різної концентрації) розведеним в етанолі, послідуюча сушка в печі при 70 °С протягом 20 хв для видалення етанолу.

Отримані зразки мали розміром 5×5 см, їх досліджували на швидкісний удар. Також проводили реологічні тести розчинів STF.

Реологічні властивості STF різної концентрації 15, 25, 35 і 45 мас. % були досліджені за допомогою реометру Anton Paar MCR501 з контролем напруги з діапазоном крутного моменту від 0,01 мкН·м до 300 мН·м з роздільною здатністю крутного моменту 0,1 нН·м і швидкістю зсуву від 0/01 до 2000 1/с. Реологічна поведінка дослідних STF представлена на рис. 2.

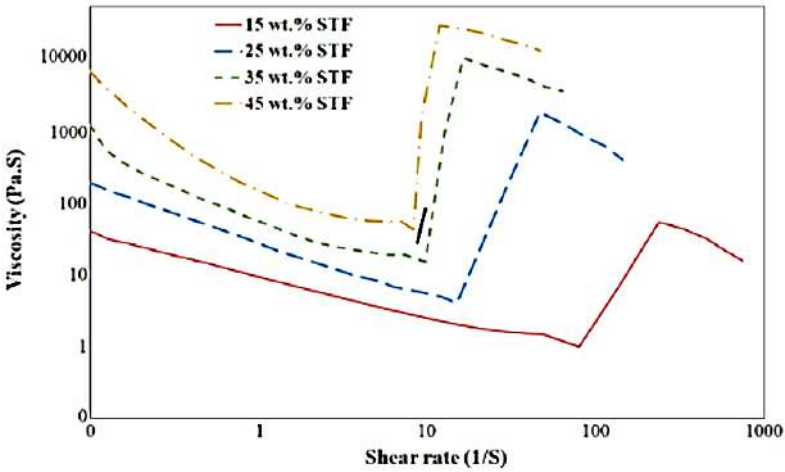


Рисунок 2 – Реологічна поведінка STF
при різному вмісті нанокремнезему

Для всіх зразків STF залежність в'язкості від швидкості зсуву є неньютонівською та повністю нелінійною.

Випробування на високошвидкісний удар проводилися з використанням газової гармати на дво- та чотиришаровому чистому кевларі.

Чистий кевлар та композит STF/кевлар із чотирма різними концентраціями нанокремнезему (15, 25, 35і 45 мас. %) досліджували в діапазоні швидкостей від 40 до 160 м/с. На кожному було проведено по три випробування на швидкість і середнє значення зі стандартним відхиленням.

На рис. 3 показані перфоровані зразки пластин, включаючи чисті та 15, 25, 35 і 45 мас. % композитів STF/кевлар після випробувань на швидкісний удар.

Як видно з малюнку, поперечний прогин форми демонструє однакову поведінку як для чистої тканини, так і для просочених STF. У зразках кевлару з додаванням STF витягування волокон майже не спостерігається, особливо при вищих концентраціях вмісту нанокремнезему, і зона пошкодження стає набагато меншою.

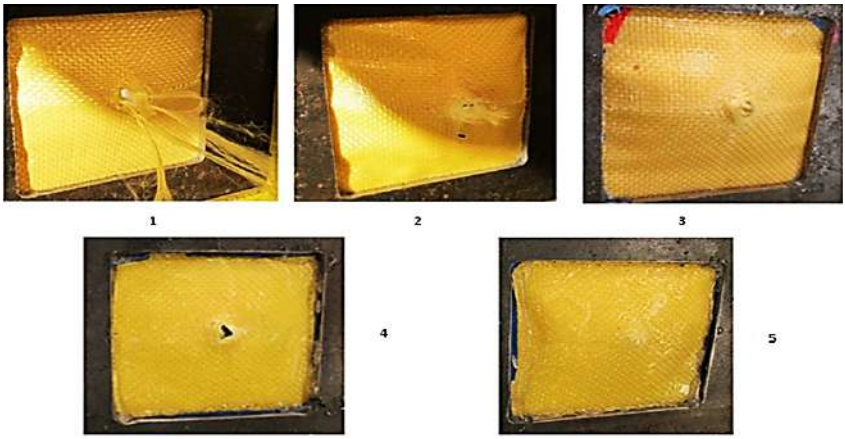


Рисунок 3 – Пластини кевлару після випробування на швидкісний удар. 1 – чисте волокно; та волокно просочене STF при вмісті нанокремнезему: 2 – 15 мас. %; 3 – 25 мас. %; 4 – 35 мас. %; 5 – 45 мас. %

ВИСНОВКИ

В ході дослідження встановили, що при збільшенні концентрації нанокрмнезему в складі STF ударна міцність просочених кевларових волокон – зростає. Куленепроникність 4 шарів кевларової тканини, обробленої STF, майже еквівалентна 14 шарам чистої кевларової тканини [4]. Тож використання просоченого кевлару, який є основою бронежилетів, можна зробити його більш легким, надійним та стійким.

Список літератури

1. Penetration Resistant Material: Patent No. US20130032025A1 Unite States; Wright A Vernon; F41H5/0485; Filed: 2011-09-21; Date of a patent: 2013-02-07.
2. Recent progress in developing ballistic and anti-impact materials: Nanotechnology and main approaches – Shuangyan Wu, Partha Sikdar, Gajanan S. Bhat. URL: https://doi.org/10.1016/j.dt.2022.06.007
3. Ballistic performance of Kevlar fabric impregnated with nanosilica / PEG shear thickening fluid – A. Khodadadi, Gh. Liaghat, S. Vahid, A. R. Sabet, H. Hadavinia. URL: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.121
4. Jiang W. Q. et al. Study of the particles' structure dependent rheological behavior for polymer nanospheres based shear thickening fluid – J Colloid Interface Sci (2014).

UDC 543

SPRAY-PRINTING OF COMPOSITE GAS DIFFUSION ELECTRODES WITH CONTROLLABLE POROSITY AND HYDROPHOBICITY BASED ON NANOPARTICLES AND POLYMERIC BINDER

Liyong Xi[1],
Puiki Leung[1], Prof.,
Yong Zuo[2], Ph. D. student

[1] Chongqing University, China
[2] Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Abstract. This research evaluates the effectiveness of various composite Gas Diffusion Electrode (GDE) architectures for carbon dioxide reduction. The study employs a flexible spray printing technique to create hydrophobic porous structures using a blend of carbon or metal nanopowders and a polymeric binder. The resulting porous layers serve as different electrode layers, including Gas Diffusion Layers (GDLs), Microporous Layers (MPLs), and catalyst supports, which can enhance the activity and hydrophobicity of GDEs. The study finds that the increased surface roughness (porous structures) and Polyvinylidene fluoride (PVDF) content in these porous layers improve their hydrophobicity/flooding tolerance. The study demonstrates that the selective production of ethylene can be sustained for over 10 hours at a high current density of –200 mA cm^{-2} when porous MPL and catalyst support layers are added. The use of hydrophobic porous structures as electrode layers can provide a cost-effective and scalable approach to enhance the hydrophobicity and activity of GDEs. Furthermore, the extended duration of electrolysis using these porous layers has the potential to create more efficient and sustainable electrocatalysts for carbon dioxide reduction.

Key words: gas diffusion electrode, polyvinylidene fluoride, electrocatalyst.

Gas diffusion electrodes, particularly carbon paper, have been extensively used in fuel cells and batteries [1]. However, they are not optimized explicitly for carbon dioxide reduction and exhibit limited operational stability, which is primarily attributed to the loss of hydrophobicity, binder degradation and pore blockage, especially at elevated pH values [2; 3]. These challenges impede the maintenance

of the three-phase boundary, which requires catalyst hydrophobicity with suitable electrode configurations/architectures. The presence of hydrophobic content within gas-diffusion and microporous layers is crucial for ensuring the coexistence of gas-liquid interfaces and serves as an effective barrier to liquid permeation, but it often leads to reduced porosity and inefficient carbon dioxide transport. For the electrochemical reduction reactions involving gases, a hydrophobic surface is still preferred even in the case of catalyst layers, although most existing works employ Nafion® which is hydrophilic to bind the catalyst particles together. Despite numerous efforts, selective production of ethylene over an extended duration remains a major challenge [2; 5].

In this work, a practical approach is proposed for fabricating composite gas diffusion electrodes (GDEs) using nanopowders and polymeric binders with an extended operation at high applied current densities (e.g. 200 $mA\,cm^{-2}$). Currently, only a limited number of studies have reported the development of GDEs using emerging printing technologies. Among the various manufacturing routes such as additive manufacturing and vapour deposition, spray-printing is considered to be a more efficient and applicable technique for self-assembling microporous structures with conductive/catalyst materials at various particle sizes ranging from nm to μm [6]. This method was inspired by the existing phase-separation/inversion methods [7] and has been used for the preparation of high-performance batteries. Additionally, previous works have reported that porous structures prepared through structured templates followed by sputtering [8] or by electrodeposition [9] were effective in facilitating carbon dioxide reduction.

We have demonstrated that hydrophobic and catalytic properties were tailored using a spray-printing process with different electrode compositions (particle size and polymeric binders (i.e. PVDF) and relevant configurations / structures. A layer-by-layer approach enabled flexible manufacturing of different electrode architectures without additional treatment or subsequent procedures. For the challenging ethylene electrosynthesis reaction (twelve-electron process) that produces valuable feedstock chemicals for polymer production, several

electrode compositions and configurations were evaluated. This study is one of the few to implement an applicable printing technique for producing bespoke, in-house gas diffusion electrodes (GDEs) for electrochemical carbon dioxide reduction [10]. The enhanced operational stability of the GDEs produced through this method is rarely reported within the literature [11].

The chemicals and reagents utilized in this study were obtained from Sigma Aldrich (UK or Germany). GDEs were spray-printed onto commercial PTFE film (E4, ElectricFuel Inc., Israel) or carbon paper (Freudenberg H23C2) substrates using an industrial nozzle and suspension solutions of two fugitive solvents (100 mL volume), which were delivered *via* a peristaltic pump at a flow rate of 2–3 mL min^{-1}. The spray-printing process was performed at elevated temperatures (180…220 °C). The suspension solutions for porous carbon layers contained 0.02 g Super P carbon, 0.12 g carbon black, and 0.02 g PVDF binder in mixtures of NMP:EtOH solvents (100 mL). The suspension solutions for porous copper layers consisted of approximately 1.2 g copper nanoparticles (25–1,000 nm) and 0.01–0.06 g PVDF in mixtures of NMP : IPA solvents, unless otherwise stated.

In comparison to sputtered or electrodeposited electrodes, spray-printed electrodes offer flexibility in adjusting particle size and binder compositions. Increasing particle size and binder compositions enhances the hydrophobicity of the cataylyst layers (CLs), whereas smaller nanoparticles improve the selectivity and activity of the carbon dioxide reduction processes. Various porous electrodes were spray-printed on different substrates, including carbon paper and polymer film. By spray-printing on a PTFE film (E4, ElectricFuel Inc., Israel), the porous carbon can serve directly as a gas-diffusion layer (GDL), eliminating the need for carbon paper and facilitating carbon dioxide transport to the electrochemical interfaces (**Architecture A**, Fig. 1). Alternatively, the porous carbon can serve as a conductive layer to cover the copper CL and provide electrical conductivity, as demonstrated in a recent architecture proposed by Dinh et al. [2]. (**Architecture B**, Fig. 1). When spray-printed on typical carbon paper (Freudenberg $H_{23}C_2$), the same porous carbon can act

as the microporous carbon layer (MPL), which acts as an effective barrier to liquid permeation and is widely used for water management in fuel cells (**Architecture C**, Fig. 1) [2].

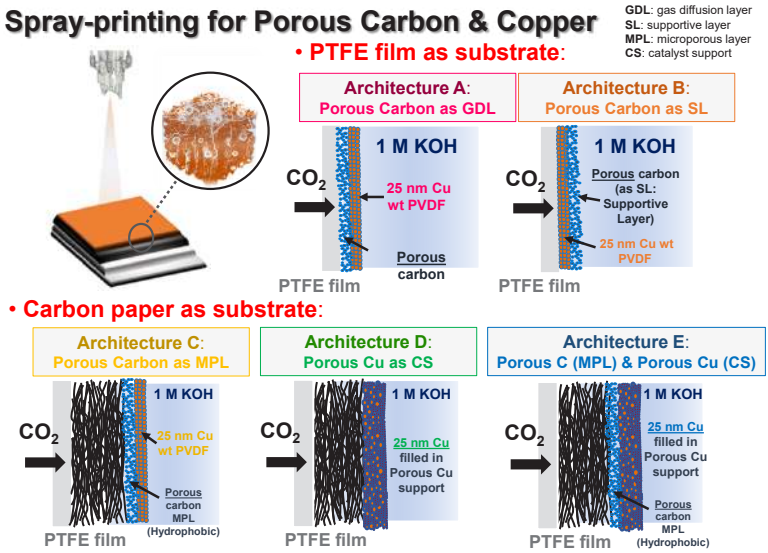


Figure 1 – Schematics of electrode configurations / architectures prepared by spray-printing using a PTFE film (Architectures A & B) or carbon paper (Architectures C, D & E) as starting substrates for the electrochemical reduction of CO2 to ethylene

In addition to porous carbon, porous copper with slightly larger particle size (500 nm) and PVDF loading (2.5 wt. %) can serve as a catalyst support, offering increased hydrophobicity (~130° contact angle) and a larger area for three-phase reactions. However, this combination showed a relatively poor faradaic efficiency for ethylene conversion (<10 % at –200 mA cm^{-2}). To achieve competitive catalytic performance (i.e., faradaic efficiency of ethylene: >30 %), highly active nanoparticles (25 nm) with low PVDF loading (1.25 wt. %) were subsequently introduced into these porous structures (**Architecture D**, Fig. 1). Further, the hydrophobicity was

enhanced by combining these porous electrode layers (porous carbon MPL and porous copper catalyst support) on carbon paper GDEs (**Architecture E**, Fig. 1).

The present study involved the fabrication of porous carbon and copper electrode layers through a phase separation/inversion method using a mixture of NMP and ethanol/propanol solvents with differing boiling points at an elevated temperature of 200 °C. The resulting porosities were influenced by the volumetric fractions of the two fugitive solvents (Fig. 2). The porous electrodes demonstrated

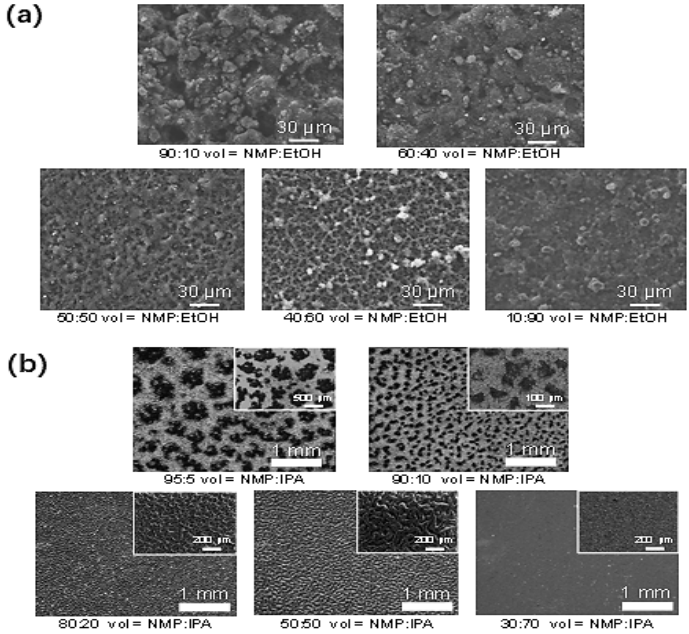


Figure 2 – Porous carbon and copper electrode layers were developed through a phase separation/inversion method, which involved using a mixture of two solvents, namely N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) and a blend of ethanol and isopropyl alcohol (EtOH:IPA), at a hot-plate temperature of 200 °C. The morphology of the porous (*a*) carbon and (*b*) copper electrode layers were obtained via spray-printing using suspensions consisting of mixed solvents at varying volumetric ratios

enhanced hydrophobicity (contact angles: >130°) compared to pure PVDF films (contact angle: 85–130°) due to their PVDF content and increased surface roughness. Porous carbon (10 wt. % PVDF) even exhibited super-hydrophobic properties, as evidenced by a contact angle exceeding 150°.

These porous carbon layers can serve as a replacement for conventional carbon fibers as GDL (**Architecture A**) or as a conductive layer (**Architecture B**) to improve operational stability while providing a reaction interface and electrical conduction. In contrast, the performance of spray-printed electrodes on carbon paper substrates **(Architectures C, D and E**) exhibited gradual drop in stability over time, despite their slightly higher faradaic efficiencies (approximately 29–34 % at –200 mA cm^{-2}) (Fig. 3). The inclusion of extra layers of microporous layer (MPL) (**Architecture C**) and catalyst support (**Architecture D**) further improved the duration of ethylene production, owing to increased hydrophobicity / flooding

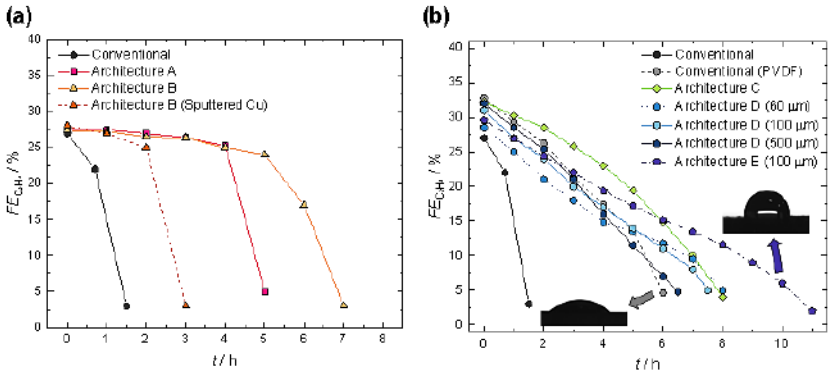


Figure 3 – The electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene was carried out using Gas Diffusion Electrodes (GDEs) with spray-printed electrode layers in various configurations, as illustrated in Figure 1. The GDEs were operated for prolon ged durations at a current density of –200 mA cm–2 in 1 M KOH using (*a*) PTFE film (E4, ElectricFuel Inc., Israel) and (*b*) carbon paper (Freudenberg H23C2) as additional substrates

tolerance across the GDEs. The combination of porous MPL (carbon) and the catalyst support (copper) (**Architecture E**) enabled selective ethylene production to continue for over 10 h at –200 mA cm^{-2} (Fig. 3).

CONCLUSIONS

This study presents an evaluation of various composite Gas Diffusion Electrode (GDE) architectures based on carbon or metal nanopowders and polymeric binder using a flexible spray printing technique. The research demonstrates that high activity and enhanced hydrophobicity of GDEs can be achieved through the use of hydrophobic porous structures. These structures can be easily spray-printed onto carbon paper or polymer film substrates using a mixture of two fugitive solvents. The resulting porous layers can serve as different electrode layers, including Gas Diffusion Layers (GDLs), Microporous Layers (MPLs), and catalyst supports, and are capable of extending the duration of electrolysis irrespective of the electrode configuration/ architecture. When porous MPL and catalyst support layers were added, the selective production of ethylene was sustained for over 10 hours at a high current density of –200 mA cm^{-2}. The enhanced hydrophobicity/flooding tolerance across these electrode layers was attributed to the increased surface roughness (porous structures) and Polyvinylidene fluoride (PVDF) content. The findings of this study have significant implications for the development of high-performance GDEs for carbon dioxide reduction. The use of hydrophobic porous structures as electrode layers offers a cost-effective and scalable approach for enhancing the hydrophobicity and activity of GDEs. Additionally, the extended duration of electrolysis achieved using these porous layers could lead to the development of more efficient and sustainable electrocatalysts for carbon dioxide reduction in the future.

References

1. SGL Carbon official website. URL: https://www.sglcarbon.com/pdf/SIGRACET-Whitepaper.pdf (accessed: November 2021). 2021.
2. Nwabara, U. O., Cofell, E. R., Verma, S., Negro, E., Kenis, P. J. A. Durable Cathodes and Electrolyzers for the Efficient Aqueous Electrochemical Reduction of CO_2. ChemSusChem 2020. 13 (5), 855–875. DOI: 10.1002/cssc.201902933

3. Dinh, C.-T., Burdyny, T., Kibria, M. G., Seifitokaldani, A., Gabardo, C. M., Arquer, F. P. G. d., Kiani, A., Edwards, J. P., Luna, P. D., Bushuyev, O. S., et al. CO_2 electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. Science 2018. 360, 783–787.
4. Chen, R., Su, H. Y., Liu, D., Huang, R., Meng, X., Cui, X., Tian, Z. Q., Zhang, D. H., Deng, D. Highly Selective Production of Ethylene by the Electroreduction of Carbon Monoxide. Angew Chem Int Ed Engl 2020. 59 (1), 154–160. DOI: 10.1002/anie.201910662
5. Malkhandi, S., Yeo, B. S. Electrochemical conversion of carbon dioxide to high value chemicals using gas-diffusion electrodes. Current Opinion in Chemical Engineering 2019. 26, 112–121. DOI: 10.1016/j.coche.2019.09.008
6. Bu, J., Leung, P., Huang, C., Lee, S. H., Grant, P. S. Co-spray printing of LiFePO4 and PEO-Li1.5Al0.5Ge1.5(PO4)3 hybrid electrodes for all-solid-state Li-ion battery applications. Journal of Materials Chemistry A 2019. 7 (32), 19094–19103. DOI: 10.1039/c9ta03824h
7. Zheng, J., He, A., Li, J., Xu, J., Han, C. C. Studies on the controlled morphology and wettability of polystyrene surfaces by electrospinning or electrospraying. Polymer 2006. 47 (20), 7095–7102. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.08.019
8. Yang, K. D., Ko, W. R., Lee, J. H., Kim, S. J., Lee, H., Lee, M. H., Nam, K. T. Morphology-Directed Selective Production of Ethylene or Ethane from CO2 on a Cu Mesopore Electrode. Angew Chem Int Ed Engl 2017. 56 (3), 796–800. DOI: 10.1002/anie.201610432
9. Sen, S., Liu, D., Palmore, G. T. R. Electrochemical Reduction of CO_2 at Copper Nanofoams. ACS Catalysis 2014. 4 (9), 3091–3095. DOI: 10.1021/cs500522g
10. Romero Cuellar, N. S., Wiesner-Fleischer, K., Fleischer, M., Rucki, A., Hinrichsen, O. Advantages of CO over CO_2 as reactant for electrochemical reduction to ethylene, ethanol and n-propanol on gas diffusion electrodes at high current densities. Electrochim. Acta 2019. 307, 164–175. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.142
11. Rabiee, H., Ge, L., Zhang, X., Hu, S., Li, M., Yuan, Z. Gas diffusion electrodes (GDEs) for electrochemical reduction of carbon dioxide, carbon monoxide, and dinitrogen to value-added products: a review. Energy & Environmental Science 2021. 14 (4), 1959–2008. DOI: 10.1039/d0ee03756g

UDC 661.728

COMPOSITE OF CELLULOSE-NANOFIBER-REINFORCED CELLULOSE ACETATE BUTYRATE: IMPROVEMENT OF MECHANICAL STRENGTH BY CROSS-LINKING OF HYDROXYL GROUPS

Romain Milotskyi, As. Prof., PhD,
Ryo Serizawa, PhD student,
Gyanendra Sharma, As. Prof., PhD,
Naoki Wada, As. Prof., PhD,
Kenji Takahashi, Prof., PhD
Kanazawa University, Japan

Abstract. Today, biocomposites produced from a bio-based filler and bio-based matrix are a great attraction, which can present desired functionalities at a reasonable cost. In this study, cellulose laminates were prepared by using CNF as a filler and cellulose acetate butyrate (CAB) as the polymer matrix. Cellulose composite material was manufactured by sandwiching CNF reinforcement filler between CAB matrices using the hot-press technique. The cross-linking agent polyisocyanurate D376N (STABiO™) was applied to improve the adhesion between the matrix and filler. The optimal manufacturing conditions (cross-linker amount, hot-press pressure, and time) were investigated. When 14.3 wt. % of the cross-linking agent to the total weight of CNF and CAB was added, the tensile strength and flexural strength were improved by 72.4% and 16.3%, respectively, compared with neat CAB. It was concluded that this increase in strength is a result of both: cross-linking between the CNF sheets as well as the cross-linking occurring at the CNF/CAB interface.

Key words: composite material, CAB, CNF, mechanical strength, cross-linking, urethane bond.

Results and discussion

First, the authors prepared a laminated material by combining an acetone treated CNF (A-CNF) sheet and a CAB matrix. To increase the strength of the final material, biomass-derived cross-linking agent polyisocyanurate (D376N) was added (Fig. 1).

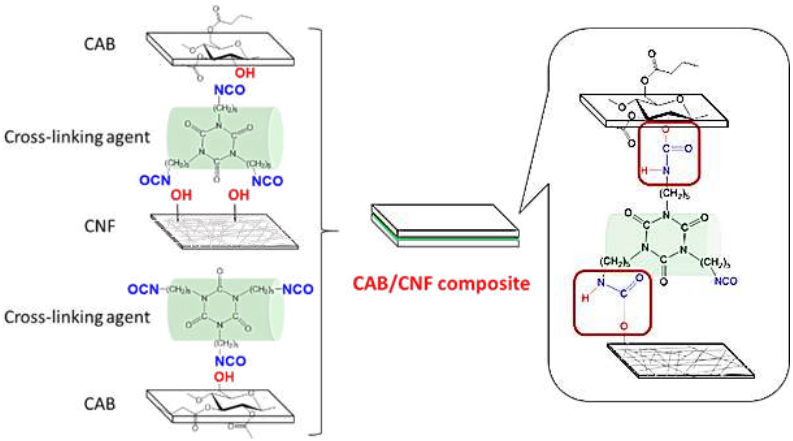


Figure 1 – CAB/A-CNF composite material development

The mechanical strength was measured to determine the appropriate cross-linking material amount and molding process conditions. The mechanical strength of the laminate was first investigated by varying the amount of crosslinking agent. Stress-strain curves obtained from tensile tests are shown in Fig. 2.

The tensile strength increased as the amount of cross-linker increased, and at 14.3 wt. % of D376N, the tensile strength was 43.1 MPa, which is 72.4% higher than for neat CAB. The tensile strength remained constant at approximately 43 MPa even when 14.3 wt. % or more of D376N was added. Cross-linking agent D376N contains three isocyanate groups. Although it can form a cyclic structure with hydroxyl groups on the same surface of CNF, remaining isocyanate groups can cross-link with other CNF surface hydroxyl groups and residual hydroxyl groups in CAB. The elastic modulus also showed a similar trend. From this experiment, it was found that 14.3 wt. % of cross-linking material is the most optimal amount for developing a high-strength laminate.

Next, the effect of varying the hot-press time was subsequently investigated: the amount of D376N was 14.3 wt. %, as determined in the previous experiment, and the hot-press pressure was 20 kN.

The obtained stress-strain curve is shown in Fig. 3. The tensile strength was slightly lower for the hot-press time of 5 min, but the values for 15 min and longer were close. The same trend was observed for the elastic modulus. From the above, the authors conclude that 15 min of hot-press time is sufficient. In the literature, the reaction time between cellulose and different isocyanates varies largely depending on the type of isocyanate and the reaction solvent system [1].

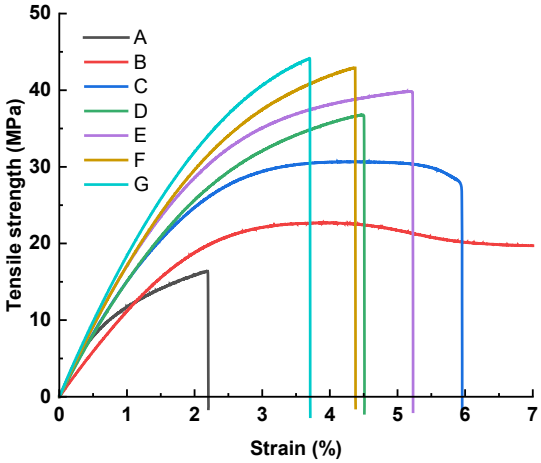


Figure 2 – Tensile strength-strain behavior of laminated CAB/CNF with different amounts of cross-linker D376N. Samples: (A) A-CNF; (B) CAB500-5; (C) CAB/A-CNF/D376N (0 wt. %); (D) CAB/A-CNF/D376N (3.9 wt. %); (E) CAB/A-CNF/D376N (7.7 wt. %); (F) CAB/A-CNF/D376N (14.3 wt. %); (G) CAB/A-CNF/D376N (24.5 wt. %)

We investigated whether the addition of a cross-linking agent causes cross-linking between CNFs. FTIR spectra were measured to confirm the formation of urethane bonds. The results of the FTIR measurements are shown in Fig. 4. For both samples (before and after the reaction), CH_2 angular vibration at 764 cm^{-1}, amide II at 1570 cm^{-1}, and NCO stretching vibration at 2,248 cm^{-1} were observed. The intensity ratio of NCO to CH_2 after the reaction

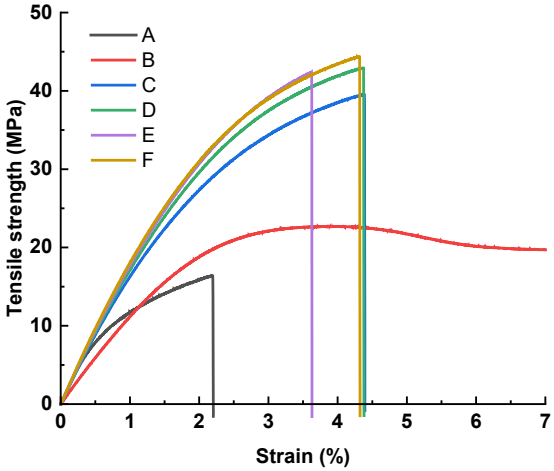


Figure 3 – Tensile strength-strain behavior of laminated CAB/CNF/D376N for different hot-press time. Samples: (A) A-CNF; (B) CAB500-5; (C) CAB/A-CNF/D376N 5 min; (D) CAB/A-CNF/D376N 15 min; (E) CAB/A-CNF/D376N 25 min; (F) CAB/A-CNF/D376N 35 min

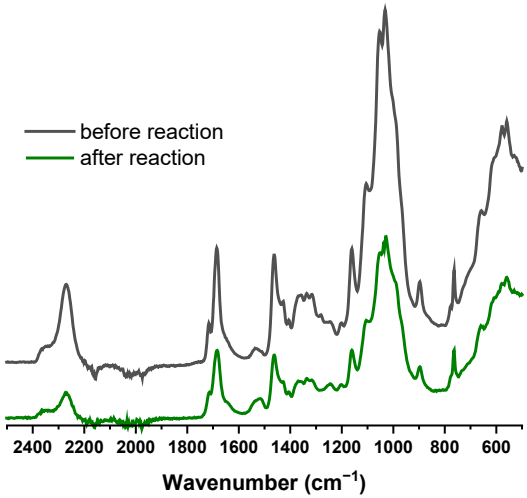


Figure 4 – FTIR spectra before and after the reaction of A-CNF/D376N

decreased compared with that before the reaction, while the intensity ratio of amide II increase, confirming the formation of a urethane bond between the A-CNF/cross-linker. This is in good agreement with previously published data on cellulose cross-linking with isocyanate reagents [2].

Furthermore, the results of the tensile test (Fig. 5) show that the tensile strength of the A-CNF sheet alone was 16.5 MPa, while that of the A-CNF/D376N was 36.2 MPa, an improvement of 119%. The elastic modulus was also improved by 40.4%, from 1.93 GPa to 2.71 GPa, which confirms the reaction between the cross-linker and A-CNF surface.

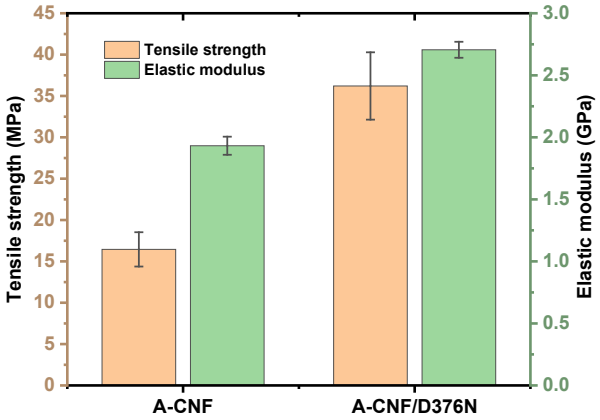


Figure 5 – Tensile strength and elastic modulus of A-CNF and A-CNF/D376N

CONCLUSIONS

In this study, we developed cellulose composite material by sandwiching CNF reinforcement filler between CAB matrices using the hot-press technique. The optimal amount (14.3 wt. %) of cross-linking agent polyisocyanurate D376N (STABiO™) was applied to improve the adhesion between the matrix and filler. The obtained composite material exhibits improved mechanical properties (tensile strength) compared with neat CAB. Finally, it was shown that

the improved mechanical properties of the CAB/A-CNF composite are due to cross-linking between A-CNF fibers as well as a reaction at the interface of CAB and A-CNF.

References

1. Abushammala, H., Mao, J. A Review of the Surface Modification of Cellulose and Nanocellulose Using Aliphatic and Aromatic Mono- and Di-Isocyanates. Molecules, 2019. 24, 2782.
2. Stenstad, P., Andresen, M., Tanem, B. S., Stenius, P. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. Cellulose, 2008. 15, 35–45.

УДК 666.762

ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СТАН ПОВЕРХНІ ДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ

Тарас Береговий[1],
Ніна Мережко[2], д. т. н., проф.,
Валентин Свідерський[1], д. т. н., проф.,
Людмила Нудченко [1]

[1] КПІ ім. Ігоря Сікорського
[2] Київський національний торгівельно-економічний університет

Анотація. Ефективність застосування дисперсних оксидів в складі композиційних матеріалів різного функціонального призначення в значній мірі визначається фізико-хімічними властивостями їх поверхні. Не менш важливим фактором являється і стабільність останніх в процесі експлуатації. Однак дані дані відносно таких особливостей дуже обмежені, тому метою статті є кількісна оцінка складу, енергетичного стану та адсорційної здатності ряду оксидів II–IV груп періодичної системи, що використовуються в якості наповнювачів або слугують складовими компонентами різних композитів.
Методами, що базуються на різних фізичних принципах (змочуваності полярними і неполярними рідинами, діелектричними властивостями, ІЧ-спектроскопія, комплексний термічний аналіз) оцінений енергетичний стан поверхні дисперсних оксидів та його зміни в процесі дії вологого середовища з мікроорганізмами.

Виявлено рівень розвитку деструкційних процесів та найбільш стабільні оксидні матеріали (Al_2O_3 та його модифікації).
Одержані результати можуть знайти застосування в промислових і біологічних процесах.

Ключові слова: дисперсні оксиди, змочуваність, діелектричні втрати, питома поверхня, енергетичний стан поверхні, ІЧ-спектроскопія, дериватографія.

Abstract. The effectiveness of the use of dispersed oxides in composite materials of various functional purposes is largely determined by the physical and chemical properties of their surface. An equally important factor is the stability of the latter during operation. However, the given data regarding such features are very limited, so the purpose of the article is to quantitatively assess the composition, energy state, and adsorption capacity of a number of oxides of groups II–IV of the periodic table, which are used as fillers or serve as components of various composites.
Using methods based on various physical principles (wettability by polar and non-polar liquids, dielectric properties, IR spectroscopy, complex thermal analysis), the energy state of the surface of dispersed oxides and its changes during the action of a moist environment with microorganisms was assessed.
The level of development of destructive processes and the most stable oxide materials (Al_2O_3 and its modifications) were revealed.
The obtained results can find application in industrial and biological processes.

Key words: dispersed oxides, wettability, dielectric losses, specific surface area, energy state of the surface, IR spectroscopy, derivatography.

Постановка проблеми. Ефективне застосування оксидних наповнювачів в складі композиційних матеріалів різного функціонального призначення представляє значний науковий і практичний інтерес. Існуючі сучасні підходи вибору тих чи інших оксидів базуються переважно на оцінці фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей кінцевого складу композиту і потребують обширних системних досліджень.

Властивості поверхні наповнювачів (енергетичний стан, наявність лужних і кислотних центрів, їх фізико-хімічні властивості) до уваги часто не беруться. Тому порівняльний аналіз вказаних властивостей дисперсних оксидів в аспекті взаємодії з адсорбатами різного ступеня хімічної активності дозволить визначити їх реакційну здатність та прогнозувати рівень впливу на покращення експлуатаційної надійності композитних матеріалів.

З іншого боку наявність такої інформації може спростити процес вибору ефективних оксидних наповнювачів.

Повнота змочування поверхні наповнювачів являється визначаючим параметром в технології полімерних композитів, яка передбачає диспергування наповнювачів і пігментів в розчинах або розплавах високомолекулярних сполук, формування покриттів та склеювання субстратів різної хімічної структури, активацію поверхні неорганічних і органічних полімерів [1].

Регулювання повноти контакту між твердою поверхнею наповнювача та рідиною (зв'язуючим) в наш час базується на реалізації концепції гідрофільно-ліпофільного балансу (ГБЛ) [2]. Цей підхід має ряд обмежень, що констатується в роботах [3; 4]. Однією з причин цього являється зміна ГБЛ поверхні наповнювачів в процесі контакту з оточуючим середовищем, зокрема водою в різних агрегатних станах та іншими деструкційними агентами.

Характерною особливістю значної кількості оксидних матеріалів являється наявність кислотно-лужних властивостей їх поверхні. Так оксиди заліза, титана, кремнію і алюмінію відносяться до сильних твердих кислот апротонного та протонного типів, здатних до донорно-акцепторної взаємодії з фенільними групами в складі полімерних зв'язних. Електронно-акцепторна і протонно-донорна здатність зростає в ряду оксидів елементів від Co_2O_3 до Al_2O_3 [5].

Передбачають, що оксиди слаболужного характеру сприяють зменшенню виділення легколетких продуктів деструкції полімерів та підвищенню суцільності покриттів на їх основі. Досягається це за рахунок зв'язування молекул води, що міститься в кристалогідратах таких оксидів [6].

Відомо, що стійкість оксидних сполук до дії рідких агресивних середовищ визначається величиною вільної енергії утворення їх із елементів. До найбільш стійких за цією ознакою відносяться оксиди кальцію, ітрію, лантану і торію. Однак CaO і La_2O_3 легко піддаються гідратації, а оксиди ітрію і торію не знаходять широкого використання. Тому розповсюдження на практиці отримали оксиди алюмінію, магнію і цирконію, які мають достатньо високу

хімічну стійкість. Слід враховувати при цьому, що не всі згадані оксидні сполуки можуть задовільно суміщатися зі зв'язними речовинами різної хімічної природи внаслідок їх високої деструкційної активності [7].

Постановка завдання. Метою досліджень являється кількісна оцінка фізико – хімічних властивостей поверхні дисперсних оксидів елементів II–IV груп та особливостей їх змочування водою зокрема в присутності мікроорганізмів, як активного деструкційного середовища.

Задачами роботи є:

– кількісна оцінка змочуваності та енергетичного стану поверхні дисперсних оксидів;

– аналіз зміни властивостей поверхні під дією води в поєднанні з мікроорганізмами;

– встановлення особливостей взаємодії оксидів алюмінію з водою.

Встановлено за результатами оцінки змочуваності водою при натіканні, що всі досліджувані матеріали можливо поділити на дві групи. Мінімальну змочуваність (на рівні $2,3–8,9\times10^{-2}$) мають оксиди Al, Ni, Ba, Co, Ti, Si, Ca та Mg. Всі інші оксидні матеріали характеризуються показниками змочуваності на рівні $10,0–20,4\times10^{-2}$. Найгірше змочується водою Al_2O_3 ($2,3\times10^{-2}$), а найкраще ZnO ($20,4\times10^{-2}$) (табл. 1).

Стосовно ефективної питомої поверхні по воді можливо серед досліджуваних матеріалів виділити три групи. Максимальний її рівень (33,6–33,7 $м^2/г$) відмічено у оксидів магнію і кальцію. Друга група включає оксиди алюмінію та заліза (16,8–19,9 $м^2/г$). Інші досліджувані матеріали мають ефективну питому поверхню в межах 1,3 (BaO)–9,2 (ZnO) $м^2/г$.

Аналіз отриманих даних відносно умовного tg кута діелектричних втрат при частоті 1000 Гц свідчить про відсутність значної диференціації в рівнях взаємодії дисперсних оксидів з парою води на відміну від змочуваності в рідкому стані. Виключення складає тільки MgO (tg $\delta=0,400$, на фоні 0,500–0,599 для всіх інших діелектриків).

Таблиця 1 – Властивості поверхні дисперсних оксидів

Оксид	Змочуваність водою при натіканні ($\times 10^2$)	Коефіцієнт ліофільності	Питома ефективна поверхня по воді, $м^2/г$	Умовний тангенс кута діелектричних витрат
MgO	8,9 | 6,1	0,45 | 0,42	33,6 | 32,8	0,400 | 0,101
CaO	8,9 | 10,4	1,00 | 0,40	36,7 | 17,7	0,590 | 0,510
ZnO	20,4 | 9,8	1,07 | 0,38	9,2 | 5,6	0,594 | 0,419
BaO	5,7 | 11,3	0,49 | 0,53	1,3 | 5,5	0,550 | 0,490
SnO	17,4 | 5,3	2,23 | 0,31	16,5 | 5,3	0,359 | 0,282
PbO	15,6 | 6,6	0,47 | 0,32	6,2 | 1,4	0,219 | 0,100
B_2O_3	10,0 | 7,9	1,40 | 0,29	1,4 | 3,5	0,500 | 0,099
Al_2O_3	2,3 | 5,1	0,20 | 0,63	16,8 | 19,7	0,588 | 0,339
Cz_2O_3	14,7 | 5,5	0,47 | 0,37	2,8 | 1,6	0,590 | 0,229
Fe_2O_3	15,4 | 8,0	1,83 | 0,14	2,2 | 5,9	0,599 | 0,391
Co_2O_3	7,1 | 5,2	0,36 | 0,12	12,1 | 8,0	0,599 | 0,590
Ni_2O_3	5,0 | 8,4	0,54 | 0,34	21,4 | 37,9	—
SiO_2	8,8 | 0,9	0,62 | 0,47	19,9 | 15,1	0,599 | 0,299
TiO_2	7,8 | 11,6	1,66 | 0,54	7,1 | 1,7	0,599 | 0,590

Примітка: * В чисельному наведені дані для вихідних оксидів, а в знаменнику після витримки у вологому середовищі з мікроорганізмами.

Виявлено в частині змочуваності водою неоднозначну картину. Зростання останньої спостерігається тільки для оксидів Ba (на 286 %) та Al (на 121 %). Змочуваність всіх інших тестованих матеріалів погіршилась в межах від 89,8 (SiO_2) до 21 % (B_2O_3). Абсолютні максимальні значення $B_{(н)}$ відмічено для TiO_2 і BaO, а мінімальні у SiO_2 окрім двох останніх відносно суттєві зміни в процесі тестування спостерігається в Al_2O_3.

Ліофільно-ліофобний баланс поверхні дисперсних оксидів після дії вологи в поєднанні з мікроорганізмами, як і у випадку змочуваності водою, змінюється неоднозначно. Коефіцієнт ліофільності збільшується тільки для BaO (45,7 %) та Al_2O_3 (117,9 %). Максимальне його зменшення відмічено для Fe_2O_3 (92,3 %), а мінімальне – MgO (6,7 %). Лінійка оксидних матеріалів з найвищими значеннями β має такий вид: $BaO > Al_2O_3 > TiO_2 > SiO_2$.

Важливим фактором при оцінці енергетичного стану поверхні дисперсного матеріалу являється рівень розвитку її ефективності питомої складової. Аналогічно змочуваності встановлено диференційовану зміну ефективної питомої поверхні по воді досліджуваних оксидів після експозиції у вологому середовищі. Вона збільшується у BaO (322 %), B_2O_3 (150 %), SiO_2 (24 %) та Al_2O_3 (18 %). За абсолютними величинами ефективна питома поверхня перебуває в межах 4,2 (BaO)–3,1 м^2/г (Al_2O_3). Зменшення поверхні після тестувань становить від 372 % (TiO_2) до 2,4 % (MgO), що складає відповідно 4,2–0,8 м^2/г.

Детальна оцінка енергетичного стану поверхні дисперсних оксидів, які представляють практичний інтерес та входять до складу полімінеральних наповнювачів була здійснена шляхом оцінки їх кристалічного поверхневого натягу з використанням органічних речовин одного гомологічного ряду (табл. 2).

Таблиця 2 – Критичний поверхневий натяг дисперсних оксидів (Н/м$\times 10^3$) після дії вологи в присутності мікроорганізмів

Оксид	Вихідний стан	Після випробувань
MgO	96	86
CaO	126	90
Al_2O_3	85	120
Fe_2O_3	140	96
SiO_2	125	75

Встановлено, що максимальний критичний поверхневий натяг серед досліджуваних оксидів має Fe_2O_3 (140×10^{-3} Н/м), а мінімальний – Al_2O_3 (85×10^{-3} Н/м). Після експозиції у агресивному середовищі тільки для останнього відмічено його збільшення на 41,2 %. Мінімальні зміни критичного поверхневого натягу спостерігається тільки у оксиду магнію (10 %).

Отримані експериментальні дані показали наявність суттєвих відмінностей енергетичного стану поверхні дисперсних оксидів та його стабільності в присутності вологи з мікроорганізмами. Серед досліджуваних матеріалів особливої уваги

заслуговує Al_2O_3. Його поверхня має мінімальну змочуваність водою і коефіцієнт ліофільності та критичний поверхневий натяг. Після експозиції у вологому середовищі для згаданих показників і питомої ефективної поверхні характерно стабільне зростання. Наявність таких закономірностей дає підстави стверджувати про високу хімічну активність реакційноздатних центрів на його поверхні відносно води, що може посилюватись амфотерними властивостям останнього. Лужно-земельні оксиди (Mg та Ca) та кислотні (Si, Ti) значно поступаються в здатності до хімічної взаємодії в поверхневому шарі оксиду алюмінію.

Виконаний фізико-хімічний аналіз видів оксиду алюмінію показав, що особливості взаємодії з пліснявими грибами у вологому середовищі визначаються наявністю в його складі різних форм води. Збільшення pH реакційного середовища характерно для частково гідратованого, а зменшення – для безводного оксиду. Дерева тографічний аналіз оксидів алюмінію різного ступеня гідратації (наявність $Al(OH)_3$ та AlO(OH) підтверджують ендоефекти при 548–578 і 813 К відповідно) в корунді виявив ослаблення зв'язку гідроксильних груп з матеріалом після дії пліснявих грибів. Ендоефекти, викликані наявністю $Al(OH)_3$ AlO(OH), зникають повністю (рис. 1).

Одночасно з цим відмічається поява ендотермічних ефектів при 443–458 К, обумовлених видаленням адсорбованої води. Витримка вказаних матеріалів у вологому середовищі (96 %) практично не впливає на наявність гідроксильних груп. Відсутність для деяких видів гідратованого оксиду алюмінію ендоефекту характерного для AlO(OH) пов'язано з незначною його кількістю (менше 0,5 мас). Максимальна втрата маси (4,37 %) відмічено у матеріалу зі збільшеним вмістом AlO(OH).

Дія пліснявих грибів на гідроксид алюмінію супроводжується зменшенням інтенсивності ендоефекту при 593–608 К (часткова дегідратація $Al(OH)_3$) та другого не менш вираженого при 818–823 К (повна дегідратація). Втрата маси для гідроксиду алюмінію після впливу мікроорганізмів складає інтервал 593–608 К 19,0 % в порівнянні з 17,6 % у контрольного і 17,02 %

після витримки у вологому середовищі при кінцевих значеннях 34,8 та 34,55 % відповідно. Отже, мікроорганізми сприяють послабленню зв'язку гідроксильних груп з атомом алюмінію.

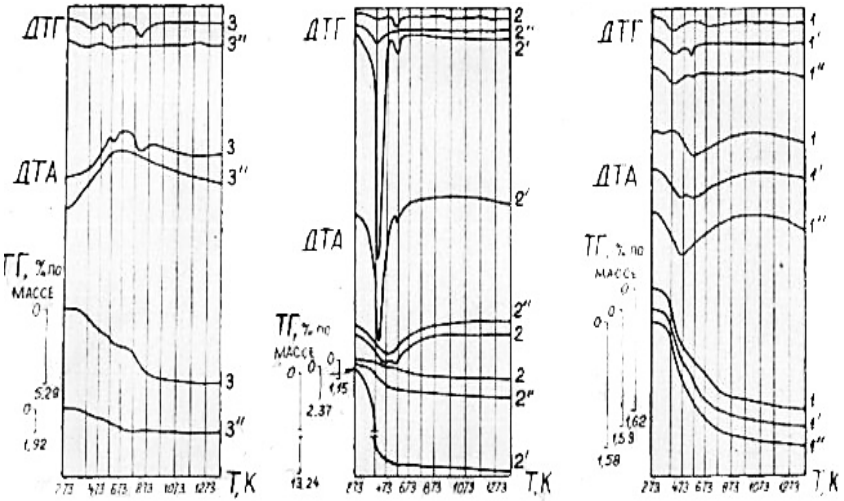


Рисунок 1 – Дериваторами Al_2O_3
1, 2, 3 – вихідний Al_2O; 1', 2' – після витримки у вологому середовищі;
1", 2", 3" – після дії мікроорганізмів та вологого середовища

Можливість гідратації оксиду алюмінію в процесі дії пліснявих грибів підтверджують появою на його ІЧ-спектрах широкої смуги поглинання з максимумом 3450 $см^{-1}$. Суттєвих змін в даній області для вихідного і видержаного у вологому середовищі оксиду не спостерігається (рис. 2).

Дія пліснявих грибів на електрокорунд, який не містить практично води, супроводжується протіканням дещо інших процесів. Максимум ендоефекту, обумовленого видаленням адсорбційної води, зміщується в більш високотемпературну область на 55–70°. Після витримки у вологому середовищі для нормального електрокорунду це значення не перевищує 45. а для білого електрокорунду 5°. Зменшення маси складає 0,1 %. Отже, вплив мікроорганізмів на електрокорунд сприяє появі більш міцно сорбованої води.

Виконаний комплексний фізико-хімічний аналіз дозволив пояснити механізм змін на поверхні Al_2O_3. Сутність його полягає в утворенні гідрооксидів при дії мікроорганізмів та води на безводний Al_2O_3 з інгібуванні їх розвитку за рахунок кислотно-основного зв'язування продуктів метаболізму або в безпосередньому перебігу зазначених процесів на частково гідратованому оксиді.

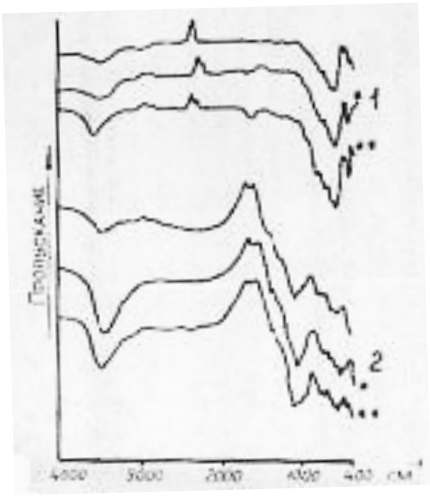


Рисунок 2 – ІЧ-спектри оксиду алюмінію (1)
та білого електрокорунду (2) після витримки
у вологому середовищі (*) та в присутності мікроорганізмів (**)

ВИСНОВКИ І ПРОПОЗИЦІЇ

Методами аналізу, що базується на різних фізичних принципах досліджень фізико-хімічних властивостей поверхні дисперсних оксидів та їх стабільність у вологому середовищі з мікроорганізмами. Наведена класифікація оксидів за показниками змочуваності, tg кута діелектричних втрат та критичного поверхневого натягу. Виявлено найбільш стійкі матеріали (на основі алюмінію).

Список літератури

1. Maxim, L. Daniel, Niebo, Ron, McConnell, Ernest E. (2014-04-01). “Perlite toxicology and epidemiology – a review”. InhalationToxicology. 26 (5): 259–270. DOI: 10.3109/08958378.2014.881940. ISSN 0895-8378. PMC 4002636. PMID 24601903.
2. Bilim, C. Properties of cement mortars containing clinoptilolite as a supplementary cementitious material. Constr Build Mater 2011. 25: 3175–80.
3. Скоробогатий Я. П., Федорко В. Ф. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження. Львів : Компакт-ЛВ, 2005. 245 с.
4. Ліпатніков В. Є., Козаков К. М. Фізична та колоїдна хімія. Київ : Вища школа, 1993. 197 с.
5. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія. Київ : Вища школа, 1988. 432 с.
6. Сальник В. Г., Свідерський В. А., Черняк Л. П. Фізико-хімічна механіка дисперсних структур у технології будівельного фарфору. Київ : Знання, 2012. 158 с.
7. Пащенко А. А., Свидерский В. А. Кремнийорганические покрытия для защиты от биокоррозии. Київ : Техніка, 1988. 136 с.

DOI https://doi.org/10.36059/978-966-397-305-0-2

Розділ 2

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛІЧНИХ І СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ (МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИРОБИ)

УДК 666.973.6

КОНСТРУКЦІЙНІ ЕЛЕМЕНТИ НА ОСНОВІ НІЗДРЮВАТИХ БЕТОНІВ ЗІ СКЛОЦЕМЕНТНИМ АРМУВАННЯМ

Ігор Глуховський, к. т. н., доц.,
Владислав Глуховський, к. т. н., доц.,
Ольга Тупиця
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Встановлені експлуатаційних характеристик склоцементних композицій, що твердіють у нормальних умовах та показана можливість виготовлення ніздрюватих стінових елементів, армованих скловолокнистою арматурою.

Ключові слова: склоцементні композити, ніздрюваті бетони, стінові конструкційні елементи, скляне волокно, портландцемент, лужний цемент.

Abstract. The operational characteristics of glass-cement compositions that harden under normal conditions have been established. The possibility

of manufacturing slotted wall elements reinforced with fiberglass reinforcement is shown.

Key words: glass cement composites, aerated concrete, wall structural elements, glass fiber, Portland cement, alkaline cement.

Ефективність будівельного виробництва забезпечується не тільки при використанні ефективних будівельних матеріалів, а і завдяки використанню ефективних будівельних технологій, що передбачає суттєве скорочення термінів зведення будівель. На сучасному етапі розвитку будівельна галузь, у більшості випадків, відмовилась від використання крупних огороджуючих конструкцій у вигляді стінових панелей які широко використовувалися у 70–80 роках минулого століття та забезпечували високу швидкість виконання будівельно-монтажних робіт. Основною причиною відмови від використання крупних стінових огороджуючих конструкцій є їх незадовільні теплотехнічні характеристики, які не в змозі забезпечити виконання вимог щодо теплової ізоляції будівель.

Сучасні промислові виробництва автоклавного ніздрюватого бетону поставляють на ринок стінові дрібні блоки хоча, і самою технологією, і діючими технічними та нормативними документами [1; 2] передбачена можливість виробництва крупних армованих конструкційних елементів з ніздрюватого бетону. Відсутність на ринку цього виду виробів з ніздрюватих бетонів пояснюється тим, що, на відміну від стінових панелей на основі важких бетонів, довговічність армуючого каркасу яких забезпечується лужним середовищем щільного цементного каменю та захисним шаром конструкційного елементу, при використанні в якості базового матеріалу ніздрюватого бетону, армуючий каркас повинен бути захищений спеціальними покриттями [1], що суттєво ускладнює технологію та знижує рентабельність виробництва таких виробів. Заміна металевого арматурного каркасу на аналогічні вироби, що не потребують нанесення захисних покриттів [3] дозволяла вирішити вказану проблему, але зараз роботи в цьому напрямі не проводяться.

Виготовлення ніздрюватих бетонів за технологією яка не передбачає використання високотемпературних процесів [4], дозволяє запропонувати для сприйняття розтягуючих навантажень, які виникають у виробах великого розміру в процесі їх виготовлення та транспортування, склоцементних композиційних елементів.

Метою досліджень, результати яких наведені у цьому повідомленні є визначення експлуатаційних характеристик склоцементних композицій, що твердіють у нормальних умовах та встановлення можливості виготовлення ніздрюватих стінових елементів, армованих скловолокнистою арматурою.

Для реалізації мети досліджень були використані попередні дослідження авторів з розробки технології виготовлення ніздрюватих бетонів, які твердіють у нормальних умовах [4]. Основні фізико-механічні характеристики таких бетонів наведені в табл. 1.

При вивченні процесів формування структури склоцементних композицій використовувалися композиції на основі портландцементу та на основі лужного цементу. В якості армуючого компоненту використовувалися скляні волокна алюмоборосилікатного складу. Кінетика зміни в часі рівня міцності склоцементних композиції наведена на рис. 1.

Таблиця 1 – Фізико-механічні характеристики ніздрюватих бетонів нормального тверднення

Марка бетону за середньою густиною	**Максимальне значення класу бетону за міцністю при стиску (марка) за ДСТУ Б В.2.7-45 для безавтоклавного бетону**	**Міцність при стиску, МПа, ніздрюватого бетону нормального тверднення у віці**		
		7 діб	**28 діб**	**360 діб**
На основі портландцементу				
Д600	В 2 (М25)	3,4	3,8	4,1
Д700	В 2,5 (М35)	5,2	5,6	5,9
Д800	В 3,5 (М50)	6,9	7,7	8,1
На основі лужного цементу				
Д500	В 1 (М15)	3,3	4,1	5,2
Д600	В 2 (М25)	3,6	4,5	5,5
Д700	В 2,5 (М35)	5,4	6,3	6,8

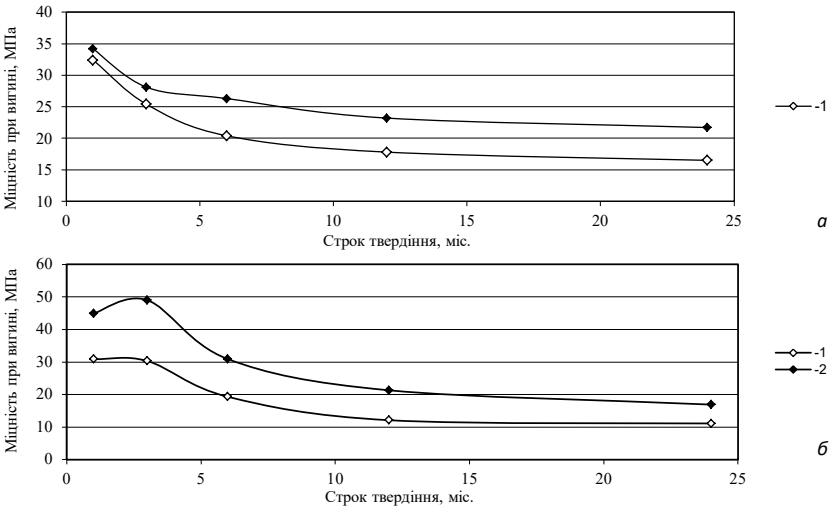


Рисунок 1 – Кінетика зміни міцності при вигині склоцементних композицій на основі портландцементу (*а*) і лужного в'яжучого (*б*) і незахищеного (1) та захищеного (2) волокна алюмоборосилікатного складу

За результатами досліджень було встановлено, що рівні міцності склоцементних композицій відповідають вимога до значень нормативних та розрахункових показників міцності склоцементних композицій, які рекомендовано для розрахунку панелей з комбінованим армуванням, значення яких наведені в табл. 2.

Розрахунок панелі було виконано з урахуванням наступних положень:

– під дією технологічних навантажень, які виникають при розпалублюванні, транспортуванні та монтажу, панель сприймає навантаження при вигині;

– оскільки, у відповідності до вимог нормативних документів, у бетоні конструкцій, які поставляються замовнику, наявність тріщин не допускається, у зв'язку з чим в панелях, що армовані скловолокном не допускається утворення тріщин під дією технологічних навантажень.

– при частковому або повному замінені скловолокном сталь-ної арматури, яка призначена для сприйняття технологічних навантажень, виріб вважається комбіновано армованим, тому роз-рахунок комбіновано армованих виробів здійснюється без ураху-вання впливу стальної арматури.

Таблиця 2 – Нормативні (R_{gctn}) та розрахункові (R_{gct}) значення опору при розтягненні, МПа, та значення початкового модулю пружності, МПа

Марка армуючого компоненту	Значення опору при розтягненні одного шару склоцементної композиції				Початковий модуль пружності при розтяг-ненні (E_{gc})
	нормативне (R_{gctn}) при твердінні		розрахункове (R_{gct}) при твердінні		
	нор-мальні умови	про-парю-вання	нор-мальні умови	пропарю-вання	
РБР 10-2400	4,85	3,45	3,20	2,30	31
РБР 13-2640	5,05	3,60	3,40	2,40	34

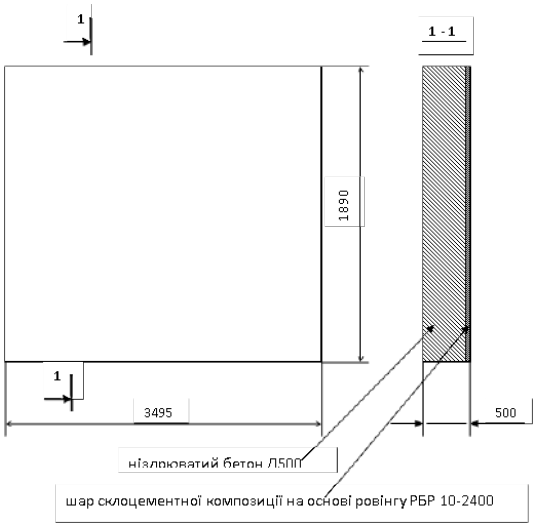


Рисунок 2 – Конструкція стінової панелі з ніздрюватого бетону з технологічним армування на основі скляного ровінгу РБР 10-2400

ВИСНОВКИ

Виконані результати розрахунку стінової панелі на основі ніздрюватого бетону з технологічним армуванням (рис. 2) вказують на те, що напруження, які виникають в конструкції від технологічних навантажень, суттєво нижчі, ніж значення нормативних характеристик склоцементних композицій, що використані в якості технологічної арматури.

Список літератури

1. СН 277-80 Инструкция по изготовлению изделий из ячеистого бетона.
2. Пособие по проектированию бетонных и железобетонных конструкций из ячеистых бетонов (к СНиП 2.03.01-84). Москва : Стройиздат, 1985. 72 с.
3. Ячеистобетонные изделия состеклянной арматурой / Пащенко А. А., Сербин В. П., Глуховский В. В., Михайлишина Н. З. *Вестник КПИ. Химическое машиностроение и технологии*. Вып. 28. Киев, 1991. С. 60–61.
4. High-strength heat-insulating composites / Dashkova T. S., Sviderskyi V. A., Glukhovskyi V. V., Glukhovskyi I. V. *Будівельні матеріали та вироби*. Київ, 2017. № 2-3. С. 18–24.

UDC 666

USAGE OF SPECIFIC TERMINOLOGY AND THEIR INTERPRETATION IN MODERN STUDIES OF PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS – A REVIEW

Yurii Kovalenko,
Volodymyr Tokarchuk, PhD, As. Prof
Igor Sikorsky Kyiv polytechnic institute

Abstract. Quality of cement based composites such as concrete, stucco, dry mixes etc., are characterized by definition of their physical characteristics.

Mostly they are: mechanical, water retention, work time, setting time and rheology. In recent studies most of the characteristics of composites divided into groups that received common name. Strength based studies, durability etc. are relate to the physical-mechanical properties. Whilst some authors relate setting time, workflow, consistency and etc. to the rheological properties. This paper presents review and comparison of different works on question of modern determination by studies on definition of the terminology for physical and rheological properties.

Key words: composite materials, cement, concrete, terminology, rheological properties, physical properties.

Usage of cement based composite materials widely connected to their durability to withstand high mechanical pressure in the solid state. Yet, to achieve aforementioned constructional strength the composites must be prepared with abidance to the physical and rheological characteristics for slurry of paste of cement based composite.

Most characteristics as compressive strength, water retention, working time (setting time) are mentioned as physical-mechanical properties and flowability is rheological property for composites [1]. Thus terminology and methodics remained unchanged for long period since by authors [2] and later by [3] in their studies comes to the conclusion that rheology, setting, hydration is connected and have influence on the each other [2]. Thus in a review [3], authors mention this connection and therefore widen the area for methods for studying the rheology by including workability (setting time) and stability (water retention).

Furthermore, to the rheology on cement compositions by authors [4–5] were included drainage tests [4] that described ability for cement pastes (as for stucco) to retain and separate water in modified compositions [5]. There also conclusion in the review [5] wich include other studies on rheology properties of the cement based fiber modified composites, that mentioning shrinkage as rheological property.

CONCLUSIONS

The definition of what rheological studies are in the question of the related methods that are performed in determination of properties for cement based compositions are connected to the physical-mechanical studies as mentioned in review. Moreover, some methods

that are related to the physical studies of cement composites can be related to rheological as well.

References

1. Persson, B. (2001). A comparison between mechanical properties of self-compacting concrete and the corresponding properties of normal concrete. Cement and concrete Research, 31 (2), 193–198. URL: https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00497-X
2. Björnström, J., & Chandra, S. (2003). Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements. Materials and Structures, 36, 685–692. URL: https://doi.org/10.1007/BF02479503
3. Jiao, D., Shi, C., Yuan, Q., An, X., Liu, Y., & Li, H. (2017). Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-A review. Cement and concrete composites, 83, 146–159. URL: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.016
4. Xie, X., Zhang, T., Yang, Y., Lin, Z., Wei, J., & Yu, Q. (2018). Maximum paste coating thickness without voids clogging of pervious concrete and its relationship to the rheological properties of cement paste. Construction and Building Materials, 168, 732–746. URL: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.128
5. Wang, W., Shen, A., Lyu, Z., He, Z., & Nguyen, K. T. (2021). Fresh and rheological characteristics of fiber reinforced concrete A review. Construction and Building Materials, 296, 123734. URL: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123734

УДК 691.542:666.9.022

АСПЕКТИ ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКИ В ХІМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ ЦЕМЕНТУ

Наталія Дорогань, к. т. н.,
Лев Черняк, д. т. н., проф.,
Тетяна Носанчук
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Досліджено можливість виготовлення цементу з застосуванням золи виносу ТЕС як компоненту вихідної сировинної суміші. Із застосуванням комп'ютерної програми «Клінкер» проведено розрахунки та аналіз можливого вмісту вказаних відходів в суміші на основі системи вапняк-глина. Визначено склад суміші з вмістом 8,5 мас. % золи виносу. Показано особливості формування фазового складу при випалі з максимальною температурою 1400 °С та властивостей мінерального в'яжучого.

Ключові слова: цемент, зола виносу, суміш сировинна, склад, випал, фази кристалічні, властивості.

Abstract. The possibility of making cement with the use of TPP fly ash as a component of the raw material mixture was studied. Calculations and analysis of the possible content of the specified waste in the mixture based on the limestone-clay system were carried out using the "Clinker" computer program. The composition of the mixture with a content of 8.5 wt. % fly ash was determined. The peculiarities of the formation of the phase composition during firing at a maximum temperature of 1,400 °C and the properties of the mineral binder are shown.

Key words: cement, fly ash, raw mix, composition, crystalline phases, properties.

Вступ. Питання розширення сировинної бази виробництва силікатних матеріалів є предметом численних досліджень, при цьому наголос робиться на залученні в технологічні процеси відходів інших галузей промисловості як техногенної сировини [1–5]. Вирішення цього проблемного питання потребує відповідного розвитку науково-технічних засад хімічної технології силікатів

із визначенням закономірностей щодо впливу концентрації різновидів техногенної сировини на структуроутворення та властивості силікатних матеріалів [6–9].

Експериментальна частина. Об'єктом дослідження в даній роботі стала зола-виносу Бурштинської ТЕС та сировинні суміші з її застосуванням для виготовлення портландцементного клінкеру. Такий вибір обумовлюється можливістю розвитку технології портландцементу з дотриманням вимог ресурсозбереження по утилізації відходів промисловості.

Як карбонатний компонент застосовували вапняк Дубовецького родовища Івано-Франківської обл., як кремнезем- і глиноземвмісні компоненти – глину Кривинського родовища Рівненської обл. і золу-виносу Бурштинської ТЕС (Івано-Франківська обл.).

Хіміко-мінералогічний склад сировини

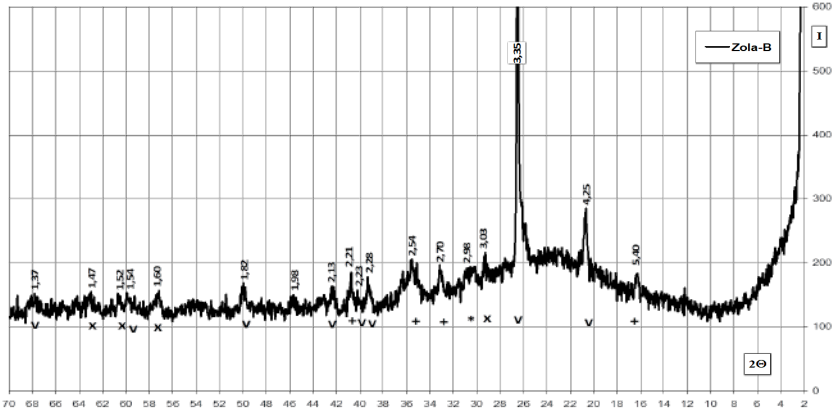
Встановлено особливості хіміко-мінералогічного складу досліджуваної сировини (табл. 1). За хімічним складом досліджувана зола-виносу із вмістом, мас. %: 46,12 SiO_2 і 4,03 CaO належить до типу кремнеземних або кислих. Від кривинської глини проба золи-виносу відрізняється дещо більшим вмістом Al_2O_3 (18,0 проти 15,6 мас. %) при суттєво меншому вмісті SiO_2 та співвідношенні $SiO_2 : Al_2O_3$ (2,6 проти 3,9), значно більшим вмістом Fe_2O_3.

Таблиця 1 – Хімічний склад сировини

Сировина	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	в. п. п.
Вапняк	3,13	0,06	1,05	—	52,82	0,52	0,10	—	—	42,32
Глина	60,96	15,66	5,57	0,79	3,33	2,04	0,16	0,30	2,70	8,48
Зола-виносу	46,12	18,00	22,17	1,78	4,03	1,46	0,21	—	2,10	1,49

Наявність 2,5 мас. % вуглецю вказує на залишкову теплотворну здатність, підвищений вміст оксидів заліза обумовлює можливість зменшення максимальної температури спікання, що важливо для зменшення питомих витрат палива при випалі сировинних сумішей.

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини, проведений з застосуванням дифрактометру ДРОН-3, показав, що дубовецький вапняк характеризується превалюючим вмістом кальциту з домішками доломіту і кварцу, кривинська глина відноситься до групи полімінеральних і відзначається підвищеним вмістом монтморилоніту, кварцу і польових шпатів, зола-виносу відзначається наявністю склофази та кристалічних фаз, головним чином – кварцу, муліту (рис. 1).



v-кварц, + -муліт, х-кальцит

Рисунок 1 – Дифрактограма золи виносу

Визначення складу сировинної суміші

Розрахунки та аналіз складу сировинних сумішей для виготовлення цементного клінкеру проводили з використанням створеної комп'ютерної програми «КЛІНКЕР» [10]. Це дозволило оперативно визначити раціональні співвідношення компонентів у вихідній сировинній суміші за заданими значеннями коефіцієнту насичення **КН** та кремнеземного **n** модулю.

За результатами комп'ютерних розрахунків у сумішах на основі системи вапняк-глина-зола виносу в інтервалі значень коефіцієнта насичення КН=0,80–0,95 можливий вміст золи виносу становить від 2,8 до 10,4 мас. % (рис. 2). При цьому очевидно, що можливий

вміст досліджуваних відходів зменшується із збільшенням заданих значень **КН** і **n.**

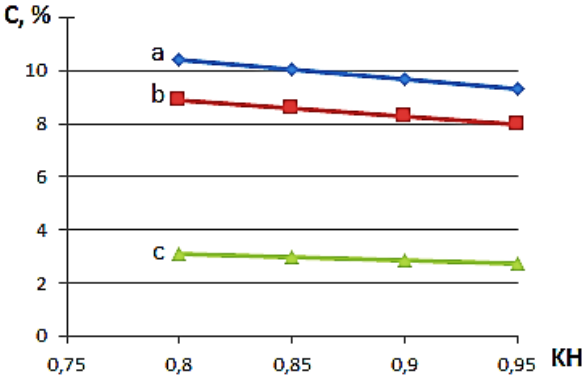


Рисунок 2 – Залежність вмісту золи виносу (С) в суміші на основі системи вапняк – глина від коефіцієнту насичення КН клінкеру при кремнеземному модулі n=1,9 (a), n=2,0 (b) і n=2,5 (c)

Для подальшого дослідження було обрано сировинну суміш 10Т, що при КН=0,85 відповідає рекомендованим значенням кремнеземного n=2,0 та глиноземного p=1,0 модулів характеризується вмістом 8,5 мас. % відходів теплоенергетики (табл. 2).

Таблиця 2 – Склад сировинної суміші

Код суміші	Вміст компонентів, мас. %		
	вапняк	глина	зола виносу
10Т	79,0	12,5	8,5

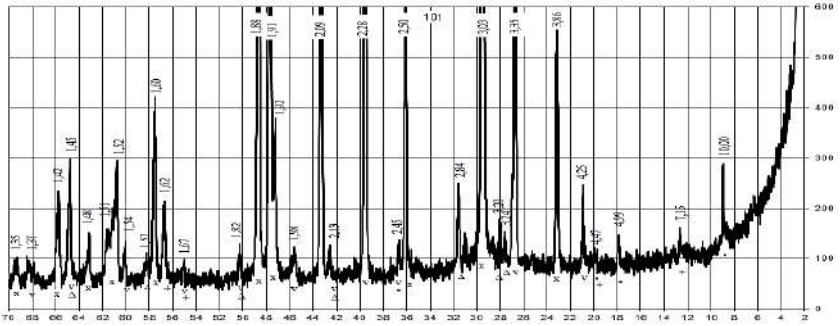
За хімічним складом досліджувана суміш характеризуються кількісними співвідношеннями оксидів $SiO_2:Al_2O_3=3,9$, $CaO:SiO_2=2,9$, $CaO:Al_2O_3=11,3$ при вмісті оксидів заліза 3,6 % (табл. 3). Вказані особливості хімічного складу багато в чому визначають вірогідність фазових перетворень при термічній обробці суміші та властивості матеріалу після випалу.

Таблиця 3 – Хімічний склад сировинної суміші

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	в.п.п	сума
10Т	14,70	3,75	3,60	42,42	0,81	0,12	34,60	100,0

Фазоутворення при випалі та властивості цементу

Результати рентгенофазового аналізу показують особливості фазових перетворень при випалі досліджуваної сировинної суміші (рис. 3, 4). Очевидно, що вихідна суміш характеризується превалюючим вмістом кальциту та кварцу з наявністю домішок гідрослюди, каолініту і польових шпатів.



х-кальцит, v-кварц, +-каолініт, •-гідрослюда, Δ-польовий шпат, л-доломіт

Рисунок 3 – Дифрактограма проби 10Т

Після випалу на максимальній температурі 1400 °С має місце повне руйнування кристалічних граток вказаних породоутворюючих мінералів сировинних компонентів, утворення нових кристалічних фаз та склофази. Клінкер із суміші 10Т характеризується переважним розвитком C_2S при суттєво меншому C_3S, певним розвитком алюмо- і залізовмісних фаз, в тому числі C_2F за характерними рефлексами 4,88, 2,05 Å.

За результатами технологічних тестувань після випалу на максимальну температуру 1400 °С згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 «В˙яжучі мінеральні» отриманий матеріал відносяться до групи середньої міцності (30–50 МПа),

а за швидкістю тужавлення – до групи швидкотужавіючих (термін початку від 15 до 45 хв), характерними представниками якої вважаються ангідритовий і глиноземистий цемент (табл. 4).

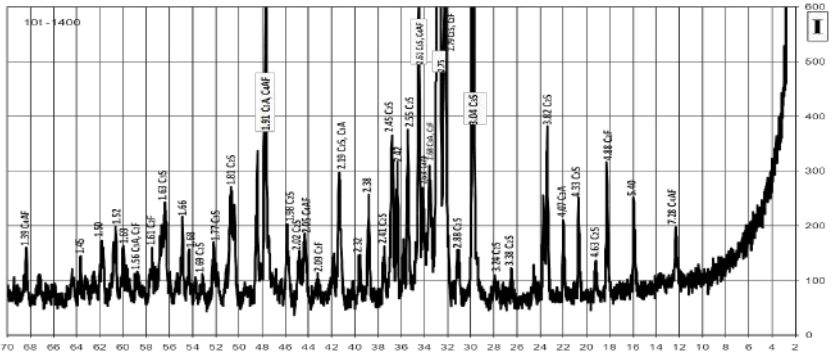


Рисунок 4 – Дифрактограма проби клінкеру 10Т

Таблиця 4 – Властивості цементу

Код проби	Температура випалу, °С	Терміни тужавлення		Міцність на стиск, МПа	
		початок, хв	кінець, год	2 доби	28 діб
10Т	1400	30	11,5	9	34,0

ВИСНОВКИ

1. Використання багатотоннажних відходів промисловості – золи виносу ТЕС як техногенної сировини є перспективним у масоємному виробництві мінеральних в'яжучих матеріалів.

2. Аналіз комп'ютерних розрахунків та експериментів свідчать про можливість введення 3–10 мас. % вказаних відходів як компонента вихідної суміші для виготовлення цементу на основі традиційної системи вапняк-глина.

3. Збільшення об'ємів утилізації відходів як техногенної сировини має базуватися на розробці та впровадженні нових складів сировинних сумішей, що є метою подальших досліджень.

Список літератури

1. Пащенко А. А., Мясникова Е. А., Евсютин Е. Р. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ. Київ : Вища шк., 1990. 223 с.
2. Allen, D. T., Benmanesh, N. Wastes as Raw Materials. The Greening of Industrial Ecosystems. Washington: National Academy Press, 1994. P. 69–89.
3. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Строительные материалы из отходов промышленности : учебно-справочное пособие. Ростов н/Д : Феникс. 2007. 363 с.
4. Шабанова Г. М., Кисельова С. О., Шапка О. В. Використання промислових відходів при виготовленні силікатної цегли – шлях до поліпшення екологічної обстановки. Коммунальное хозяйство городов. Харьков : Основа, 2010. Вып. 91. С. 250–255.
5. Lev Chernyak. Industrial waste as a factor of increasing the chemscal resistance of ceramics. Zastita Materijala, 2022. Vol. 63 (2). P. 177–182.
6. Ресурсозбереження і сировинні матеріали силікатних виробництв / В. А. Свідерський, Л. П. Черняк, В. Г. Сальник, В. М. Пахомова, О. О. Сікорський. Навчальний посібник. Київ : КПІ вид-во Політехніка», 2015. 92 с.
7. Ashraf, Teara, Doh, Shu Ing and Vivian, WY Tam. The use of waste materials for concrete production in construction applications – IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 342, conference 1.
8. Черняк Л. П. Особливості структуроутворення дисперсних систем у технології портландцементу. *Технологический аудит и резервы производства*. 2013. Т. 6. № 5 (14). С. 8–10.
9. Chernyak, L., Sviderskyy, V., Tokarchuk, V., Dorogan, N. To the Question of Structure Formation of Dispersed Systems in Cement Technology. World Journal of Applied Chemistry, 2020. Vol. 5. Is. 3. P. 41–46.
10. Програмне забезпечення технології портландцементу / В. А. Свідерський, Л. П. Черняк, Н. О. Дорогань, А. С. Сорока. *Строительные материалы и изделия*. Киев, 2014. № 1 (84). С. 16–17.

УДК 678.046(031)54:66.022.32

АНАЛІЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНІ НАПОВНЮВАЧІВ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Любов Мельник, к. т. н., доц.,
Євгеній Рогізний
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Об'єктом дослідження стали дисперсні наповнювачі: андезит, цеоліт, перліт, зола виносу Бурштинської та Курахівської ТЕС, червоний шлам та червоний шлам випалений з додаванням 20 мас. % глини. Визначено густину дослідних наповнювачів і встановлено, що вона варіюється від 1,82 до 3,14 г/см^3. Насипна густина змінюється в межах від 0,81 до 1,42 г/см^3. Всі дослідні наповнювачі є гідрофільними максимальний кут змочування є 83°, зафіксовано для цеоліту, який в свою чергу має найнижчу поверхневу енергію 33,07 Дж/м^2.

Ключові слова: наповнювач, пікнометрична густина, кут змочування, поверхнева енергія.

Abstract. The object of the research was dispersed fillers: andesite, zeolite, perlite, fly ash from the Burshtyna and Kurakhivskaya thermal power stations, and pure and fired red mud with the addition of 20 wt. % clay.
The pyknometric density of the experimental fillers was determined and found to vary from 1.822 to 3.145 g/cm^3. Bulk density varies from 0.805 to 1.422 g/cm^3. All experimental fillers are hydrophilic, the maximum wetting angle is 830, recorded for zeolite, which in turn has the lowest surface energy of 33.07 J/m^2.

Key words: filler, pycnometric density, wetting angle, surface energy.

Наповнювачі в композиційних матеріалах використовуються для підвищення їх фізико-механічних властивостей. Введення наповнювачів до складу полімерного композиційного матеріалу (ПКМ) може покращити їх жорсткість, міцність, ударну в'язкість, термостабільність та інші наперед задані характеристики. Наповнювачі можуть бути введені до матриці в різних формах, таких як дисперсні частинки, волокна, нитки, нанотрубки, пластини та тканини.

Найбільш вживаними наповнювачами в композитах є волокна, що забезпечують армуючі властивості матриці та підвищують міцність та жорсткість. Однак, полімерні композиційні матеріали армовані волокнами мають анізотропію властивостей, тому викликає інтерес дослідження дисперсних наповнювачів зокрема вулканічного (перліт, цеоліт, андезит) та техногенного походження (червоний шлам, зола). Саме дослідженням властивостей даних наповнювачів і присвячена дана стаття.

Об'єктом дослідження стали дисперсні наповнювачі такі як: андезит, цеоліт, перліт, зола виносу Бурштинської (зола Б) та Курахівської (зола К) ТЕЦ та червоний шлам (ЧШ) – багатотонажні відходи виробництва глинозему ПрАТ «Запорізький алюмінієвий комбінат» та він же випалений з додаванням 20 мас. % глини (ЧШГ).

Методика роботи передбачала визначення кута змочування вказаних наповнювачів та розрахунок їх поверхневої енергії.

Поверхнева енергія є важливим фактором у визначенні змочування матеріалу рідинами. Це енергія, необхідна для створення одиниці площі нової поверхні матеріалу. Кут змочування є ще одним важливим фактором, який визначає ступінь контакту рідини з твердою поверхнею.

Дисперсні наповнювачі техногенного та вулканічного походження можуть мати різну поверхневу енергію та кути змочування залежно від їх хімічного складу та характеристик поверхні. Наприклад, полярні наповнювачі, такі як кремнезем і глини, як правило, мають вищу поверхневу енергію та нижчі контактні кути змочування з полярними рідинами, такими як вода, тоді як неполярні наповнювачі, такі як сажа, як правило, мають нижчу поверхневу енергію та вищі контактні кути змочування з неполярними рідинами, такими як масла.

Поверхневу енергію дисперсних наповнювачів можна визначити, вимірявши кут змочування краплі рідини на поверхні наповнювача. Кут змочування, також відомий як контактний кут – це кут, утворений між дотичною до поверхні розділу рідина–тверде тіло та дотичною до поверхні твердого тіла в точці контакту краплі (рис. 1).

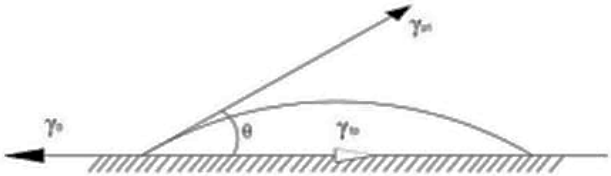


Рисунок 1 – Крапля рідини (зв'язуючого) на твердій поверхні

Змочування наповнювача полімерним зв'язуючим – необхідний етап виготовлення будь якого ПКМ.

Тож визначення даного параметра є досить важливим, його здійснювали по воді за допомогою рівняння Уошбурна:

$$\frac{h^2}{t} = \frac{r \times \sigma \times \cos\Theta}{2\eta}, \qquad (1)$$

де h – висота капілярного підняття, м; t – час підняття, с; r – радіус капіляру, м; cos Θ – косинус кута змочування; η – динамічна в'язкість змочувальної рідини, Па·с; σ – поверхневий натяг рідини, що змочує порошок, Н·м.

Перетворюючи це рівняння отримуємо:

$$\frac{2\eta \times h^2}{r \times \sigma \times t} = \cos\Theta\,. \qquad (2)$$

Виходячи зі значеня cos Θ розраховували поверхневу енергію дослідних наповнювачів за рівнянням Юнга, результати наведені в табл. 1.

Як свідчать результати досліджень пікнометрична густина для дослідних зразків знаходиться в межах від 1,822 до 3,145 г/см^3 і збільшується в ряду: зола Б<цеоліт<андезит<перліт<зола К<ЧШГ<ЧШ.

Разом з тим насипна густина змінюється в межах від 0,805 до 1,422 г/см^3 і має дещо іншу залежність: ЧШГ<Зола К<Цеоліт<Зола Б<Перліт<ЧШ<Андезит.

Це може свідчити про різну питому поверхню та форму і розмір часток дослідних наповнювачів, що може бути предметом наступних досліджень.

Таблиця 1 – Властивості поверхні наповнювачів

Зразок	Густина пікнометрична, г/см^3	Густина насипна, г/см^3	Кут змочування, град.	Поверхнева енергія, Дж/м^2
Цеоліт	2,22	1,01	83	33,07
Перліт	2,31	1,20	70	50,12
Андезит	2,28	1,42	67	53,14
ЧШ	3,14	1,27	74	45,02
ЧШГ	2,39	0,81	77	42,49
Зола Б	1,82	1,03	69	51,67
Зола К	2,32	0,91	79	39,58

Кут змочування показує, що всі дослідні наповнювачі є гідрофільними їх $\theta<90°$. Максимальне значення цього параметру зафіксовано для Цеоліту і становить 83°, при цьому він має найнижчу поверхневу енергію.

Отже, крайовий кут змочування характеризує процес утворення адгезійного з'єднання між наповнювачем та полімерним з'язуючим, що є необхідною умовою формування якісного ПКМ.

ВИСНОВКИ

Визначено пікнометричну густину дослідних наповнювачів і встановлено, що вона варіюється від 1,82 до 3,14 г/см^3. Насипна густина змінюється в межах 0,81 до 1,422 г/см^3. Всі дослідні наповнювачі є гідрофільними максимальний кут змочування є 83°, зафіксовано для цеоліту, який в свою чергу має найнижчу поверхневу енергію 33,07 Дж/м^2.

Список літератури

1. Курта С. А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання : навчальний посібник. Івано-Франківськ : Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2012. 302 с.

УДК 691.32

ВПЛИВ АКТИВНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБАВОК НА ВОДОПОТРЕБУ ЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Ігор Глуховський, к. т. н., доц.,
Владислав Глуховський, к. т. н., доц.,
Ольга Тупиця
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Встановлено вплив виду та кількості активних мінеральних добавок до цементу на водопотребу кінцевого продукту. Досліджено зміну водоцементного відношення тіста нормальної густини у цементах з добавками.

Ключові слова: портландцементний клінкер, активні мінеральні добавки до цементів, зола виносу, трепел, водоцементне відношення, тісто нормальної густини.

Abstract. The influence of the type and amount of active mineral additives to cement on the water consumption of the final product was determined. The change in the water-cement ratio of the dough of normal density in cements with additives was studied.

Key words: Portland cement clinker, active mineral additives to cements, ash removal, aspen, water-cement ratio, dough of normal thickness.

Зниження енергоємності та матеріалоємності національного продукту є першочерговою задачею розвитку промислового комплексу України. У галузі будівельного виробництва ця задача може бути вирішена шляхом зменшення витрат основного мінерального в'яжучого – портландцементного клінкеру, загальна енергоємність якого становить близько 7500 МДж на тонну, та за рахунок залучення до складу портландцементу активних мінеральних добавок. Одним з основних напрямів скорочення енергоємності будівельного виробництва, який відповідає існуючим світовим тенденціям, є зменшення кількості клінкерної складової у складі будівельних виробів, шляхом введення до складу цементів

загальнобудівельного призначення активних мінеральних компонентів, що знайшло відображення у діючих в України нормативних документах [1].

Згідно [1] передбачається можливість використання ряду активних мінеральних добавок, які можна використовувати при виробництві цементу. Але в Україні з них в наявності є тільки золи-виносу і пуцолани природного походження (трепел, опока, діатоміт). В твердіючому цементі вони здатні проявляти пуцоланову активність – зв'язувати вапно в низькоосновні гідросилікати при твердненні у нормальних умовах. Наряду з цим, оскільки дисперсність добавки співрозмірна з розмірами зерен цементу, водопотреба в'яжучого зростає зі збільшенням кількості введеної добавки, що, у відповідності до закону водоцементного відношення [2; 3], впливає на кінцеву міцність композицій.

За результатами дослідження було визначено вплив активних мінеральних добавок на водопотребу цементного тіста.

Для визначення впливу якісного та кількісного складу портландцементу на його реологічні характеристики, були виготовлені композиції на основі цементу типу ПЦ-І з добавками золи виносу Ладижинської ТЕС та трепелу Коноплянського родовища (Кіровоградської обл.) склади яких наведені у табл. 1.

Таблиця 1 – Склади композицій, що досліджувались

№ складу	Клінкер, мас. %	Вид добавки	Кількість добавки, мас. %	Тип цементу
1	100	—	0	ПЦ І
2	94	трепел	6	ПЦ ІІ-П
3	80	трепел	20	ПЦ ІІ-П
4	94	зола-виносу	6	ПЦ ІІ-З
5	80	зола-виносу	20	ПЦ ІІ-З
6	79	трепел+зола-виносу	21	ПЦЦ IV/А
7	65	трепел+зола-виносу	35	ПЦЦ IV/А
8	64	трепел+зола-виносу	36	ПЦЦ IV/Б
9	45	трепел+зола-виносу	55	ПЦЦ IV/Б

Результати дослідження залежності водопотреби цементу з активними мінеральними добавками, яка визначалася за В/Ц тіста нормальної густини наведені на рис. 1 та в табл. 2.

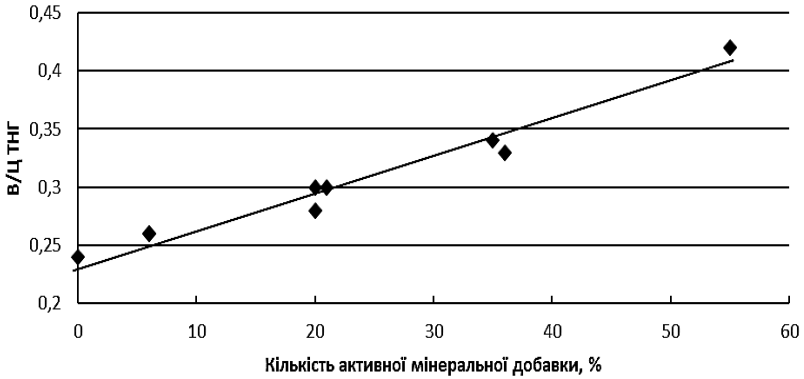


Рисунок 1 – Залежність В/Ц тіста нормальної густини від кількості активної мінеральної добавки у складі портландцементу

Таблиця 2 – Водоцементне відношення тіста нормальної густини для складів цементів з активною мінеральною добавкою

№ складу	Тип цементу (аналог)	Кількість добавки, мас. %	В/Цтнг
1	ПЦ I	0	0,24
2	ПЦ II-П	6	0,26
3	ПЦ II-П	20	0,30
4	ПЦЦ IV/А	21	0,30
5	ПЦЦ IV/А	35	0,34
6	ПЦЦ IV/Б	36	0,33
7	ПЦЦ IV/Б	55	0,42

При визначенні впливу виду та кількості активної мінеральної добавки на реологічні характеристики тіста нормальної густини (рис. 1) встановлено, що із збільшенням кількості добавки у складі портландцементу з добавкою пуцолани (аналог ПЦ II-П),

водопотреба тіста нормальної густини збільшується, що супроводжується збільшенням В/Ц$_{ТНГ}$ з 0,26 (при кількості добавки трепелу 6 мас. %) до 0,30 (при кількості добавки трепелу 20 мас. %).

Аналогічно, при збільшенні кількості добавки у складі портландцементу з добавкою золи-виносу (аналог ПЦ II-З), водопотреба тіста нормальної густини збільшується та супроводжується збільшенням В/Ц$_{ТНГ}$ з 0,26 (при кількості добавки золи-виносу 6 мас. %) до 0,28 (при кількості добавки золи-виносу 20 мас. %).

При збільшенні кількості комбінованої добавки (трепелу та золи-виносу) у складі пуцоланового цементу (аналог ПЦЦ IV/А), водопотреба тіста нормальної густини збільшується та супроводжується збільшення В/Ц$_{ТНГ}$ з 0,30 (при кількості добавки 21 мас. %) до 0,34 (при кількості добавки 35 мас. %).

Аналогічно, при збільшенні кількості комбінованої добавки (трепелу та золи-виносу) у складі пуцоланового цементу (аналог ПЦЦ IV/Б), водопотреба тіста нормальної густини збільшується та супроводжується збільшення В/Ц$_{ТНГ}$ з 0,33 (при кількості добавки 36 мас. %) до 0,42 (при кількості добавки 55 мас. %).

ВИСНОВКИ

Узагальнюючи результати, що отримані при визначенні водопотреби цементного тіста, можливо зробити висновок, що введення до складу портландцементу загальнобудівельного призначення активних мінеральних добавок призводить до збільшення водопотреби цементу, що супроводжується підвищенням значення В/Ц$_{ТНГ}$ та повинно, у подальшому, впливати на активність композицій на основі вказаних в'яжучих.

Список літератури

1. ДСТУ Б В.2.7-46:2010 Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови [Текст]. Чинний 2011-09-01. Київ : Вид-во Мінрегіонбуд україни, 2011. 20 с. (Національні стандарти України).
2. Баженов Ю. М. Технология бетона [Текст]. Москва : Изд. АСВ, 2003. 500 с. ISBN 5-93093-138-0.
3. Гоц В. І. Бетони і будівельні розчини [Текст] : підручник. Київ : КНУБА, 2003. 472 с. ISBN 966-7769-22-4.

УДК 667.6

ГАЛЬВАНІЧНІ ВІДХОДИ ПРОМИСЛОВОСТІ ЯК БАРВНИКИ В КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ

Марія Маслянчук[1],
Наталія Дорогань[2], к. т. н.,
Юлія Мірошниченко[1], к. т. н., доц.,
Лев Черняк[2], д. т. н., проф.,
Олег Шнирук[2]

[1] Політехнічний ліцей НТУУ «КПІ»
[2] КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Основою даного пошукового ініціативного дослідження стало вивчення результативності застосування відходів гальванічного виробництва машинобудівних підприємств України як барвників, що забезпечують декоративні властивості будівельних матеріалів та архітектурну виразність споруд.

Ключові слова: пігмент, барвник, гальваношлами, відходи, гіпс, лак, колір.

Abstract. The basis of this exploratory initiative study was the study of the effectiveness of the use of electroplating wastes of machine-building enterprises of Ukraine as dyes that provide decorative properties of building materials and architectural expressiveness of buildings.

Key words: pigment, dye, galvanic sludge, waste, gypsum, varnish, color.

Вступ. В Україні є велика кількість заводів машинобудування, побічними продуктами роботи яких є гальванічні відходи. На даний час розроблені технології їх нейтралізації та використання перероблено шламу при виробництві асфальту, бетону, керамзиту, тощо. У даній науковій роботі пропонується використання гальваношламів з великим вмістом барвних оксидів як пігмента в композиційних системах; досліджується ефективність використання гальванічних відходів як барвників. Встановлено, що забарвлення композиційних систем на основі мінерального (гіпсу) та полімерного (лаку) в'яжучих за допомогою перероблених гальванічних відходів

є результативним, адже при невеликій концентрації (до 25 %) отримано достатньо яскраві та приємні відтінки; виявлені ущільнюючі функції гальваношламу [1–3].

Експериментальна частина

Відомості про використані в експерименті гальваношлами

Як можливі техногенні барвники використали гальванічний шлам двох гальванічних підприємств України: Хмельницької (А) та Полтавської (В) областей (рис. 1).

А В

Рисунок 1 – Відходи гальванічного виробництва

Досліджувані відходи відрізняються за генезисом (відмінностями гальванічних виробництв), кольором, ступенем дисперсності та хімічним складом.

Однакова ступінь дисперсності проб відходів перед виготовлення досліджуваних зразків забезпечувалась розтиранням та просівом через сито 10 000 отв/см^2.

Надалі компоненти згідно складу дозували по масі та змішували для гомогенізації.

Для визначення хімічного складу проб гальванічних відходів застосовували рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА, ХКГ).

Метод РФА заснований на зборі та аналізі спектру, який виникає при опроміненні досліджуваного матеріалу рентгенівським випромінюванням.

За даними рентгенофлуоресцентного аналізу хімічний склад проби А гальванічних відходів характеризується переважною

кількістю сполук міді (89,51 %), суттєвою кількістю діоксиду силіцію, домішками фосфору, кальцію та заліза (табл. 1).

Таблиця 1 – Хімічний склад гальванічних відходів

Код проби	Вміст оксидів, %						
	SiO_2	$CuCl_2$	CuO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	Ni_2O_3	CaO
A	8,50	46,81	42,7	—	0,30	0,02	0,46
B	2,60	—	2,37	4,22	22,58	1,72	50,42
	$CaSO_4$	MgO	ZnO	CdO	SnO_2	P_2O_5	
A	—	—	—	—	0,21	0,89	
B	3,24	6,82	3,64	0,66	0,22	1,10	

Хімічний склад відходів проби В відзначається переважною кількістю оксидів кальцію та заліза (73 %), суттєвою кількістю оксидів магнію, хрому, цинку, кремнію, міді, домішками оксидів нікелю, фосфору та кадмію.

Експеримент на основі полімерного в'яжучого

Як мінеральне в'яжуче використовували будівельний гіпс марки Г-5, що широко використовується в будівельному комплексі України [4]. Склади дослідних сумішей на основі гіпсу характеризувались варіюванням вмісту гальванічних відходів в інтервалі 5–25 мас. % для проби А (табл. 2) та 5-15 мас. % для проби В (табл. 3).

Таблиця 2 – Склади дослідних сумішей на основі гіпсу

Код проби	Вміст компонентів, мас. %	
	гіпс Г-5	барвник А
m	100	—
m1	95	5
m2	90	10
m3	85	15
m4	75	25

Методика виготовлення зразків в даній роботі відповідала основам технологічного процесу, що є системою

взаємопов'язаних дій з моменту отримання вихідних даних до досягнення потрібного результату.

Таблиця 3 – Склади дослідних сумішей на основі гіпсу

Код проби	Вміст компонентів, мас. %	
	гіпс Г-5	барвник В
m	100	-
m5	95	5
m6	85	15

При виготовлені гіпсового тіста, що отримується шляхом змішування гіпсу і води до нормальної густини, проводили додаткову операцію, задана кількість техногенного пігменту змішувалась з водою, а потім цим розчином зачиняли гіпс. Це сприяло гомогенному розподілу пігменту в дослідній суміші.

Внутрішню поверхню форм для зразків-балочок злегка протирали мастилом і готове тісто вкладали до них. Заповнені форми струшували 5 разів, а залишки гіпсового тіста знімали ножем. Через 45 хв зразки обережно розформовували і через 2 год оцінювали досягнутий декоративний ефект.

Очевидно, що при введенні досліджуваних гальванічних відходів у гіпсову суміш досягається забарвлення зразків виробів. При цьому ступінь ефекту залежить від різновиду відходів та їх концентрації. Так, при застосуванні техногенного пігменту проби А в інтервалі його концентрації 525 % кольорова гама зразків змінюється від блідо салатного до світло зеленого тону (рис. 2).

Цьому ефекту відповідають оптичні характеристики поверхні зразків виробів: із збільшенням ступеню забарвлення коефіцієнт відбиття світла зменшується від 0,40 до 0,25 проти 0,75 для зразків без пігменту (рис. 3).

При використанні техногенного пігменту проби В в інтервалі його концентрації 5–15 % кольорова гама зразків змінюється від блідо бежевого до світло помаранчевого тону (рис. 4).

Цьому ефекту відповідають оптичні характеристики поверхні зразків виробів: із збільшенням ступеню забарвлення коефіцієнт

відбиття світла зменшується від 0,65 до 0,50 проти 0,75 для зразків без пігменту (рис. 5).

Рисунок 2 – Кольорова гама зразків гіпсу з барвником А

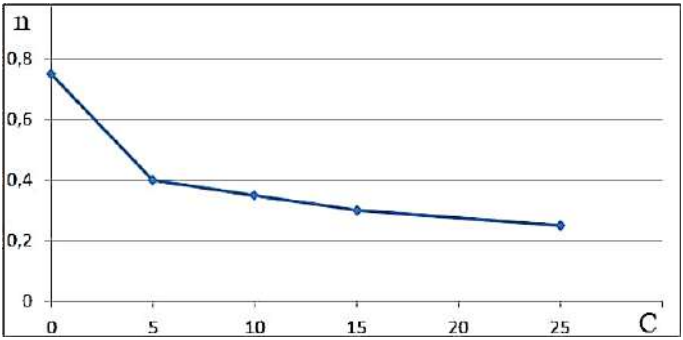


Рисунок 3 – Залежність коефіцієнту відбиття світла від концентрації техногенного барвника А

Отже, оптимальна концентрація пігменту А з гіпсом 5–25 %, ми отримуємо спектр від салатового до світло зеленого,

а пігменту В з цим самим в'яжучим до 15 % для отримання гамми від бежевого до світло помаранчевого кольорів. При більшій концентрації робота з матеріалом неможлива, адже гіпс занадто швидко твердіє.

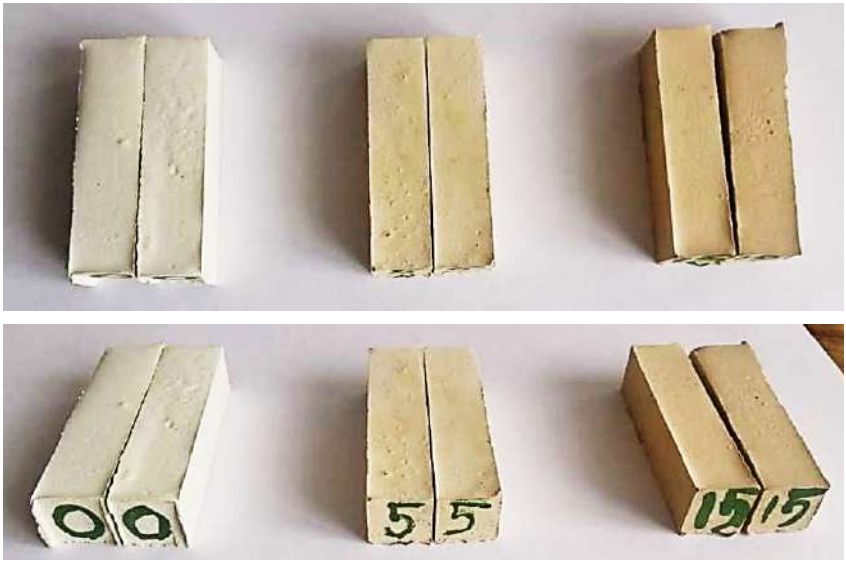


Рисунок 4 – Кольорова гама зразків гіпсу з барвником В

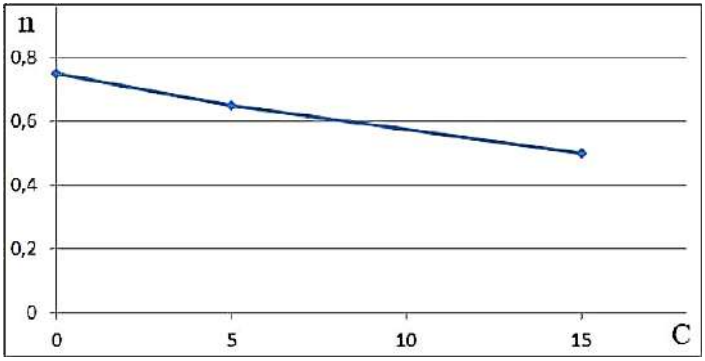


Рисунок 5 – Залежність коефіцієнту відбиття світла від концентрації техногенного барвника В

Експеримент на основі полімерного в'яжучого

Як полімерні в'яжучі застосовували безкольорові водно-дисперсні лаки на основі акрилу марок Novoset 3340 та TRIORA wood, що використовується в Україні. Склади дослідного покриття на основі лаку [5] характеризувались варіюванням вмісту гальванічних відходів в інтервалі 2–20 мас. % (табл. 4–6).

Таблиця 4 – Склади дослідного покриття на основі лаку

Код проби	Вміст компонентів, мас. %	
	Novoset 3340	барвник А
1р	98	2
2Р	90	10
3Р	80	20

Таблиця 5 – Склади дослідного покриття на основі лаку

Код проби	Вміст компонентів, мас. %	
	TRIORA wood	барвник А
р	100	—
Р1	98	2
Р2	90	10
Р3	80	20

Таблиця 6 – Склади дослідного покриття на основі лаку

Код проби	Вміст компонентів, мас. %	
	TRIORA wood	Барвник В
Р	100	-
р4	98	2
Р5	90	10
р6	80	20

Підготовка зразків дослідного покриття включала дозування компонентів по масі, змішування та гомогенізацію, нанесення пензлем на поверхню, термічну обробку за температури 110 °С протягом 15 хв.

Встановлено, що аналогічно до зразків гіпсу, при введенні досліджуваних гальванічних відходів в лак досягається

забарвлення зразків покриття. При цьому ступінь ефекту залежить від різновиду лаку, відходів та їх концентрації. Так, при застосуванні техногенного пігменту проби А в інтервалі його концентрації 2–20 % кольорова гама зразків покриття на основі лаку Novoset 3340 змінюється від світло бірюзового до темно бірюзового тону (рис. 6).

При застосуванні техногенного пігменту проби А в інтервалі його концентрації 2–20 % кольорова гама зразків покриття на основі лазурі TRIORA wood змінюється від світло бірюзового до бірюзового тону (рис. 7).

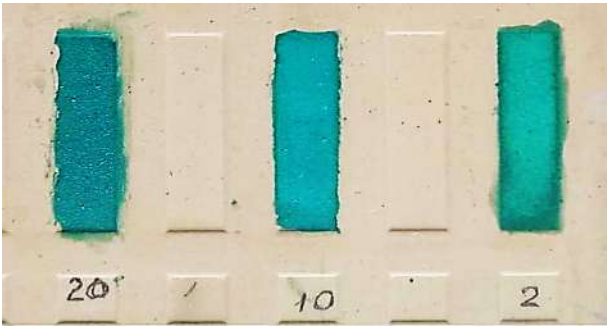


Рисунок 6 – Кольорова гама зразків на основі лаку Novoset 3340 з барвником А

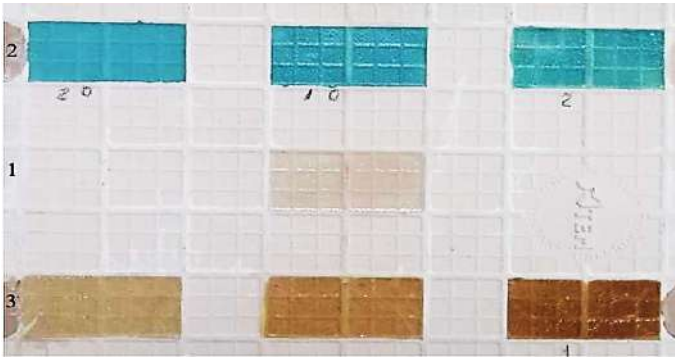


Рисунок 7 – Кольорова гама зразків на основі лазурі TRIORA wood (1) та з барвниками А (2) і В (3)

При застосуванні техногенного пігменту проби В в інтервалі його концентрації 2–20 % кольорова гама зразків покриття на основі лаку TRIORA wood змінюється від світло бежевого до помаранчевого тону.

Отже, оптимальна концентрація і пігменту А, і пігменту В з полімерним в'яжучим до 20 %, в результаті отримуємо яскраві кольори, також варто зазначити, що чим більша концентрація пігменту, тим менша прозорість. При більшій концентрації робота з матеріалом неможлива, бо він втрачає свої властивості і стає розсипчастим.

ВИСНОВКИ

Експериментально доведено, що утилізація гальванічних відходів як барвників у хімічній технології будівельних композиційних матеріалів сприятиме комплексному вирішенню задач підвищення ефективності виробництва, ресурсозбереження, екології та буде достатньо доступною за ціною. Саме ж використання кольорових будівельних матеріалів є значним фактором привабливості та виразності споруд різного призначення.

Список літератури

1. Сухі гіпсові і фосфогіпсові суміші із застосуванням ефективних модифікаторів. *Строительные материалы и изделия*. 2012. № 6. С. 20–23.
2. Пащенко Т. М., Світла З. І. Будівельне матерілознавство : навчальний посібник. Київ : Аграрна освіта, 2009. 434 с.
3. Лакофарбові матеріали. *Термінологічний словник-довідник з будівництва та архітектури* / Р. А. Шмиг, В. М. Боярчук, І. М. Добрянський, В. М. Барабаш ; за заг. ред. Р. А. Шмига. Львів, 2010. С. 116.
4. Визір В. О., Громовий І. В. Кольорова та металізована кераміка. Київ : Будівельник, 1973. 88 с.
5. Інтернет-журнал про покриття "GidpoKraske" рубрика про лаки. URL: https://gidpokraske.ru/laki/vidy-lakov

УДК 666.94

ВПЛИВ КРИСТАЛІЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ С3А ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ НА РУХОМІСТЬ БЕТОННОЇ СУМІШІ

Анастасія Бєлоград
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Портландцементний клінкер містить кубічну та орторомбічну форми алюмінату кальцію, окремо або в комбінації, де моноклінної модифікації не спостерігається.
Було проведено дослідження утворення різних поліморфних модифікацій трикальцієвого алюмінту $3CaOAl_2O_3$, присутніх у портландцементному клінкері, виробленого з різною кількістю оксиду натрію та калію у співвідношенні з оксидом сульфуру (IV) в сировинній суміші та їх впливу на реологічну поведінку цементів, що містять $3CaOAl_2O_3$ кубічної та/або орторомбічної модифікації, у бетоні.

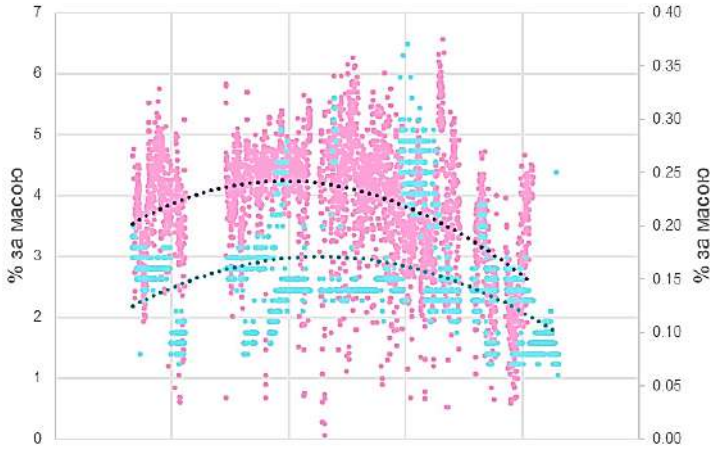
Ключові слова: портланцементний клінкер, трикальцієвий алюмінат, кубічна модифікація, орторомбічна модифікація, портландцемент, реологія цементу.

Abstract. Portland cement clinker contains cubic and orthorhombic forms of calcium aluminate, alone or in combination, where monoclinic modification is not observed.
The formation of various polymorphic modifications of tricalcium aluminate $3CaOAl_2O_3$ present in Portland cement clinker produced with different amounts of sodium and potassium oxides in relation to sulfur (IV) oxide in the raw mix and their influence on the rheological behavior of cements in concrete containing cubic or/and orthorhombic modification $3CaOAl_2O_3$ was studied.

Key words: portland cement clinker, tricalcium aluminate, cubic modification, orthorhombic modification, portland cement, cement rheology.

Кристалічна структура $3CaOAl_2O_3$ в портланцементному клінкері в основному визначається включенням лужних оксидів: K_2O та Na_2O та їх співвідношенням до оксиду сульфуру (IV), а також є функцією швидкості охолодження клінкеру, обидві дії спільно впливають на зміни реакційної здатності клінкерів, і як наслідок, мають вплив на реологію бетонних сумішей.

Точна кількісна оцінка фаз, включаючи пропорції поліморфів $3CaOAl_2O_3$, може бути досягнута за допомогою рентгенівської дифракції. Кореляції між вмістом лугів Na_2O, K_2O і SO_3 можуть свідчити про часткове заміщення CaO та включення Na_2O або K_2O у вакантне місце кубічного $3CaOAl_2O_3$, що призводить до утворення орторомбічної фази (рис. 1), що побудований на основі результатів рентген-дифракційного та рентген-флуоресцентного аналізу портландцементу ПЦ І 500, в перерахунку на клінкер.



..... – результуюча крива вмісту Na_2O, % за масою;
..... – результуюча крива вмісту
орторомбічної модифікації $3CaOAl_2O_3$, % за масою

Рисунок 1 – Залежність вмісту оксиду Na_2O
на кількості орторомбічної модифікації $3CaOAl_2O_3$

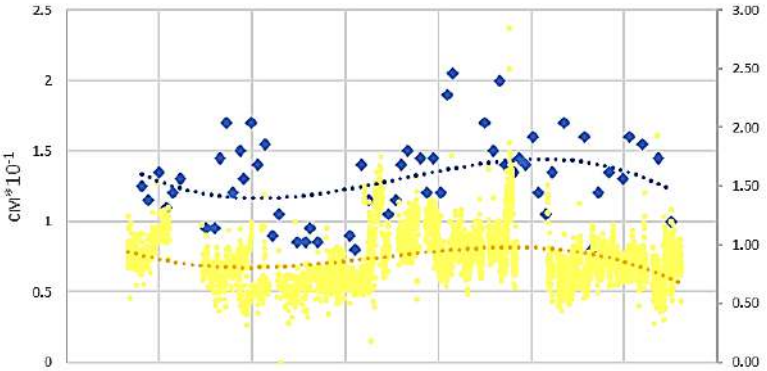
Так як лужні оксиди у процесі спікання клінкеру не залишаються у вільному стані, а утворюють сполуки з триоксидом сірки у вигляді мінералів арканіту (K_2SO_4), афіталіту ($Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$), та лангбеніту ($2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$), відповідно з точки зору ведення процесу випалу, та утворення певної поліморфної модифікації трикальцієвого алюмінату, важливо контролювати співвідношення

оксиду сульфуру (IV) до вмісту лужних оксидів, за наступною формулою (1):

$$S/A=(SO_3/80)/((K_2O/94)+(Na_2O/62)-(Cl_2/71)). \quad (1)$$

Коли співвідношення S/A нижче ніж 1, тобто насичення не відбувається і оксиди циркулюють у пічній системи, не зв'язуючись в сульфати, вони починають входити в кристалічну структуру кубічного 3CaOAl2O3 викликаючи його поліморфне перетворення в орторомбічну модифікацію. З рис. 2 видно, що залежність збереженості пластичності бетонної суміші корелюється зі значенням S/A.

Для дослідження даного впливу до бетонної суміші не вводились пластифікуючі добавки, випробування проводилось за однакових умов та рецептури.



..... – результуюча крива осадки конуса бетонної суміші після 90 хвилин після змішування, см;

..... – результуюча крива співвідношення S/A

Рисунок 2 – Залежність пластичності бетонної суміші від співвідношення S/A

ВИСНОВКИ

1. У роботі проведено аналіз поліморфних модифікацій трикальцієвого алюмінату та виявлено залежність, що кубічна

модифікація 3CaOAl2O3 менш активна під час реакції гідратації, ніж орторомбічної, що має позитивний вплив на реологічні властивості цементу в бетоні. Пластичність покращується в 1,5 рази.

2. Досліджено і виявлено, що співвідношення вмісту триоксиду сульфуру до оксидів натрію та калію має прямий плив на формування кубічної модифікації 3CaOAl2O3. Оптимальне співвідношення лежить в межах від 1 до 1,2.

DOI https://doi.org/10.36059/978-966-397-305-0-3

Розділ 3

КЕРАМІЧНІ ТА СКЛОПОДІБНІ МАТЕРІАЛИ (МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИРОБИ)

УДК 666.3

ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ДЕРЕВООБРОБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ У ВИРОБНИЦТВІ КЕРАМІЧНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Ірина Суббота, к. т. н., доц.,
Лариса Спасьонова, к. х. н., доц.,
Катерина Фесун
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Метою дослідження було вивчення властивостей керамічних мас на основі місцевої мінеральної сировини шляхом модифікації її відходами деревообробної промисловості. Сучасні будівельні матеріали є довговічними, екологічними та природними. Вони забезпечують підвищену комфортність будівель завдяки створенню сприятливого температурного клімату та вологості приміщень. Застосування промислових відходів у виробництві будівельних матеріалів сприяє зниженню матеріалоємності та енергоємності виробництва. Також впровадження вторинної сировини дозволяє зменшити використання мінеральних ресурсів і знизити собівартість готової продукції. Для виробництва матеріалів будівельного призначення застосовували місцеву полімінеральну глинисту сировину в композиції з відходами деревообробної промисловості. Результати проведених досліджень показали, що оптимальна міцність зразків досягається при використанні сировинної суміші і добавок,

що вигорають, однакової дисперсності. Встановлено, що збільшення дисперсності добавок, що вигорають, і температури випалу зразків сприяє збільшенню міцності отриманих матеріалів.

Ключові слова: глиниста сировина, відходи деревообробної промисловості, керамічні матеріали, будівельна кераміка.

Abstract. The purpose of the study was to explore the properties of ceramic masses based on local mineral raw materials by modifying them with waste from the woodworking industry. Modern building materials are durable, ecological, and natural. They provide increased comfort of buildings due to the creation of a favorable temperature climate and humidity of the premises. The use of industrial waste in the production of building materials helps to reduce the material and energy intensity of production. Also, the introduction of secondary raw materials allows to reduce the use of mineral resources and reduce the cost of finished products. To produce construction materials, local polymineral clay raw materials were used in a composition with waste from the woodworking industry. The results of the conducted research showed that the optimal strength of the samples is achieved in case of using a mixture of raw materials and burning additives of the same dispersion. It was defined that increasing the dispersion of additives that burn out and the firing temperature of the samples contributes to increasing the strength of the obtained materials.

Key words: clay raw materials, woodworking industry waste, ceramic materials, building ceramics.

Базова галузь будівельної промисловості – виробництво будівельних матеріалів – у зв'язку з високою енергоємністю є однією з найбільш постраждалих під час військових дій. В даний час постає питання про гостру нестачу сучасних будівельних матеріалів та виробів. Україна має всі можливості для розвитку виробництва будівельних матеріалів. Зростання обсягів вітчизняного виробництва будівельних матеріалів та розробка нових видів кераміки є сьогодні актуальним і одним із пріоритетних напрямів виведення будівництва із кризової ситуації. Однак виснаження запасів високоякісних глин призводить до необхідності ширшого використання місцевої сировини для кераміки будівельного призначення.

Для реалізації потенціалу місцевої мінеральної сировини та впливу на її властивості різних добавок необхідно вивчення фізико-хімічних процесів, що відбуваються при сушінні та випаленні глин та їх сумішей. Застосування мінеральних та органічних

промислових відходів у виробництві будівельних матеріалів є одним із основних напрямків зниження матеріаломісткості та енергоємності цього багатотоннажного виробництва. Ці відходи за своїм хімічним складом і технічними властивостями близькі до природної сировини, а в багатьох випадках мають ряд переваг такі як попередня термічна обробка, підвищена дисперсність та інші.

Утилізація промислових відходів сприяє розширенню сировинної бази керамічної промисловості, будучи економічно ефективною і спрямована на вирішення екологічних та соціальних проблем. Застосування вторинної сировини дає можливість зменшити споживання мінерально-сировинних ресурсів і знизить собівартість готової продукції, оскільки відходи в 2–3 рази дешевші за природну сировину.

Для виробництва ефективних будівельних матеріалів використовують відходи деревообробної промисловості, такі як тирса, стружка, деревне борошно, кора тощо. Застосування матеріалів на основі деревних відходів, поряд з високими техніко-економічними показниками, забезпечує архітектурну виразність, гарний повітрообмін та мікроклімат приміщень, покращені теплотехнічні показники.

Метою даної роботи було дослідження впливу відходів деревообробної промисловості на характеристики керамічних матеріалів з місцевої легкоплавкої глини Київського області.

Відходи деревообробної промисловості такі як тирса і деревна зола вводили в керамічну масу у кількості до 10 %. Вони використовуються як пароутворююча складова, що сприяє економії енергії при випаленні. У ході проведених досліджень вивчали вплив дисперсності добавки відходів деревообробки на міцність отриманих зразків.

В роботі вивчали вплив дисперсності вигоряючої добавки (тирса) на міцність зразків при різних температурах випалу. На рис. 1 показана залежність міцності зразків на стиск залежно від дисперсності вигоряючої добавки і температури випалу. Дисперсність вихідної глинистого сировини становила менше ніж 1 мм.

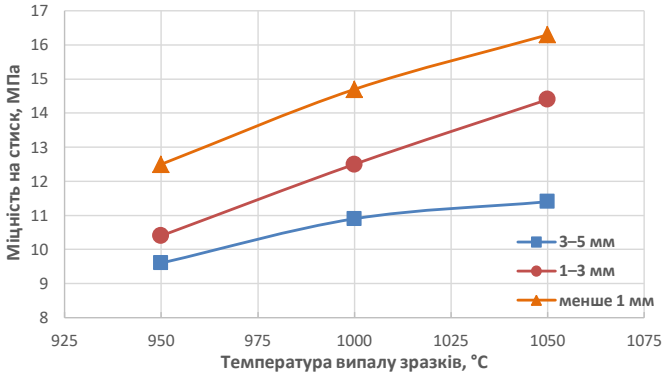


Рисунок 1 – Міцність зразків на стиск в залежності від дисперсності вигоряючої добавки і температури випалу при величині дисперсності вихідної глинистої сировини 1,0 мм

Аналіз отриманих результатів показав, що кращі показники міцності досягалися у зразках при дисперсності вихідної глинистої сировини та тирси при співвідношенні 1:1.

Результати дослідження міцності в залежності від температури випалу і дисперсності добавки, що вигорає при величині дисперсності вихідної глинистої сировини 0,8 мм наведені на рис. 2.

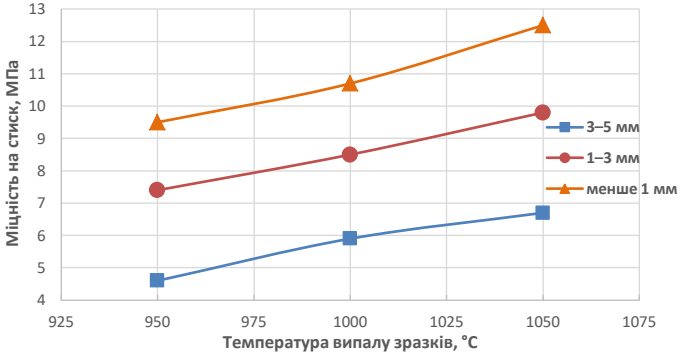


Рисунок 2 – Міцність зразків на стиск в залежності від дисперсності вигоряючої добавки і температури випалу при величині дисперсності вихідної глинистої сировини 0,8 мм

На рис. 3 наведені результати дослідження впливу добавки, що вигорає, залежно від температури випалу при дисперсності вихідної глинистої сировини менше 0,5 мм.

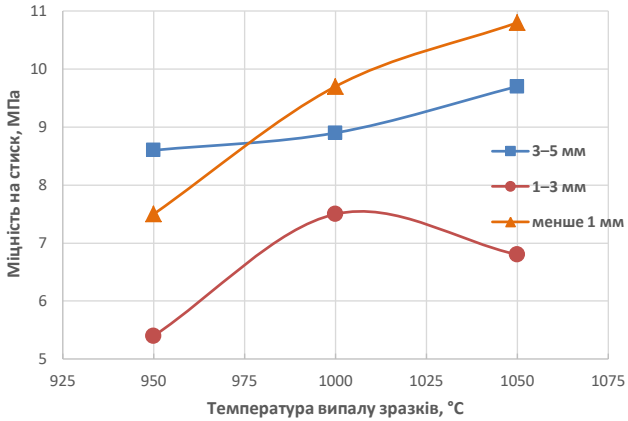


Рисунок 3 – Міцність зразків на стиск в залежності від дисперсності вигоряючої добавки і температури випалу при величині дисперсності вихідної глинистої сировини 0,5 мм

Результати проведених досліджень показали, що оптимальна міцність зразків досягається при використанні сировинної суміші і добавок, що вигорають, однакової дисперсності. Встановлено, що збільшення дисперсності добавок, що вигорають, і температури випалу зразків сприяє збільшенню міцності отриманих матеріалів.

Список літератури

1. Clifton, E. Beyer. Ceramic Technology and Its Impact on Curriculum Development in Industrial Technology University of Wisconsin. Madison, 1991. 396 p.
2. Wolfram, Höland, George, H. Beall. Glass – ceramic Technology. Wiley – American Ceramic Society, 2020. 448 p.

УДК 666.1+622:502.7:553.068.546.711

УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ МЕТАЛУРГІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ З ВИКОРИСТАННЯМ СКЛЯНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Наталія Жданюк, к. т. н.,
Катерина Криворучко
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. У роботі вивчено можливість утилізації відходів збагачення залізних руд за скляною технологією. Вивчено вплив добавок MgO и Na_2O до відходів рудозбагачення на технологічні характеристики синтезованого скла. Встановлено оптимальну температуру синтезу, відпалу та кристалізації зразків скла у системі (Fe_2O_3-FeO)-SiO_2-MgO-Na_2O. Розроблено склади нових склокристалічних матеріалів з декоративними властивостями, що дозволить утилізувати відходи рудозбагачення залізних руд та значно підвищити рівень екологічної безпеки району їх накопичення.

Ключові слова: відходи гірничо-металургійного комплексу, склоутворення, кристалізаційна здатність, термічний коефіцієнт лінійного розширення, в'язкість.

Abstract. The article explores the possibility of recycling iron ore enrichment by glass technology. Based on the research, the influence of MgO and Na_2O additives on the ore wastes on the technological characteristics of the synthesized glass was established. The optimum temperature for synthesis, annealing and crystallization of glass samples in the (Fe_2O_3-FeO)-SiO_2-MgO-Na_2O system was determined. Warehouses of new glass-crystalline materials with decorative properties have been developed, which will allow utilization of iron ore ore dressing waste and significantly increase the environmental safety level of their accumulation area.

Key words: wastes of the mining and metallurgical complex, glass formation, crystallization ability, thermal coefficient of linear expansion, viscosity.

Виклад матеріалу. Внаслідок роботи гірничо-збагачувальних комбінатів (ГЗК) Кривбасу накопиченні відвали порід, так званих «хвостів» збагачення, що створюють серйозні економічні та екологічні проблеми [1].

«Хвости» збагачення руд представляють собою пісок темно-сірого кольору з високим вмістом заліза. Вони можуть бути віднесені до феро- та феросилікатних систем. Специфічною особливістю відходів рудозбагачення ГЗК Криворіжського басейну є неймовірно висока кількість оксидів заліза (12–15 мас. %) [2]. При цьому Ферум(II) оксид та Ферум(III) оксид містяться приблизно у однакових кількостях. Основним компонентом хвостів рудозбагачення є Силіцій(IV) оксид. У відходах присутні у невеликих кількостях оксиди лужноземельних металів, алюміній оксид, а також фосфор та сірка, вміст яких незначний. Таким чином, у хвостах рудозбагачення присутні всі ті компоненти, що у тій чи іншій мірі містяться у більшості стекол. Виключення складають тільки оксиди заліза.

У зв'язку з переважаючим вмістом кремнезему (SiO_2) і оксидів заліза (Fe_2O_3 та FeO), даний склад можна розглядати як бінарну систему. Така система характеризується високою тугоплавкістю та не може безпосередньо бути використана у класичній скляній технології [3]. Тому до складу шихти, крім відходів рудозбагачення потрібно ввести компоненти, що понижують температуру варки – плавні. У даній роботі, у якості підшихтовки використано MgO та Na_2O [4].

В'язкісні характеристики стекол даної системи не можуть бути визначені безпосередньо за класичними методами оскільки дані склади дуже схильні до кристалізації [5]. Тому ми обмежились двома характеристичними температурами, а саме: температурою відпалу Tg і температурою розм'якшення під навантаженням Tp. Вони побічно можуть надати уявлення про еволюцію в'язкості в певному інтервалі температур. Ці температури були визначені методом дилатометрії (рис. 1).

Найбільш тугоплавкими є висомагнезіальні склади. Можна констатувати, що фронт ізоліній Tg, і Tp в бік зниження їх значень віддаляється спочатку від цих складів, а потім від сторони трикутника «Х» – MgO. Сильну флюсуючу дію надає Na_2O [4].

Розраховані значення ТКЛР стекол представлені у вигляді діаграми на рис. 2.

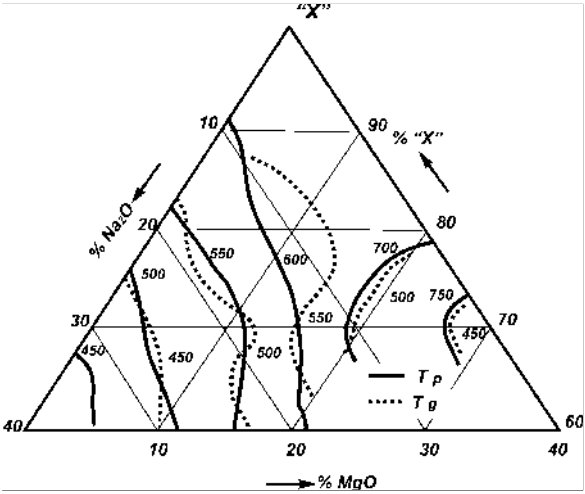


Рисунок 1 – Розподіл дилатометричних температур розм'якшення (Тр) та температури відпалу (Tg) у системі (Fe2O3-FeO)-SiO2-MgO-Na2O

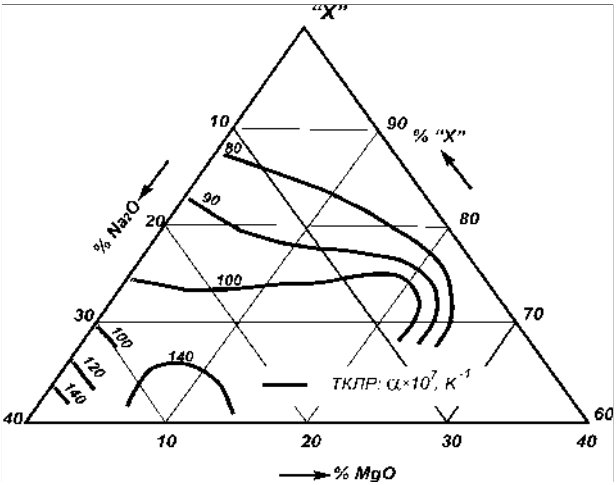


Рисунок 2 – Розподіл значень ТКЛТР у системі (Fe2O3-FeO)-SiO2-MgO-Na2O

В досліджуваній системі ТКЛР змінюється в діапазоні $(8 \div 140) \times 10^{-7}$, K^{-1}. Переважний вплив на збільшення ТКЛР Р в області високомагнезіальних складів виказує зменшення вмісту MgO, а потім – збільшення вмісту Na_2O.

На рис. 3 наведена бальна оцінка здатності до кристалізації декотрих складів та відповідна температура екзоефекта.

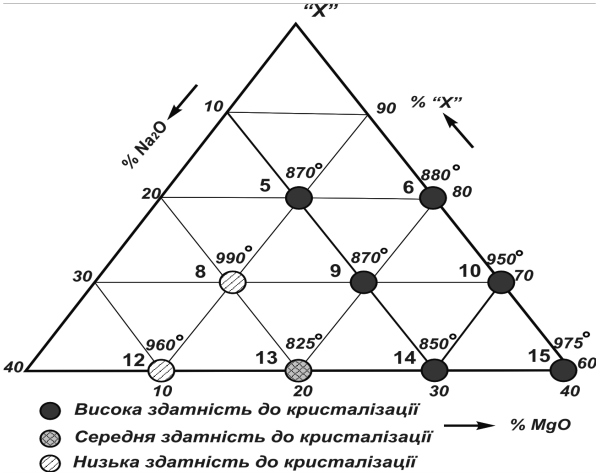


Рисунок 3 – Здатність до кристалізації стекол у системі $(Fe_2O_3\text{-}FeO)\text{-}SiO_2\text{-}MgO\text{-}Na_2O$

Закристалізовані зразки непрогнозовано покращували або погіршували свої декоративні властивості у порівнянні з вихідними.

Рентгенофазовий аналіз був здійснений вибірково для двох складів, позначених точками 2 і 5. Як витікає з рентгенограми, в продуктах кристалізації широко представлені мінерали на основі оксидів феруму; гематит – Fe_2O_3; феріт – Fe_3O_4; феро-магнезіальная шпінель – $MgO \cdot Fe_2O_3$. Присутні також силікати кальцію і магнію: діопсид – $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$; кліноенстатит – $MgO \cdot SiO_2$. У висококремнеземистого складу № 2 в продуктах кристалізації пристуній також кристобаліт – SiO_2.

Важливою технологічною властивістю розплаву є здатність до формування. Для всіх зразків можуть бути застосовані наступні

методи: вилив в форму або прокат [6]. Всі склади, крім 1,3 та 14 показали високі формувальні властивості.

Більшість зразків мали глибокий чорний колір та глянцеву поверхню, зразки № 5 та 13 а деякі мали розводи оливкового на димчаго кольору відповідно. Після кристалізації зразки скла з підвищеним вмістом Na_2O набували бурого відтінку, що пояснюється наявністю феріту та погіршує декоративні властивості (рис. 4).

Рисунок 4 – Фотографії отриманих зразків скла та склокристалічних матеріалів

Враховуючи всі характеристики зразків можна констатувати, що для виробництва лицювальних матеріалів можуть бути використані склади № 2, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 15. Оптимальними складами є 5, 6, 10 та 15.

ВИСНОВКИ

У роботі проведено комплексне дослідження склоутворення у системах $(FeO+Fe_2O_3)$-MgO-Na_2O-SiO_2. Вивчено вплив хімічного складу на варильні та формувальні характеристики скляної маси, а також визначено температури відпалу і розм'якшення скла.

Встановлені оптимальні склади шихти для отримання облицювальних матеріалів з високими технологічними характеристиками та декоративним ефектом.

Досліджено кристалізаційну здатність складів у системах $(FeO+Fe_2O_3)$-MgO-Na_2O-SiO_2. Для всіх складів визначений оптимальні режими термообробки з метою отримання

склокристалічних матеріалів та вивчено вплив хімічного складу на властивості ситалів.

Таким чином, проведені дослідження підтвердили, що технологічні властивості силікатних розплавів на основі відходів рудозбагачення можуть бути утилізовані за скляною технологією.

Список літератури

1. Губіна В. Г., Кадошніков В. М., Заборовський В. С., Кузенко С. В., Горлицький Б.О, Бондаренко Г. М. Вивчення можливості використання відходів збагачення залізистих кварцитів в народному господарстві. Зб. наук. пр. ІГНС НАН України «Геохімія та екологія». Вип. 14. Київ, 2007. С. 156–165.
2. Piatak, N. M., Parsons, M. B., Seal II, R. R. Characteristics and environmental aspects of slag : a review. Applied Geochemistry. 2015. Vol. 57. P. 236–266.
3. Племянніков М. М., Жданюк Н. В. Феросилікатні склокристалічні матеріали на основі відходів рудозбагачення. *Питання хімії та хімічної технології*. 2021, № 2. С. 95–103.
4. Сметана О. М., Сметана Н. А. Літогеохімічна концепція поводження з відходами збагачення руд. *Екологія і природокористування*. 2011. Вип. 14. С. 178–184.
5. Племянніков М. М., Жданюк Н. В. Вивчення можливості утилізації відходів металургійних виробництв для отримання склокристалічних матеріалів. Norwegian Journal of development of the International Science. 2020. № 42. P. 51–58.
6. Жданюк Н. В., Племянніков М. М. Новий склокристалічний матеріал на основі відходів металургійних виробництв. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій* : матеріали міжнар. наук.-практ. конф., присвяченої 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова (Харків, 7–8 листоп., 2019 р.). Харків, 2019. С. 126.

УДК 628.316.12:666.3-1

КЕРАМІЧНІ СОРБЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КАОЛІНУ

Володимир Павленко, к. т. н., доц.,
Вікторія Тобілко, к. т. н., доц.,
Антоніна Бондарєва
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Представлені результати розробки термохімічного методу отримання поруватих матеріалів мулітової структури. Показано, що сорбційні властивості можуть бути покращені шляхом нанесення шару цеоліту.

Ключові слова: каолін, муліт, поруватий матеріал, цеоліт.

Abstract. The presented results of the development of a thermochemical method for obtaining porous materials with a mullite structure. It is shown that the sorption properties can be improved by applying a layer of zeolite.

Key words: kaolin, mullite, porous materials, zeolite.

Розробка ефективних сорбційних матеріалів для вилучення з водних середовищ важких металів, радіонуклідів, органічних речовин та інших токсикантів на основі дешевої та доступної сировини є актуальним екологічним завданням сьогодення. Природні шаруваті алюмосилікати та продукти їх модифікації, зокрема, поруваті керамічні матеріали, є перспективною силікатною сировиною для одержання сорбентів. На їх основі можна синтезувати зразки із широко розвиненою поруватою структурою, які відрізняються високою термо- та кислотостійкістю, механічною міцністю, сорбційною здатністю і селективністю [1]. На ефективність застосування поруватої кераміки у водоочищенні суттєво впливає як морфологія поверхні сорбентів, так і форма та розміри пор. Основними методами формування поруватих керамічних структур, як відомо, є використання вихідної сировини монофракційного складу, введення добавок, які сприяють утворенню пор,

зокрема, вигоряючих, хімічне пороутворення, спучування при термообробці та інші методи [2; 3].

В даній роботі для синтезу поруватих керамічних матеріалів запропоновано термохімічний метод активації гранульованих зразків, виготовлених на основі каоліну Глуховецького родовища. Відомо, що при температурах вище 1000 °С в каолініті, основному породоутворюючому мінералі каолінових глин, відбуваються структурні перетворення з утворенням муліту і виділенням аморфного діоксиду кремнію, який добре розчиняється у розчинах гідроксидів лужних металів. При наступній обробці продукту випалу розчинами гідроксиду натрію аморфний кремнезем переходить в розчин з отриманням пористого керамічного матеріалу мулітової структури.

З іншої сторони, фізико-хімічні характеристики пористої кераміки, в першу чергу сорбційні, можуть бути поліпшені шляхом осадження на її поверхні речовин з активними функціональними групами, в тому числі, цеолітів. Отримані при цьому нові матеріали, зберігаючи фізико-хімічні та механічні властивості керамічної матриці, набувають нових характеристик, зокрема, підвищену селективність та обмінну ємність [4; 5].

Метою даної роботи було одержання поруватих керамічних матеріалів для захисту водного середовища від забруднення іонами важких металів. Для досягнення поставленої задачі було отримано спочатку порувату силікатну матрицю, шляхом високотемпературної активації каолінових гранул з наступною обробкою продуктів випалу лужними розчинами. При цьому досліджували вплив температури, концентрації розчину та часу вилуговування на хімічний та мінералогічний склад отриманих фаз та їх фізико-хімічні властивості.

Гранули на основі каоліну отримували методом пластичного формування. Одержані зразки розміром 5–6 мм після висушування випалювали у муфельній печі при температурі 1100 °С впродовж декількох годин. Після цього керамічні матриці на основі муліту, отримані термохімічним методом, обробляли сумішшю розчинів силікату та алюмінату натрію з метою осадження на їх поверхні

цеолітних фаз і визначали фазовий склад та фізико-хімічних характеристики одержаних матеріалів.

Для визначення хімічного і мінералогічного складу вихідних зразків та продуктів синтезу використовували методи хімічного, рентгенофазового та диференційно-термічного аналізу.

В результаті проведених досліджень визначено оптимальні умови процесу термохімічної активації каолінових гранул, які дозволяють практично повністю видалити аморфний діоксид кремнію з термообробленого каоліну і отримати керамічний матеріал на основі муліту хімічного складу 63–65 % Al_2O_3, 23–25 % SiO_2. Синтезовані зразки мають загальну пористість 45–52 %, міцність на стиск 37–40 МПа і можуть бути використані в якості неорганічної матриці для виготовлення ефективних сорбентів та пористих фільтруючих матеріалів. Мулітова структура отриманих пористих керамічних матеріалів підтверджена рентгенофазовим та диференційно-термічними аналізами.

Встановлено, що характеристики цеолітної фази та фізико-хімічні властивості одержаного матеріалу залежать від умов синтезу. Показано, що при певних умовах проведення синтезу (температура, час перемішування, співвідношення компонентів) сорбційні властивості модифікованого матеріалу щодо іонів кобальту значно вище, ніж у вихідного. Комплексне фізико-хімічне дослідження складу цеолітної фази показало, що вона за своїми рентгенографічними та кристалооптичними характеристиками представлена цеолітом NaP (філіпсит). Отриманий модифікований керамічний матеріал має високу сорбційну здатність до катіонів металів, зокрема, ступінь вилучення іонів кобальту з модельних розчинів, які містять 10 мг/дм^3 Co^{2+}, перевищує 93 %.

Таким чином, керамічні пористі матеріали на основі каоліну, модифіковані цеолітами, можуть бути перспективними матеріалами для вилучення важких металів та інших токсикантів з природних водних об'єктів та промислових стоків.

Список літератури

1. Sujin, Lee, Jang-Hoon, Ha, Jongman, Lee, et al. Preparation and Characterization of a Low-Cost and Natural Material-Based Reticulated Porous Diatomite-Kaolin Composite. Appl. Sci., 2020. 10 (6), 2125.
2. David, O. Obada, David Dodoo-Arhin, et al. The impact of kaolin dehydroxylation on the porosity and mechanical integrity of kaolin based ceramics using different pore formers. Results in Physics, 2017. 2718–2727.
3. Majid, M. Shukur, Firas, J. Hmood, Shahad, J. Jasim. Preparation of porous ceramic material from waste glass and calcined kaolin using yeast as pore forming agent. IJMET, 2019. 10 (01), 52–61.
4. Mei, Hong, Lingyun, Yu, Yanding, Wang, et al. Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. Chemical Engineering Journal, 2019. 359, 363–372.
5. Eduardo, Díez, Cinthya, Redondo, José María, Gómez, et al. Zeolite Adsorbents for Selective Removal of Co(II) and Li(I) from Aqueous Solutions. Water, 2023. 15, 270.

УДК 666.3

МІСЦЕВА МІНЕРАЛЬНА СИРОВИНА КИЇВСЬКОЇ ОБЛАСТІ ЯК ОСНОВА СУЧАСНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Лариса Спасьонова, к. х. н., доц.,
Ірина Суббота, к. т. н., доц.,
Катерина Оленчук
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Об’єктом дослідження є властивості керамічних мас на основі місцевої легкоплавкої глинистої сировини Київської області України шляхом регулювання хіміко-мінералогічного складу та технологічних режимів. Для виробництва матеріалів будівельного призначення застосовують в основному полімінеральні глинисті композиції з додаванням природної мінеральної сировини. Для ефективного застосування цих матеріалів необхідно вивчити їх технологічні властивості. Тому актуальним залишається питання дослідження мас на основі

легкоплавких глин для виробництва будівельної кераміки. Для вирішення поставленої задачі з одержання керамічного матеріалу з місцевої сировини використовували сучасні фізико-хімічні і фізико-технологічні методи дослідження сировинних матеріалів і мас на їх основі. Проведені дослідження свідчать, що місцева мінеральна сировина при відпрацюванні технологічних режимів може бути використана для виробництва будівельної кераміки, яка так необхідна буде після закінчення воєнного стану і для відновлення України.

Ключові слова: легкоплавка глиниста сировина, шлікер, керамічні матеріали, будівельна кераміка.

Abstract. The object of research is the properties of ceramic masses based on local low-melting clay raw materials of the Kyiv region of Ukraine by adjusting the chemical and mineralogical composition and technological modes. Polymineral clay compositions with the addition of natural mineral raw materials are mainly used to produce construction materials. For effective use of these materials, it is necessary to explore their technological properties. Therefore, the question of researching masses based on low-melting clays to produce construction ceramics remains relevant. Modern physics-chemical and physics-technological methods of research of raw materials and masses based on them were used to solve the task of obtaining ceramics from local raw materials. The conducted studies show that local mineral raw materials, with the development of technological regimes, can be used to produce building ceramics, which will be so necessary after the end of martial law and for the restoration of Ukraine.

Key words: low-melting clay raw materials, schlicker, ceramic materials, building ceramics.

Різноманітне застосування кераміки з кожним роком вимагає розробки все нових типів керамічних мас і більш сучасних енергозберігаючих і ресурсозберігаючих способів їх виробництва. Виснаження запасів високоякісних глин призводить до необхідності знаходження нових видів керамічних мас, реалізуючи потенціал місцевої мінеральної сировини. Тому вивчення можливості використання місцевої легкоплавкої глини Київського регіону для виготовлення керамічних мас залишається актуальним і наразі.

Місцева легкоплавка глина [1] є напівкислою, помірно-пластичною з числом пластичності 12 і вогнетривкістю менше 1350 °С. Вміст оксидів, що забарвлюють керамічну масу, становить біля 5 %. В результаті рентгенографічного дослідження глин

Київщини встановлено, що основними мінералами їх становить гідрослюда та незначна кількість монтморилоніту.

Таким чином, глина є монтморилоніто-гідрослюдистою. Термогравіметричний аналіз показав наявність ендотермічних ефектів при 100…170, 650…750 та 800…890 °С, що підтвердив наявність у глині незначної кількості монтморилоніту. Ендотермічний ефект при 780 °С показав також наявність в даній легкоплавкій глині кальциту.

Відомі численні способи модифікації легкоплавкої керамічної сировини за допомогою додавання в керамічну масу техногенних відходів, хімічних реагентів, компонентів, що пластифікують, та інших добавок, при введенні яких обов'язковою умовою є отримання мас з необхідними характеристиками.

При дослідженнях отримання керамічної маси, що має властивості майолікової, до вихідної сировини додавали пластичну глину родовища Черкаської області. Також для досягнення необхідної температури плавлення в масу вводили бій скла. В якості електроліту використовували соду.

Сировинну масу готували шлікерним способом, який є найбільш ефективним при використанні суміші неоднорідних глин. Сировинні компоненти загружали в кульовий млин, в якому методом сумісного помелу готували масу протягом 3–3,5 год. При виготовленні керамічних виробів шлікерним методом необхідно мати уявлення про ливарні властивості керамічних мас, так як від них залежать властивості готових виробів. Головним з них є достатня текучість при мінімальній вологості керамічної маси, низький рівень загустіння, хороші фільтраційні властивості, стійкість до розшарування. Після приготування визначили вологість отриманого щлікеру та його текучість. Вологість склала 31–33 %, текучість 8–10 с, а після витримки протягом 30 хв – 12–18 с.

Поряд з в'язкістю і швидкістю загустіння керамічного шлікеру необхідно знати ступінь його водовіддачі, яка обумовлює швидкість набору маси у гіпсових формах і тривалість формування виробів у формах. Швидкість набору маси в залежності від товщини напівфабрикату складала від 1,5 до 3 год. Після

приготування шлікеру готували зразки, які висушували та випалювали. Температура випалу складала 950…1000 °С.

При вивченні технологічних властивостей керамічних мас одним із суттєвих показників є ступінь спікання виробів. від якої в значній мірі залежить строк служби кераміки та її теплопровідні властивості. Для характеристики якості спікання отриманих зразків визначали величину їх водопоглинання, яка становила 3–7 %. Для оцінювання поведінки напівфабрикату при сушінні, визначення швидкості підйому температури та отримання зразків необхідних розмірів визначали усадку при сушінні та загальну усадку. Повітряна усадка становила 4,0–4,1 %, а загальна 12,0–12,4 %. Проведені технологічні випробування досліджуваних мас показали, що вони легко розріджуються, мають задовільні ливарні властивості та добре спікаються.

Проведені дослідження показали, що місцева мінеральна сировина при відпрацюванні технологічних режимів може бути використана для виробництва будівельної кераміки, яка так необхідна буде після закінчення воєнного стану і для відновлення України.

Список літератури

1. Spasonova, L., Subota, I., Sholom, A. Devising technology for utilizing water treatment waste to produce ceramic building materials. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. № 1/10 (109). 2021. P. 14–22. URL: http://journals.uran.ua/eejet/article/view/225256/225251

УДК 66.067.124-026.772:502.17](043.2)

ГРАНУЛЬОВАНІ КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Максим Германюк,
Антоніна Бондарєва, асистент
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Одержано гранульовані керамічні матеріали на основі каолініту та нульвалентного заліза для захисту навколишнього середовища. Встановлено, що додавання до складу керамічної маси пороутворювачів дозволяє збільшити кількість нанесеного шару нульвалентного заліза на поверхню гранул. Вивчено механічні та фізико-хімічні властивості отриманих матеріалів. Показано, що залізовмісні гранули є перспективними матеріалами для захисту навколишнього середовища, а саме можуть використовуватись як сорбенти для доочищення стічних вод від забруднень важкими металами.
Ключові слова: каолініт, активоване вугілля, полівініловий спирт, нульвалентне залізо, керамічні матеріали, пластичне формування, захист навколишнього середовища.

Abstract. For environmental protection, granular ceramic materials were obtained based on kaolinite and zero-valent iron. It was established that adding pore formers to the composition of the ceramic mass allows for increasing the amount of the applied layer of zero-valent iron on the surface of the granules. The mechanical and physicochemical properties of the obtained materials were studied. It is shown that iron-containing granules are promising materials for environmental protection. Namely, they can be used as sorbents for further wastewater purification from heavy metal pollution.
Key words: kaolinite, activated carbon, polyvinyl alcohol, zero-valent iron, ceramic materials, plastic forming, environmental protection.

Створення безперервних технологічних процесів захисту навколишнього середовища, наприклад для доочистки стічних вод або повітря при роботі промислових підприємств є важливим завданням сьогодення [1]. Серед існуючих методів зниження рівня забруднювачів, завдяки своїй універсальності, простоті

застосування та економічній доцільності, найперспективнішими вважаються адсорбційні методи [2].

Однак, переважна більшість природних та штучних сорбентів характеризуються високою дисперсністю, що обмежує їх використання. Тому, актуальним завданням є створення гранульованих матеріалів на основі дешевої та доступної сировини, зокрема алюмосилікатів. Їх неорганічна матриця поєднує достатньо високу ефективність з низькою вартістю, доступністю, механічною міцністю та хімічною стійкістю [3].

В даній роботі гранульовані керамічні матеріали отримували методом пластичного формування. Для цього готували керамічну масу на основі каоліну мокрого збагачення (Глуховецьке родовище, Україна) та пороутворювача з різним масовим співвідношенням компонентів (табл. 1). В якості пороутворювачів використовували полівініловий спирт (Merck, молекулярна маса ~70 000) та активоване вугілля, що містить незначні домішки крохмалю і тальку. Формувальна вологість керамічних мас становила 26–28 %. Після формування гранули сушили при кімнатній температурі, а потім при 105 °С у сушильній шафі до постійної маси. Випал зразків проводили в муфельній печі при температурі 800 °С з витримкою 2 год при максимальній температурі.

Таблиця 1 – Характеристика складу керамічних мас

Шифр зразку	**Вміст пороутворювача в керамічній масі, %**	
	полівініловий спирт	**активоване вугілля**
К-800	—	—
М2-800	1,8	—
М3-800	2,4	—
М4-800	3,3	—
М5-800	—	3
М6-800	—	7
М7-800	—	12

Наступним етапом було одержання гранул з нанесеним шаром нульвалентного заліза за методикою описаною авторами

в роботі [4], на рис. 1 представлена фотографія отриманого матеріалу. За даними хімічного аналізу, після кислотної обробки гранул, кількість нанесеного Fe^0 збільшується при додаванні пороутворювача до складу керамічної маси. Крім того, для зразків М5-800, М6-800, М7-800 співвідношення каолін:Fe^0 більше в порівнянні зі зразками М2-800, М3-800, М4-800.

Рисунок 1 – Гранульований сорбент на основі каоліну після модифікування поверхні

Механічну міцність керамічних гранул оцінювали шляхом моделювання процесу сорбції у водному середовищі та наступному розрахунку коефіцієнту стирання. Отримані результати свідчать, що зі збільшенням кількості полівінілового спирту в керамічні масі, механічна міцність зростає. Також, гранули з полівініловим спиртом мають нижчі значення коефіцієнту стирання, ніж гранули з активованим вугіллям. Це можна пояснити, що полівініловий спирт, як водорозчинний полімер, крім пороутворювача виконує функцію зв'язуючої добавки.

Величина водопоглинання для всіх зразків знаходиться в межах 33–34 %, що в поєднанні з результатами низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту дозволяє зробити висновок про наявність відкритих мікро- та мезопор.

Дослідження ефективності доочищення стічних вод, які містять в своєму складі іони важких металів проводили на прикладі модельної води, забрудненої Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Cr(VI). Встановлено, що синтезовані матеріали є ефективними в діапазоні вихідних концентрацій 50–400 мкмоль/дм^3. При цьому тип пороутворювача суттєво не впливає на величину сорбції.

В наступних дослідженнях доцільним було б розглянути можливість оптимізації керамічної маси шляхом одночасного введення до її складу полівінілового спирту та активованого вугілля.

Список літератури

1. Daglar, H., Altintas, C., Erucar, I., Heidari, G., et al. (2022). Metal-organic framework-based materials for the abatement of air pollution and decontamination of wastewater. Chemosphere, 303 (2), 135082. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135082
2. Tony, M. A. (2022). Low-cost adsorbents for environmental pollution control: a concise systematic review from the prospective of principles, mechanism and their applications. Journal of Dispersion Science and Technology, 43 (11), 1612–1633. DOI: https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1878037
3. Aboudi Mana, S. C., Hanafiah, M. M., Chowdhury, A. J. K. (2017). Environmental characteristics of clay and clay-based minerals. Geology, Ecology, and Landscapes, 1 (3), 155–161. DOI: https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1361128
4. Kholodko, Yu., Bondarieva, A., Tobilko, V., Pavlenko, V., et al. (2022). Synthesis and characterization of kaolinite-based granular adsorbents for the removal of Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), and Cr(VI) from contaminated water. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 4 (10 (118)), 6–13. DOI: https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.262994

УДК 666.189.3:691.618.93:536.24.08

ТЕПЛОФІЗИКА ПРОЦЕСУ СПІНЮВАННЯ ПІНОСКЛА

Микола Племянніков, к. т. н., доц.,
Дарина Цвір
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Досліджуються теплообмінні процеси при утворенні піноскла. Експериментально отримані температурні профілі у зразку під час піноутворення. Температурні дані отримані шляхом точкових вимірів оголеними спаями термопар. За еволюцією температурного поля розраховані коефіцієнти температуропровідності, що діють. Розрахунок проведено шляхом вирішення зворотної задачі теплопровідності методів кінцевих різниць. Виявлено аномалії температурного поля, які пояснюються складним механізмом теплообміну та екзотермічними процесами.

Ключові слова: піноскло, спінювання, термопари, теплообмін, температурне поле, термічна аберація, температуропровідність.

Abstract. The heat exchange processes during the formation of foam glass are investigated. Temperature profiles in the sample during foaming were experimentally obtained. Temperature data obtained by spot measurements with bare thermocouple junctions. Based on the evolution of the temperature field, the effective coefficients of thermal diffusivity are calculated. The calculation was carried out by solving the inverse problem of thermal conductivity using finite difference methods. Anomalies of the temperature field were found, which are explained by the complex mechanism of heat transfer and exothermic processes.

Key words: foam glass, foaming, thermocouple, heat transfer, temperature field, thermal aberration, thermal diffusivity.

Піноскло – це композиційний матеріал, в якому матрицею є скло, а включенням є газ у вигляді замкнених комірок. Піноскло – чудовий теплоізолятор. Цей матеріал негорючий, при пожежі і нагріванні не виділяє токсичних речовин. Він інертний, довговічний, не піддається біокорозії, не пошкоджується гризунами. Сировиною для його виробництва служить бій скла різного походження. Це – основний компонент шихти, що у силу своєї незатребуваності іноді потрапляє у навколишнє

середовище, погіршує екологічну обстановку. Таким чином, при виробництві піноскла вирішуються також і питання охорони навколишнього середовища [1].

При виготовленні виробів з піноскла відбувається перебіг всіх можливих механізмів теплообміну (кондукції, конвекції і радіації) [2]. Цей процес ускладнюється одночасними тепло-масообмінними процесами, тепловими ефектами, просторовим рухом самого матеріалу в процесі спучення.

Знання теплофізичних характеристик речовини в ланцюгу всіх перетворень (від початкової сировинної суміші до кінцевого продукту) займає дуже важливе місце на стадії розробки оптимальних режимів отримання піноскла [3].

В роботі запропонований новий метод визначення температуропровідності скла, який може бути названий методом «довільного температурного режиму в необмеженій пластині» [4]. В основу цього методу покладено ту важливу обставину, що під час нагрівання пластини еволюція температурних кривих у часі для трьох довільних точок несе в собі інформацію про діючу температуропровідність в даному середовищі. Температуропровідність визначається з диференціального рівнянні теплопровідності Фур'є. Для її вирішення використовується числовий метод кінцевих різниць. В даному випадку цей метод застосовується для вирішення зворотної задачі теплопровідності, коли за відомими умовами однозначності: геометрії, вимірності, розмірів, а також за відомою еволюцією температурного поля, визначається одна з умов однозначності, – температуропровідність скла.

Розробка нового «гнучкого» методу експериментальних досліджень дозволяє реалізовувати сам експеримент. Досліджувана шихта на початковій стадії експерименту заповнює кювету, що реалізує геометрію «необмеженої» пластини. Це означає, що її висота (глибина піноскла) повинна бути меншою за її горизонтальну протяжність принаймні у 5 разів. Це може бути сталева кювета. Схема проведення експерименту показана на рис. 1.

Кювета попередньо заповнюється шихтою. Шихта представляла собою високодисперсний порошок із листового скла

і 1,8 % порошку антрациту. Через чотири отвори в її кришці в шихту вводиться чотири термопари з оголеними спаями. Термопари закріплюються так, що точно відомі координати спаїв. Термометричні дроти протягнуті в двоканальні порцелянові трубки. На початку експерименту шихта заповнює кювету лише в її середній частині. Це необхідно для того, щоб залишався простір для збільшення об'єму маси, що спінюється. Для збереження геометрії початкова засипка шихти з боків обмежена планками з шамоту-легковагу. При спінюванні маси ці планки переміщаються до країв кювети, тим самим зберігаючи геометрію пластини. Рух маси відбувається у горизонтальному напрямку – вздовж ізотермічних площин. Це дозволяє вважати, що таке переміщення не вносить пертурбацію у температурне поле зразка.

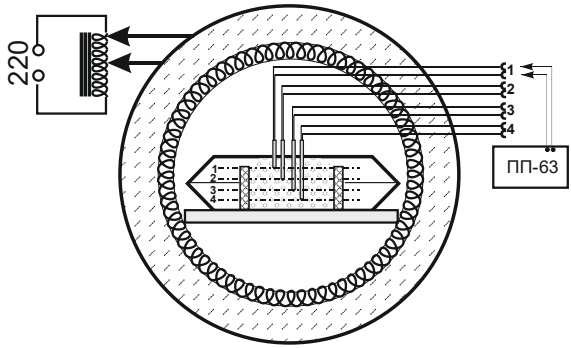


Рисунок 1 – Схема експерименту

У попередньо розігріту піч до температур понад 900 °С було введено форму з шихтою. Після закриття печі приблизно через 3 хв почалася реєстрація температур по чотирьох координатах через кожні 5 хв. За цими даними будуються криві зміни температур у часі, які будуть використані при подальшій обробці результатів.

Використання чотирьох термопар дозволить розраховувати температуропровідність для чотирьох можливих комбінацій з трьома термопарами: (1–2–3), (1–2–4), (1–3–4), (2–3–4).

Після цього на підсумкових кривих (рис. 2), які можуть бути названі «хронотермограми», було зафіксовано реперні температури, покладені в основу подальших розрахунків.

Математична обробка результатів проводилася за допомогою спеціально розробленої програми. Програма відтворює ітераційним методом профіль температурного поля (топотермограму), який повинен був би мати місце при даній еволюції температурного поля, зафіксованому за трьома довільними координатами по перерізу пластини. Таким чином, прораховувалися чотири вказані варіанти.

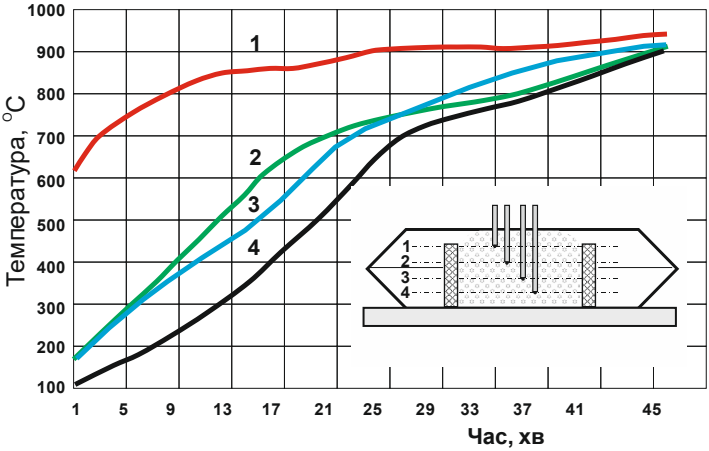


Рисунок 2 – Хронотермограми
для чотирьох фіксованих координат

Комп'ютерна програма крім відтворення температурних профілів здійснює розрахунок ефективної температуропровідності, що діє, при якій може мати місце даний профіль температур. Результати комп'ютерних розрахунків для усіх комбінацій наведено на рис. 3.

По осі абсцис наведена температура. По осі ординат наведено просторову координату (за перерізом) та коефіцієнт ефективної температуропровідності. В експерименті температурні профілі

показані у вигляді сімейства кривих, що фіксуються через кожні 5 хв. Вони виділені червоним кольором. Залежність коефіцієнта ефективної температуропровідності від температури показана кривою зеленого кольору.

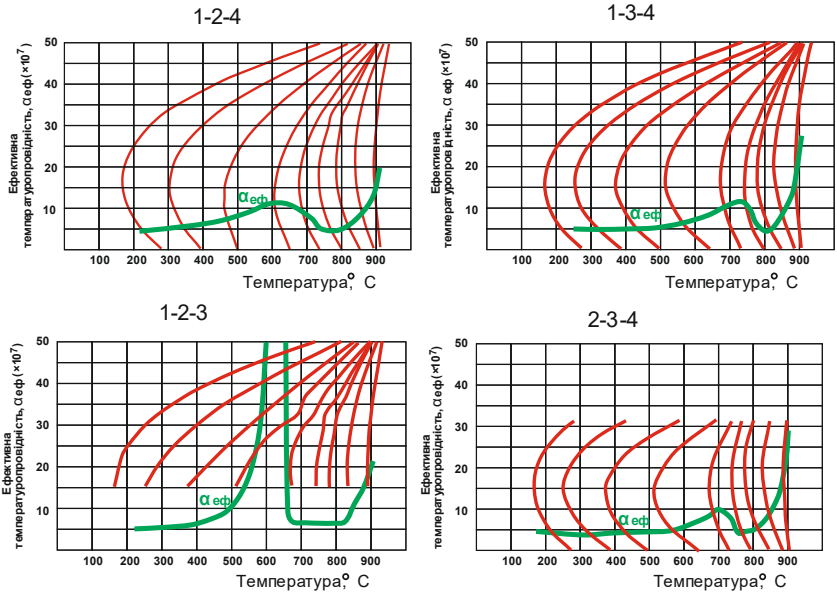


Рисунок 3 – Еволюція температурного поля у часі і температурна залежність ефективної температуропровідності

На схемі (1–2–3) температурні профілі змінюються монотонно до температур 600…700 °С. Після цього виникають певні пертурбації, які можуть бути названі термоаберацією. Стабільність розрахункової схеми дещо порушується. Але вона знову стає стійкою після проходження цього інтервалу температур. Наступні температурні профілі знову набувають монотонності. Треба відзначити, що перед появою термоаберації спостерігається стрімке зростання ефективного коефіцієнта температуропровідності. Наведений лише фрагмент кривої. Формально його значення досягає 350×10^{-7} м^2/с.

На початковій стадії нагріву та після зазначеної аномалії значення ефективного коефіцієнта температуропровідності перебуває на рівні 5×10^{-7} м^2/с. Незабаром, після досягнення середньої температури перерізу зразка, що трохи перевищує 800 °С, починається зростання ефективного коефіцієнта температуропровідності з досягненням значень порядку 20×10^{-7} м^2/с при температурах порядку 900 °С.

На схемах (1–2–4), (1–3–4), (2–3–4), температурні профілі змінюються монотонно на всьому температурному інтервалу. Згаданий вище ефект практично не має місця. Стійкість розрахункової схеми не порушується.

На початковому етапі коефіцієнт температуропровідності перебуває приблизно на рівні 5×10^{-7} м^2/с. При подальшому нагріванні спостерігається його зростання з досягненням максимуму до 10×10^{-7} м^2/с. при температурах 600…700 °С. Екстремум на кривих може виникати внаслідок екзотермічного процесу вигорання антрациту. Після його закінчення коефіцієнт температуропровідності зменшується до попереднього рівня. Подальше нагрівання призводить до зростання до $(2\div30)\times10^{-7}$ м^2/с. Це можна пояснити радіаційним теплообміном в наслідку досягнення достатньо високих температур.

Для порівняльного аналізу еволюції температурних профілів, одержуваних у чотирьох випадках, їх бажано порівнювати спільно на одній діаграмі. Таке узагальнення результатів комп'ютерного моделювання наведено на рис. 4. Профілі позначені №№ 1–9. Вони відповідають моментам часу: 5, 10, ..., 45 хв від умовного моменту початку експерименту.

Слід зазначити, що всі профілі практично ідентичні всім варіантів прорахунків окрім схеми (1–2–3). Профілі 2, 3, 4, 5 показують певну аномалію.

Все це може бути пояснено тільки тим, що в поверхневих, більш гарячих, шарах зразка діють ще якісь інші механізми теплопередачі. Це може бути поява об'ємних джерел тепла, пов'язаних з екзотермією фізико-хімічних перетворень впродовж активного спінювання. Локальне підвищення ефективного коефіцієнта

температуропровідності може бути наслідком активних масообмінних (газообмінних) процесів при спінюванні.

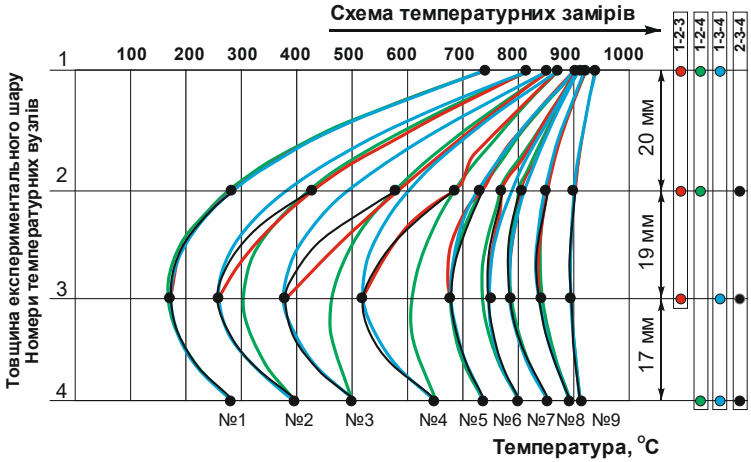


Рисунок 4 – Узагальнення результатів комп'ютерного моделювання

Для більшої наочності вищенаведеного наводиться рис. 5.

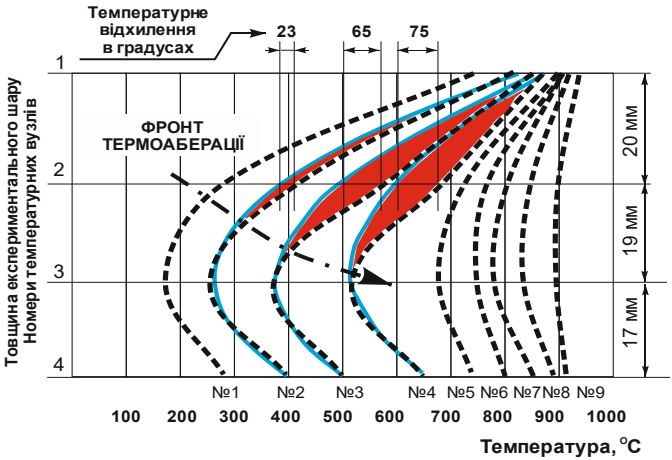


Рисунок 5 – Аномалії температурного поля

На ньому представлені всі дев'ять профілів, побудованих за експериментальними точками у всіх 4-х координатах і згладжених за методом найменших квадратів. Крім цього зроблено вибірку трьох профілів, розрахованих за схемою 1–3–4. У розрахунку цих профілів «не бере участі» температура «аномального» другого шару. Ці профілі показано лінією синього кольору. Область розбіжності цих аномальних (№№ 2, 3, 4) профілів показана заливкою червоного кольору. З рисунка видно, що фронт термоаберації переміщається зверху донизу (від області з вищими температурами у більш холодну область). Відхилення між реальною та експериментальною температурами в координаті другої термопари змінюється: 23, 65, 75 °С.

ВИСНОВКИ

При виготовленні піноскла мають місце складні фізико-хімічні та тепло-масобмінні процеси. Для оптимізації теплових режимів необхідна інформація про механізми теплопередачі в складній системі, якою є піноскло на всіх етапах його отримання. Така інформація може бути отримана тільки емпіричним шляхом теплофізичного експерименту. З отриманої з експерименту інформації про еволюцію температурного поля і діючі коефіцієнти ефективної температуропровідності із залученням теорії подібності з'явиться можливість оптимізації процесів термообробки піноскла в реальних виробничих умовах.

Список літератури

1. Fedorov, A. G., Pilon, L., Glass foams: Formation, transport properties, and heat, mass, and radiation transfer, J. Non. Cryst. Solids. 311 (2002), 154–173.
2. Varady, M. J., Fedorov, A. G. Combined Radiation and Conduction in Glass Foams, J. Heat Transf. 124 (2002), 1103.
3. König J., Nemanič, V., Žumer, M., Petersen R. R., Østergaard M. B., Yue, Y., Suvorov, D. Evaluation of the contributions to the effective thermal conductivity of an open-porous type foam glass, Constr. Build. Mater (2019).
4. Племянніков М. М., Крупа О. А. Хімія та теплофізика скла : навчальний посібник. Київ : НТУУ"КПІ", 2000. 560 с.

УДК 666.1.056

ПІДВИЩЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ІТО ПЛІВОК

Анастасія Шолом,
Артем Яценко, к. т. н., доц.
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Об'єктом дослідження є електропровідні прозорі ІТО (Indium Tin Oxide) покриття, отримані піролітичним методом на силікатному склі, які знайшли широке застосування у фотовольтації, мікроелектроніці, оптичному приладобудуванні та ін. Предметом дослідження є термічна стабільність таких покриттів та можливих варіантів її підвищення. Розглянуте в дослідженні рішення стосується використання композитної (багатошарової) структури ІТО покриття з різним хімічним складом замість одношарового. Для уникнення впливу інших факторів хімічний склад шарів обрано в одній системі In_2O_3–SnO_2, проте з різним співвідношенням компонентів. Показано, що спостерігається підвищення термічної стійкості отриманих піролітичним методом на силікатному склі прозорих електропровідних ІТО плівок шляхом створення багатошарової структури в якій зовнішній по відношенню до скла шар має хімічний склад 10 ат. % In_2O_3+90 ат. % SnO_2, а внутрішній складається з 90 ат. % In_2O_3+10 ат. % SnO_2, відповідно. Такий варіант розташування шарів показав збільшення досліджуваної термічної стійкості у порівнянні зі зразками з оберненим варіантом розташування шарів та вихідним звичайним одношаровим покриттям складу 90 ат. % In_2O_3+10 ат. % SnO_2. Вплив кількості шарів у даній роботі не досліджувався. Термічну стійкість оцінювали методом порівняння за величиною питомого поверхневого опору в залежності від температури та тривалості витримки. Ефективність запропонованого рішення підтверджується більшою термічною стабільністю композитної плівки за другим варіантом у порівнянні з першим та третім в досліджуваному діапазоні температур.

Ключові слова: прозорі електропровідні покриття, силікатне скло, оксид індію-олова, термічна стабільність, композитні плівкові покриття.

Abstract. The object of research is electrically conductive transparent ITO (Indium Tin Oxide) coatings obtained by the pyrolytic method on silicate glass. They have found wide application in photovoltaics, microelectronics, optical instrumentation, etc. The subject of research is the thermal stability of such coatings and possible options for its improvement. The solution considered in the study concerns the use of a composite (multi-layer)

structure of ITO coating with a different chemical composition instead of a single-layer one. The chemical composition of the layers is chosen in the same In_2O_3–SnO_2 system, but with different ratios of components to avoid the influence of other factors. Transparent conductive ITO films were obtained by the pyrolytic method on silicate glass by creating a multilayer structure in which the outer layer relative to the glass has a chemical composition of 10 at. % In_2O_3+90 at. % SnO_2, and the inner layer consists of 90 at. % In_2O_3+10 at. % SnO_2, respectively. This version of the arrangement of the layers showed an increase in the investigated thermal stability in comparison with the samples with the inverted version of the arrangement of the layers and the initial ordinary single-layer coating of the composition of 90 at. % In_2O_3+10 at. % SnO_2. The influence of the number of layers was not investigated in this work. Thermal stability was evaluated by comparing the value of the specific surface resistance depending on the temperature and duration of exposure. The effectiveness of the proposed solution is confirmed by the greater thermal stability of the composite film according to the second option compared to the first and third in the studied temperature range.

Key words: transparent conductive coatings, silicate glass, indium-tin oxide, thermal stability, composite film coatings.

Ще 50 років тому вчені на прикладі прозорих провідних оксидів ТСО (Transparent Conductive Oxides) виявили, що провідність і оптична прозорість можуть співіснувати [1; 2], а застосування таким матеріалам знайдеться майже у будь якій сфері науки та техніки. Комбінація електропровідності та прозорості, яка, зазвичай, неможлива у стехіометричних оксидах досягається шляхом виготовлення матеріалів із нестехіометричним складом або шляхом введення відповідних легуючих добавок [3]. Тонкі електропровідні плівки використовують у складі електрооптичних пристроїв, рідкокристалічних екранів та дисплеїв, біосенсорах [4], фотоелектричних елементах, радіоелектроніці (резисторах, транзисторах, фото- та світловипромінювальних діодах та ін.), напівпровідникових лазерах, прозорих тепловиділяючих покриттях на оптичних елементах тощо [5, 3].

Найбільш широкого використання в якості ТСО набули тонкі напівпровідникові плівки In_2O_3, легованого за допомогою SnO_2, широко відомі як ІТО (Indium Tin Oxide). Вони мають унікальні властивості: високий коефіцієнт пропускання у видимому діапазоні спектра, що обумовлює їх оптичну прозорість, та низький питомий поверхневий електричний опір, що забезпечує їм високу

електропровідність, яка наближається до електропровідності металів. При цьому, ІТО плівки мають високу адгезію до неорганічних матеріалів, таких як кераміка та скло, характеризуються стабільними фізичними та хімічними властивостями, хоча і відносно низьку термічну стійкість, яка стає нестабільною вже за температур вище 120 °С [2–7]. Найбільш імовірною причиною низької термічної стійкості ІТО плівок є зміна їх фазової структури з підвищенням електричного опору на границі розділу фаз, і, як наслідок, деградація електропровідних властивостей таких плівок.

Сьогодні наукові дослідження спрямовані на пошук систем з більшою термічною стійкістю, як можливої альтернативи ІТО покриттям. Так, вже достатньо вивчені системи ZnO легованого за допомогою Al_2O_3 (AZO), ZnO легованого Ga_2O_3 (GZO), SnO_2 легованого фтором (FTO) та оксиду олова легованого Sb_2O_3 (ATO). Проте, напівпровідникові плівки ІТО мають вищу провідність і вищий коефіцієнт світлопропускання, що обумовлює їх подальше розповсюдження та застосування [8]. Таким чином, дослідження у напрямку підвищення термічної стабільності ІТО покриттів є актуальною задачею для розширення сфери застосування такого типу ТСО.

Існує декілька основних методів отримання ТСО від яких залежать фізико-хімічні характеристики отриманих матеріалів, які необхідні для конкретних практичних застосувань. Це PVD (Physical Vapour Deposition), CVD (Chemical Vapour Deposition), CSD (Chemical Solution Deposition) [9].

Основним методом отримання ІТО плівок для мікроелектроніки є вакуумне магнетронне нанесення (PVD-метод). При отриманні методом реактивного магнетронного розпилення у плазмі аргону та кисню (50 % Ar+50 % O_2), структурні та оптичні параметри покриттів, навіть без наступної термообробки, не поступаються параметрами плівкам, які отримуються іншими методами за більш високих температур [10–12].

Для здешевлення масового виробництва і в області застосування ІТО в якості плівок, що нагріваються, використовують піролітичне осадження (CVD-метод) з використанням

як прекурсорів розчиних сполук індію та олова [13], який і було обрано в даній роботі.

Для збільшення електро-термічної стабільності ІТО плівок запропоновано рішення, яке полягає у використанні композитної багатошарової структури плівки, яка складається з електропровідних шарів з різним хімічним складом. Досліджувані варіанти схеми розташування таких шарів наведено на рис. 1.

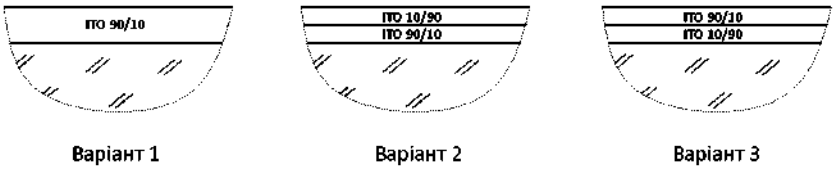


Рисунок. 1 – Досліджувані варіанти розташування шарів ІТО-покриття на склі, де 1 – моношар ІТО складу 90 ат. % In_2O_3+10 ат. % SnO_2; 2 – подвійний шар ІТО в якому збагачена SnO_2 плівка знаходиться на зовнішній поверхні; 3 – подвійний шар ІТО в якому збагачена In_2O_3 плівка знаходиться на зовнішній поверхні

Для уникнення впливу інших факторів хімічний склад шарів обрано в одній системі In_2O_3–SnO_2, проте з різним співвідношенням компонентів. Вплив кількості шарів у даній роботі не досліджувався.

Плівки наносили CVD-методом, шляхом піролізу тонкорозпиленого водноспиртового 1М розчину сполук In та Sn з співвідношенням компонентів, яке призводить до отримання плівок з хімічний складом 90 ат. % In_2O_3+10 ат. % SnO_2 (типу ІТО 90/10) та 10 ат. % In_2O_3+90 ат. % SnO_2 (типу ІТО 10/90). Піроліз проводили на попередньо розігрітих до T=500 °С стандартних зразках покривного силікатного скла завтовшки 0,15 мм з розмірами в площині 24×24 мм.

Тривалістю нанесення аерозолю розчину з періодичним підігрівом зразків скляних підкладок досягали необхідного питомого поверхневого електричного опору плівок ρ=8,0 Ом/м^2, точна

відповідність якому забезпечувалась селекцією отриманих зразків скла з нанесеним прозорим електропровідним покриттям.

Реалізація запропонованої ідеї підвищення термічної стабільності шляхом створення композитної багатошарової структури плівки досягалась шляхом почергового піролізу двох аерозолей розчинів з різним співвідношенням сполук In та Sn.

Термічну стабільність отриманих зразків оцінювали після різних експозицій при 100, 200, 300, 400 та 500 °С методом порівняння за зміною величини питомого поверхневого опору, який збільшувався у порівнянні з вихідним після термообробки. Результати дослідження залежності питомого поверхневого опору від хімічного температури та часу експозиції наведені на рис. 2.

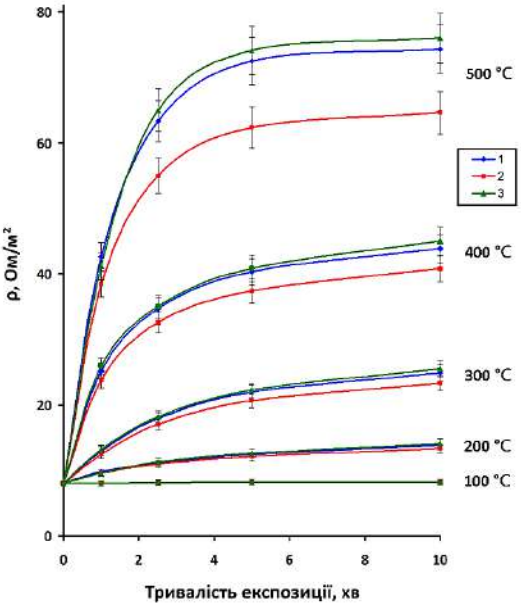


Рисунок 2 – Залежність питомого поверхневого опору від температури, тривалості експозиції та схеми розташування шарів ІТО плівок, де 1 – одношарове покриття за варіантом № 1, 2 – двошарове ІТО-покриття за варіантом № 2, 3 – двошарове ІТО-покриття за варіантом № 3

З наведених даних видно, що питомий поверхневий опір залежить від обраних змінних параметрів. Залежність носить виражений характер, який свідчить про ріст швидкості процесів термічної деградації при малих експозиціях та сповільнення при їх збільшенні. Отримані данні показали ефективність запропонованого рішення, що підтверджується більшою термічною стабільністю композитної плівки за другим варіантом у порівнянні з першим та третім в досліджуваному діапазоні температур. Термічна стабільність виявляється більшою за класичний варіант нанесення одношарової плівки лише при зазначеному порядку нанесення шарів у відповідності до другого варіанту. Обернений порядок, в якому плівка збагачена фазою In_2O_3 (ITO 90/10) знаходиться на зовнішній поверхні, що відповідає третьому варіанту, не виявив позитивного впливу на збільшення термічної стійкості.

Пояснення, імовірно, криється в захисному ефекті плівки складу ITO 10/90, який приводить до сповільнення, або пригнічення фазових процесів, природу та сутність яких мають підтвердити наступні дослідження змін фазового складу отриманих плівок.

ВИСНОВКИ

В результаті проведеного дослідження встановлено, що застосування композитної структури ITO плівок має перевагу в термічній стійкості перед одношаровими.

Підтверджено, що термостабільність, а також питомий поверхневий опір плівок істотно залежить від температури та тривалості експозиції.

Показано, що, найкращою термічною стійкістю з досліджений характеризується саме композиційна структура плівки з зовнішнім шаром, який відповідає складу 10 ат. % In_2O_3+90 ат. % SnO_2 .

Список літератури

1. Granqvist, C. G., & Hultåker, A. (2002). Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. Thin solid films, 411 (1), 1–5.
2. Dixit, R., Gupta, S., Kumar, P., Sikarwar, S., & Yadav, B. C. (2017). Preparation and properties of transparent conducting oxide (TCOs) thin films: a review. Int. J. Innov. Res. Sci, 6, 1944–59.

3. Afre, R. A., Sharma, N., Sharon, M., & Sharon, M. (2018). Transparent conducting oxide films for various applications: a review. Reviews on advanced materials science, 53 (1), 79–89.
4. Khan, M. Z. H. (2016). Effect of ITO surface properties on SAM modification: A review toward biosensor application. Cogent Engineering, 3 (1), 1170097.
5. Choi, K. H., Kim, J. Y., Lee, Y. S., & Kim, H. J. (1999). ITO/Ag/ITO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode. Thin solid films, 341 (1-2), 152–155.
6. Van Hest, M. F. A. M., Dabney, M. S., Perkins, J. D., Ginley, D. S., & Taylor, M. P. (2005). Titanium-doped indium oxide: A high-mobility transparent conductor. Applied Physics Letters, 87 (3), 032111.
7. Adedokun, O. (2018). Review on Transparent Conductive Oxides Thin Films deposited by Sol-gel spin coating technique. International Journal of Engineering Science and Application, 2 (3), 88–97.
8. Liu, H., Avrutin, V., Izyumskaya, N., Özgür, Ü., & Morkoç, H. (2010). Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices. Superlattices and Microstructures, 48 (5), 458–484.
9. Солован М. М., Мостовий А. І. (2021). Тонкоплівкова електроніка. Чернівецький національний університет. 128 с.
10. Григоренко М. Ф., Черніговцев Є. П. (2019). Властивості структура, способи одержання матеріалів на основі оксиду індію та їх практичне застосування у технологіях напівпровідникової та електронної техніки (огляд). Адгезия расплавов и пайка материалов, 52, 45–61.
11. Biswas, P. K., De, A., Dua, L. K., & Chkoda, L. (2006). Work function of sol-gel indium tin oxide (ITO) films on glass. Applied Surface Science, 253 (4), 1953–1959.
12. Wei, Q., Xu, Y., & Wang, Y. (2009). Textile surface functionalization by physical vapor deposition (PVD). In Surface modification of textiles (pp. 58-90). Woodhead Publishing.
13. Iatsenko, A., Mishchenko, A., & Kornilovych, B. (2019). Investigation of thermal stability, optical properties, phase and chemical composition of transparent conductive tin oxide films deposited by pyrolytic method on silica float glass. Technology audit and production reserves, 5 (3 (49)), 10–14.

УДК 666.3.03:004

МЕТОДИ 3D-ДРУКУ ВИРОБІВ ТЕХНІЧНОЇ КЕРАМІКИ

Ольга Фоменко,
Антоніна Бондарєва,
Вікторія Тобілко, к. т. н., доц.
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Проведено літературний огляд технологій 3D-друку для виготовлення виробів технічної кераміки. Представлено короткий опис різних методів, їх переваги та недоліки. Показано, що за допомогою них можна одержувати керамічні вироби складної форми, які важко виготовити традиційними способами формування. Встановлено перспективність використання 3D-друку керамічних виробів для мікроелектроніки, медицини, енергетичної галузі тощо.

Ключові слова: технічна кераміка, технології 3D-друку, наноматеріали, біокераміка, складні структури.

Abstract. The literature review of 3D-printing technologies for the manufacture of technical ceramics products is carried out. A brief description of various methods their advantages and disadvantages is presented. It is shown that they can be used to produce ceramic products of complex shapes that are difficult to produce by traditional molding methods. The prospects of using 3D-printing of ceramic products for microelectronics, medicine, energy industry, etc.

Key words: ceramic engineering, 3D-printing technology, nanomaterials, bioceramic, complex structures.

Вироби технічної кераміки широко застосовуються в хімічній, машинобудівній, електронній, аерокосмічній, медичній та інших галузях промисловості. Це обумовлено високою механічною міцністю, твердістю, термічною та хімічною стійкістю, оптичними, електричними, магнітними та іншими експлуатаційними характеристиками матеріалів на основі технічної кераміки. Наразі створено велику кількість нових видів керамічних виробів, які відрізняються підвищеною твердістю, жаро- і зносостійкістю.

На сьогоднішній день, в медицині широко застосовується кераміка в якості зубних і кісткових імплантатів. Головними перевагами є біоінертність в організмі людини, твердість і стійкість до зношування.

Поява технологій тривимірного друку (3D), які також називають адитивним виробництвом (АВ), вважається революцією у виробництві виробів технічної кераміки. 3D-друк дозволяє виготовляти керамічні вироби різної форми та надзвичайно складної структури, які дуже складно одержати, використовуючи традиційні методи формування [1].

Впровадження 3D-друку у виробництво керамічних виробів відкриває абсолютно унікальні можливості для створення нових матеріалів. На сьогоднішній день завдяки останнім досягненням у матеріалознавстві та інформаційних технологіях розроблено велику кількість методів 3D-друку спеціально для виробництва кераміки. В залежності від стану вихідної сировини (суспензія чи порошок) перед друком ці технології розділяють на методи, які наведені в табл. 1 [2].

Таблиця 1 – Керамічні технології 3D-друку

Форма вихідної сировини	**Керамічний тип технологій 3D-друку**	**Абревіатура**
На основі суспензії	Стереолітографія	SL
	Цифрова обробка світла	DLP
	Двофотонна полімеризація	TPP
	Струменевий друк	IJP
	Пряме написання чорнилом	DIW
На основі порошку	Тривимірний друк	3DP
	Селективне лазерне спікання	SLS
	Селективне лазерне плавлення	SLM
Насипні на твердій основі	Виробництво ламінованих предметів	LOM
	Моделювання наплавлення	FDM

Технологія SL вважається найпопулярнішою технологією 3D-друку, яка широко використовується в усьому світі. SL – це процес, у якому джерело світла певної довжини хвилі (зазвичай

в ультрафіолетовому діапазоні) використовується для вибіркового затвердіння поверхні рідини в ємності, що містить, головним чином, фотополімеризований мономер разом з іншими добавками в дуже малих кількостях, зокрема, фотоініціаторами.

SL кераміка утворюється з додаванням дрібних керамічних частинок розміром до мікро/нанометрів у фототверділе середовище, яке може бути водним або неводним. Рідина стає керамічною суспензією після того, як її добре диспергують у середовищі за допомогою основних поверхнево-активних речовин і добавок. На рис. 1 показані фото керамічних деталей, виготовлених за допомогою SL технології.

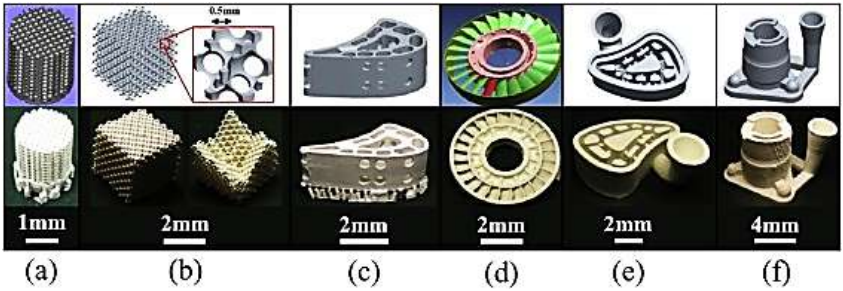


Рисунок 1 – Керамічні деталі на основі SiO_2, виготовлені з використанням SL технології: (*a*) пористий біокерамічний каркас; (*b*) фотонні кристали; (*c*) порожниста турбінна лопатка; (*d*) робоче колесо; (*e*)–(*f*): форми для лиття [2]

3D-друк кераміки за SL технологіями широко застосовуються для виготовлення щільних/пористих керамічних деталей у ряді областей, починаючи від деталей зі складною структурою, таких як ливарні форми з цілісним сердечником, мікроелектронних компонентів, таких як датчики і фотонні кристали, до біомедичних імплантатів, таких як кісткові каркаси і стоматологічні компоненти. На рис. 2 зображено деталі зі складною та делікатною структурою, які виготовлені методом SL.

Техніка цифрової обробки світла або цифрової проєкції світла (DLP) фактично є SL на основі маски, у якій цілісне

зображення переноситься на поверхню рідини, що фотополімеризується, шляхом експонування джерела світла через маску з малюнком лише один раз. Таким методом отримують високощільні структурні деталі з діоксиду цирконію та глинозему [3]. На рис. 3 представлені фото зразків.

Рисунок 2 – Деталі на основі SiC, виготовлені за SL технологіями (зверху – 3D-друк, знизу – виготовлені методом напівсухого пресування і випалені) [2]

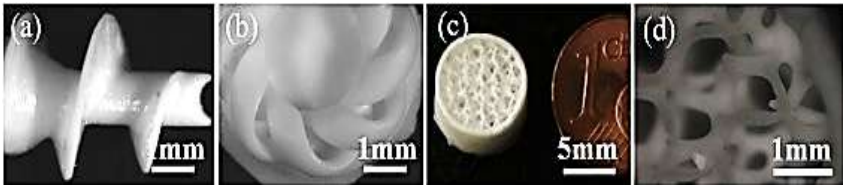


Рисунок 3 – Зразки, виготовлені з (*a*)–(*b*) оксиду алюмінію та (*c*)–(*d*) біоскла за допомогою методу DLP [2]

Керамічні матеріали, такі як діоксид цирконію та β-трикальцій фосфат, також були успішно надруковані з вмістом твердих речовин до 50 об. % [4]. Вища ефективність DLP у порівнянні зі звичайним процесом SL робить його перспективною технікою 3D-друку для виготовлення кераміки.

В останні роки зростає попит на виготовлення нанорозмірних тривимірних мікроструктур, особливо в галузях нанобіомедицини, наноелектроніки та наномеханіки. Зростаючий прогрес у хімії матеріалів і лазерній оптиці зробив можливим розробку нових методів одержання виробів технічної кераміки.

Перевага технології TPP полягає в здатності полімеризувати субмікронні фокусні об'єми всередині полімерних рідин. Це неможливо здійснити зі звичайними однофотонними процесами (такими як SL), у яких полімеризація відбувається лише на поверхні рідини. TPP використовувався для виготовлення 3D Zr-Si полімерних керамічних каркасів для інженерії аутологічної кісткової тканини, що дозволяє контролювати пористість структури та розміри пор [5].

Було успішно виготовлено порожнисті трубчасті нанограткі SiO_2, TiN і Al_2O_3 з унікальними оптичними і механічними властивостями. На рис. 4 показано конструкцію та виготовлену наногратку порожнистої трубки з кераміки TiN.

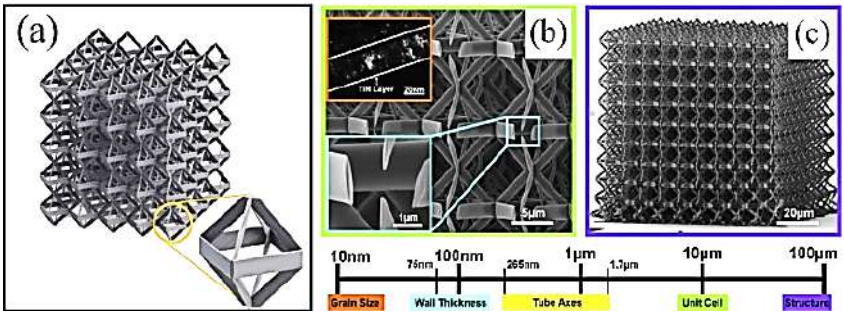


Рисунок 4 – (*a*) CAD-дизайн еліптичної нанограткі з порожнистими трубками, де збільшена частина є елементарною коміркою октаедра; (*b*) CEM-зображення FIB-фрезерованого краю нанограткі; (*c*) SEM зображення повної структури [2]

За допомогою двофотонної полімеризації можна виготовити лише деталі дуже малих розмірів у мікромасштабі, і, як правило, необхідний більший час виробництва через надзвичайно високу точність.

Струменевий друк (IJP) – це добре відомий метод створення двовимірного цифрового тексту та зображень за допомогою викиду рідкофазних матеріалів (тобто чорнила) у вигляді крапель через сопла друкуючої головки на папір, пластик або інші підкладки. IJP використовувався для виготовлення зразків тетрагонального діоксиду цирконію (3Y-TZP) міліметрової щільності з вмістом 3 мол. % ітрію, стабілізованого оксидом цирконію (3Y-TZP), з використанням 24 об. % чорнила з товщиною шару 300 мкм для використання в друкованих платах [6]. На рис. 5 представлено фото зразків.

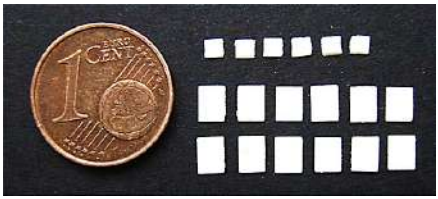


Рисунок 5 – Зразки, виготовлені методом IJP (розміри 2×2×0,3 мм (вгорі) і 3×4×0,3 мм (внизу)) [6]

Загалом, IJP – це універсальна техніка 3D-друку для друку невеликих керамічних деталей, хоча й з обмеженою гнучкістю в проєктуванні складних структур, наприклад, неможливості друкувати нависаючі або порожнисті конструкції через труднощі з підготовкою опори. Однак завдяки низькій вартості, простого способу обробки та різноманітності у виборі матеріалів даний метод друку широко застосовується у виробництві кераміки, особливо в областях мікроелектроніки та енергетичних пристроїв. Виготовлене зубчасте колесо методом IJP зображено на рис. 6.

Наразі підвищується зацікавленість до використання прямого чорнильного письма (DIW) для виробництва кераміки. Керамічна технологія DIW змішує керамічний порошок із зв'язуючою речовиною, диспергатором та іншими добавками в розріджувальний чорнильний матеріал (незалежно від крапель або пасти), екструдований через друкарське сопло певного діаметру.

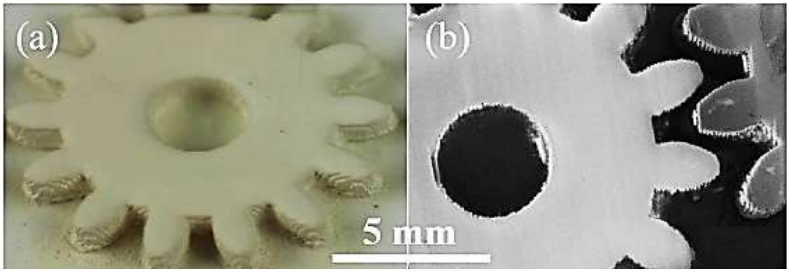


Рисунок 6 – Зубчасте колесо Si_3N_4, виготовлене IJP методом: (*a*) надрукований зразок; (*b*) спечений зразок [2]

З точки зору виготовлення інженерної кераміки, зовсім недавно вперше було повідомлено про використання DIW у поєднанні з іскровим плазмовим спіканням без тиску для виготовлення геометрично складних компонентів B_4C. Щільність спікання даних матеріалів досягла 90 %. Надруковані структури показані на рис. 7.

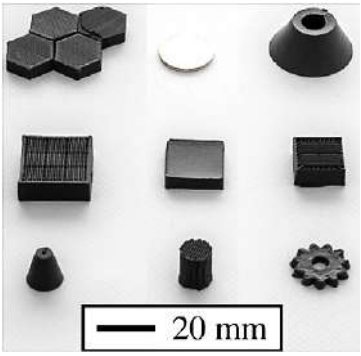


Рисунок 7 – Фотографії висушених структурних деталей B_4C, виготовлених за допомогою DIW [2]

Незважаючи на те, що DIW дуже підходить для приготування індивідуальних структур з періодичними характеристиками, органічна сполучна речовина, що використовується в цьому процесі, все одно суттєво впливає на керамічний матеріал та міцність спікання.

Метод 3DP спочатку був розроблений для швидкого виробництва компонентів з більшої різноманітності матеріалів. Вихідні матеріали включали кераміку, метали і пластмаси у формі частинок, а також їх комбінації [7]. Одним із корисних застосувань є виготовлення керамічних корпусів форм і стрижнів для лиття металу. Зокрема, багатообіцяючі дослідження були зроблені в біомедичній галузі. На сьогоднішній день, найбільш сучасними матеріалами для ендопротезування є скафолди, які повністю імітують структуру кістки. Скафолди представляють собою композиційну пористу матрицю, яку насичують біологічно активними речовинами. Даний матеріал представлений на рис. 8, який виготовлений методом 3DP. Біосумісна кераміка, така як гідроксиапатит, фосфат кальцію і трикальцій фосфат, часто використовується в 3DP для друку каркасів для заміни кісток.

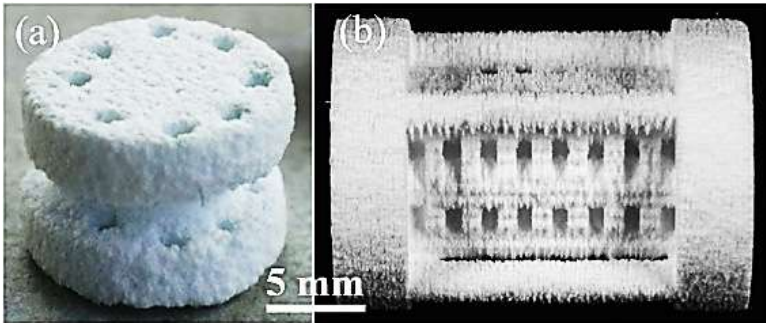


Рисунок 8 – Скаффолди, виготовлені 3DP з використанням біосумісних матеріалів: (*a*) гідроксиапатит; (*b*) фосфат кальцію (обидва мають ознаки грубого розділення) [2]

Загалом, переваги 3DP полягають у високій гнучкості геометричного дизайну без додавання опор. Він найкраще підходить для виготовлення деталей з пористої кераміки. Однак обмеження застосування 3DP при обробці вдосконалених керамічних матеріалів виникають, оскільки недоліками цієї техніки є низька якість роздільної здатності, обробки поверхні, щільність та механічні характеристики.

У процесі SLS лазерний промінь високої потужності використовується для вибіркового опромінення поверхні цільового шару порошку. Потім порошок нагрівається і відбувається спікання для об'ємного з'єднання. Після цього на попередню поверхню наноситься новий шар порошку для наступного нагрівання та з'єднання. Таким чином, процес повторюється шар за шаром, доки не буде виготовлено розроблену 3D-деталь. Технологія SLS без опор дозволяє реалізувати геометрично керовані складні/пористі керамічні деталі. Таким чином, керамічний SLS не здатний виробляти повністю закриті конструкції. На рис. 9 зображені складні керамічні деталі, виготовлені методом SLS. Незважаючи на те, що недоліки керамічної SLS включають низьку роздільну здатність, погану обробку поверхні та пористі мікроструктури всередині виготовлених деталей, вона прийнятна для більшості застосувань, зокрема у виготовленні каркасів за допомогою томографії для цілей біомедичної інженерії.

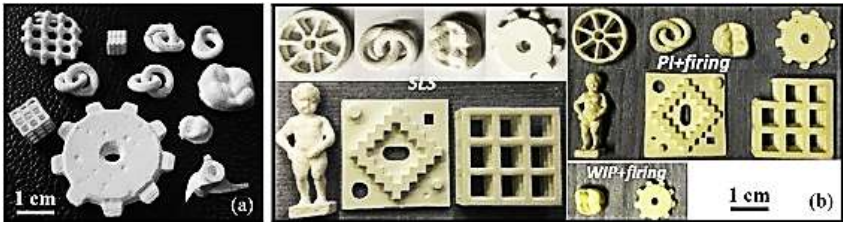


Рисунок 9 – Складні керамічні деталі, виготовлені методом SLS: (*a*) деталі з Al_2O_3 за допомогою квазіізостатичного пресування та остаточного випалу; (*b*) частини 3YSZ після SLS і після поєднання з інфільтрацією під тиском/теплим ізостатичним пресуванням і остаточним випалом [2]

Підводячи підсумок можна сказати, що всі вище наведені методи 3D-друку застосовуються при виготовлені різних виробів технічної кераміки. Однак існують значні перешкоди для широкого використання 3D-друку. Промислове масове виробництво деталей і матеріалів з допомогою описаних методів потребує складного і вартісного обладнання. Крім того, недоліками

отриманих виробів є висока крихкість і низький коефіцієнт термічного розширення виробів.

Список літератури

1. Zhang, F., Li, Z., et al. (2022). A review of 3D printed porous ceramics. Journal of the European Ceramic Society. 42, 8, 3351–3373.
2. Chen, Z., Li, Z., et al. (2019). 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*, *39* (4), 661–687.
3. He, R., Liu, W., et al. (2018). Fabrication of complex-shaped zirconia ceramic parts via a DLP-stereolithography-based 3D printing method. *Ceramics International*, *44* (3), 3412–3416.
4. Schwentenwein, M., & Homa, J. (2015). Additive manufacturing of dense alumina ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, *12* (1), 1–7.
5. Koroleva, A., Deiwick, A., et al. (2015). Osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells in 3-D Zr-Si organic-inorganic scaffolds produced by two-photon polymerization technique. *PloS one*, *10* (2), e0118164.
6. Özkol, E., Wätjen, A. M., et al. (2010). Mechanical characterisation of miniaturised direct inkjet printed 3Y-TZP specimens for microelectronic applications. *Journal of the European Ceramic Society*, *30* (15), 3145–3152.
7. Singh, R. (2010). Three dimensional printing for casting applications: A state of art review and future perspectives. *Advanced materials research*, *83*, 342–349.

УДК 666.3.017

ВПЛИВ АЛЮМОСИЛІКАТНИХ МІКРОСФЕР НА ФОРМУВАЛЬНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАСТИЧНОЇ ГЛИНИСТОЇ СИРОВИНИ

Вікторія Тобілко, к. т. н., доц.,
Володимир Павленко, к. т. н., доц.
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Досліджено вплив добаки алюмосилікатних мікросфер на формувальні та механічні властивості пластичної керамічної сировини. Вивчено фазовий, мінералогічний та хімічний склади основного глинистого компоненту та добавки до нього. Показано, що із збільшенням вмісту мікросфер у масі число пластичноті змінюється несуттєво, а водопоглинання і поруватість ростуть, що суттєво впливає на міцність зразків.

Ключові слова: алюмосилікатні мікросфери, глина, пластичність, механічні властивості зразків.

Abstract. The influence of the addition of aluminosilicate microspheres on the forming and mechanical properties of plastic ceramic raw materials was studied. The phase, mineralogical and chemical compositions of the main clay component and its additives were studied. It is shown that with an increase in the content of microspheres in the mass, the number of plasticity changes insignificantly, while water absorption and porosity increase, which significantly affects the strength of the samples.

Key words: aluminosilicate microspheres, clay, plasticity, mechanical properties of samples.

При виготовленні виробів грубої та тонкої кераміки в якості основної сировини використовуються глинисті породи. Для покращення їх технологічних властивостей до складу шихти вводять різні домішки як природного, так і техногенного походження [1]. У даній роботі приведені дослідження впливу алюмосилікатних мікросфер на формувальні та механічні властивості маси на основі якісної високопластичної глини Веселовського родовища. Це допоможе вирішити питання

не лише покращенням властивостей маси, але й задачу із утилізацією промислових відходів.

Алюмосилікатні порожнисті мікросфери (ценосфери) входять до складу дисперсних летючих зол від пилоподібного спалювання вугілля на теплових електростанціях. За рахунок низької об'ємної густини вони можуть легко бути виділені у вигляді концентрату з використанням гравітаційних методів у водних середовищах або зібрані з водної поверхні сховищ золошлакових відходів.

Сукупність унікальних властивостей мікросфер обумовлює широкий спектр їх застосування у сучасній промисловості. Для них характерною є низька насипна густина (0,2–0,8 г/см^3), малі розміри (5–500 мкм), сферична форма, високі твердість (густина матеріалу стінок частинок – 2,5 г/см^3) і температура плавлення ($T_{пл}$=1350-1500°C), а також хімічна інертність (вміст основних компонентів змінюється в межах 50–65 мас. % SiO_2; 20–36 мас. % Al_2O_3; 2–10 мас. % Fe_2O_3). Ценосфери використовують у виробництві будівельних, теплоізоляційних, тампонажних матеріалів, а також в якості легких наповнювачів в різні типи полімерів і композиційних матеріалів [2].

Основним компонентом керамічної маси була глина Веселовського родовища, яка за своїм мінералогічним складом відноситься до каолін-гідрослюдистої сировини, містить домішками кварцу та включення циркону, рутилу, ільменіту, анатазу, тобто, належить до групи полімінеральних глин. Згідно проведеного рентгенофазового аналізу мінералогічний склад глини наступний: каолін 41 %, гідрослюда 32 %, кварц 27 %. Хімічний склад основних компонентів Веселовської глини (мас. %): SiO_2 – 66,3; Al_2O_3 – 22,8; CaO – 0,97, Fe_2O_3 – 0,78 та ВПП – 6,3 %.

У якості добавки використовували комерційні алюмосилікатні мікросфери (компанія Recycling Solutions) з наступними характеристиками: насипна густина – 0,37–0,41 г/см^3, питома вага – 0,65–0,75 г/см^3, середній розмір зерна – 140–155 мкм. Проведений хімічний аналіз показав, що алюмосилікатні мікросфери містять 51,5 % SiO_2, 32,0 % Al_2O_3, 0,87 % CaO та 0,12 % Fe_2O_3. За даними рентгенофазового аналізу основними фазами

є муліт (45 %) і діоксид кремнію, представлений кварцем та аморфним SiO_2.

Для дослідження впливу алюмосилікатних мікросфер на формувальні та механічні властивості пластичної керамічної маси готували зразки з різним співвідношенням компонентів (№ 1 – 100 % глини, № 2 – 95 % глини і 5 % ценосфер, № 3 – 90 % глини і 10 % ценосфер, № 4 – 85 % глини і 15 % ценосфер). Формувальна вологість становила 20–22 %.

Встановлено, що при збільшенні вмісту добавки число пластичності глини пропорційно зменшується. Так, для маси, яка не містить ценосфер, воно складає 29 %, а для інших зразків – 26 %, 24 % та 23 % відповідно. Згідно [3] глиниста сировина з числом пластичності до 25 відноситься до середньопластичної, що у нашому випадку вказує на те, що додавання ценосфер до високопластичної глини Веселовського родовища дещо зменшує її число пластичності, виступаючи в якості спіснювача. Формування зразків, які містили більшу кількість введеної добавки (10–15 %) відбувалось дещо складніше і менш якісніше.

Для визначення межі міцності на стиск, згин, величин водопоглинання та поруватості матеріалу, виготовленого із досліджуваних мас, використовували традиційні методики [4; 5].

Було відформовано зразки у формі плиточок та балочок та кубиків необхідного розміру. Після висушування (t=200 °C) проводили випал при температурі 1050 °C впродовж 2 год. Отримані експериментальні дані представлені на рис. 1.

Значення межі міцності на стиск для зразку із глини (№ 1) склало 339 МПа, що значно перевищує такі для зразків №№ 2–4, які містили добавку алюмосфер. Так, із збільшенням її вмісту міцність зразків на стик зменшується і становить 326 МПа для зразку № 2, 238 МПа для зразку № 3 і 157 МПа для зразку № 4. Значення повітряної та вогневої усадки зразків представлені на рис. 2.

З отриманих даних виходить, що із збільшенням вмісту добавки повітряна усадка зменшується від 7,8 % до 5,2 %, а вогняна складає біля 1 % для всіх зразків із добавкою мікросфер, що менше, для зразка, відформованого лише із глини (1,7 %).

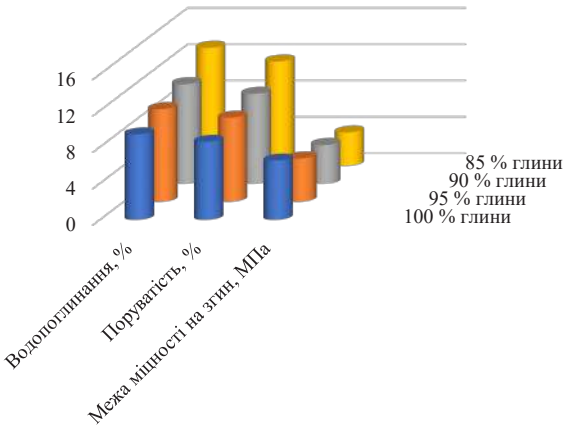


Рисунок 1 – Вплив додавання алюмосилікатних мікросфер на властивості керамічної маси

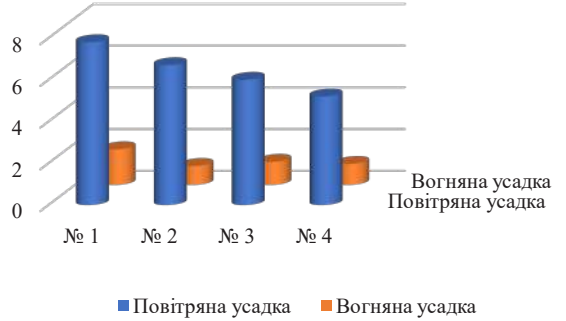


Рисунок 2 – Повітряна та вогняна усадки зразків

Таким чином, отримані експериментальні дані вказують на те, що додавання алюмосилікатних мікросфер до пластичної глинистої сировини в кількості не більше 5 % сприяє покращенню сушильних властивостей пластичної глини, але зменшує механічні характеристики зразків. Необхідно провести додаткові дослідження при інших умовах експерименту перед тим, як зробити висновок про доцільність використання алюмосилікатних

мікросфер як компонента шихти при виготовленні виробів грубої та тонкої кераміки.

Список літератури

1. Chernyak, L. Industrial waste as a factor of increasing the chemical resistance of ceramics. Zastita Materijala. 2022. 63 (2). P. 177–182.
2. Kostiuk, T. O., Plakhotnikov, K. V. Determination of thermal conductivity of composite material containing glass and aluminosilicate microspheres filled with air. Збірник наукових праць УкрДУЗТ, 2018. Вип. 175. С. 64–71.
3. ДСТУ Б В.2.7-60-97 Будівельні матеріали. Сировина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів. Класифікація.
4. ДСТУ Б В.2.7-42-97 Будівельні матеріали. Методи визначення водопоглинення, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів.
5. ДСТУ 3716-98. Кераміка. Метод визначення границі міцності під час згинання.

UDK 678.026.3

CLAY-BASED FILLERS AS HEAT-RESISTANT ORGANOSILICON COATINGS PROPERTIES MODIFIERS

Tetyana Bikhalets,
Viktoria Pakhomova

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Abstract. One of the aspects of creating resource- and energysaving technologies in one of the most energy-intensive industries – cement is being solved. The effect of energy saving was studied by increasing the corrosion resistance of the operation of units, in particular, dedusting units. The effect of fillers on the performance properties of organosilicon coatings, which are used to protect the inner surface of electrostatic precipitators, has been determined.

Key words: organosilicon varnish, clay minerals, corrosion resistance, electrostatic precipitator.

The need to take into account environmental problems has increased the requirements for environmental protection and tightened the standards for emissions of gases and dusty air into the atmosphere. Electrostatic precipitators are the most adapted devices for cleaning large volumes of gases [1].

At present, attempts are being made to improve dedusting devices and make them more reliable in operation. At the same time, there is a desire to more fully use the exhaust gases in the technology.

Since the largest amount of dust is emitted from the zones of drying, decarbonization and exothermic reactions, it mainly consists of a mixture of fired clay and undecomposed limestone. The dust may contain 10–25% clinker minerals: β- and γ-C_2S (8–10%); C_2F and C_4AF (10–12%). With an increase in the content of clinker minerals in the dust, the content of free lime also increases from 2 to 14%. Compared to sludge, dust contains alkalis and sulfates in an increased amount [2].

Alkaline compounds are represented by sulfates, carbonates and bicarbonates of sodium and potassium, as well as alkaline silicates of variable composition. The amount of K_2O and Na_2O in the dust caught by electrostatic precipitators varies from 0.9 to 45% with the predominance of K_2O. At the same time, fine dust fractions (field III of the electrostatic precipitator) contain 3–4 times more alkalis than in bunkers I and II fields. The content of calcium sulfate in the dust is 0.8–7%.

Gradually, during the operation of electrostatic precipitators, the destruction of the metal of the structure occurs as a result of chemical or electrochemical interaction with a corrosive environment. The problem of protecting the internal working space of the electrostatic precipitator to increase the service life of the unit often arose before many cement plants, both in Ukraine and abroad [3]. Analyzing the experimental material on the creation of polyfunctional coatings based on organosilicon compounds for the protection of various materials, we proposed an organosilicon polymethylphenylsiloxane (PMPS) varnish, filled with oxides and dispersed clay minerals as a protective coating for steel structures [4; 5]. The main criterion for selecting the composition

for filling on the test sample was the maximum adhesion of the film to the metal substrate, taking into account the optimal content of the filler. Structural-mechanical and technological parameters of the proposed compositions showed a good correlation.

The oxides $A1_2O_3$, TiO_2, SiO_2 (amorphous and crystalline), Fe_2O_3 and some clay minerals, montmorillonite, kaolinite, and palygorskite, were used as fillers. The proposed compositions were applied to samples of steel ST. 3, a group of building steels. A total of 40 samples were prepared, which, after curing the film, were transferred to the cement plant and installed in the second field of the UG type electrostatic precipitator. The installed samples were periodically visually assessed and a conclusion was made about their safety. It turned out to be ineffective to assess the state of the surface in other ways.

After 6 months of testing, the coatings made with the introduction of $A1_2O_3$ fillers and kaolinite underwent changes – cracks appeared, peeling of the protective film was outlined. The rest of the samples were preserved in their original state, the continuity of the coating was not disturbed, but sticking of dust was indicated. After 12 months of testing, the surface of the films with the introduction of the filler changed more significantly: the coating with the $A1_2O_3$ filler by about 50% peeled off; the coating based on crystalline SiO_2 and kaolinite peeled off by 60%.

At the same time, films containing TiO_2, the amorphous form of SiO_2, Fe_2O_3, and palygorskite remain unchanged.

The final check of the samples after 4 years of testing showed the following results. Films filled with $A1_2O_3$, SiO_2 (crystalline) and kaolinite almost completely exfoliated. Films containing Fe_2O_3 and montmorillonite exfoliated by about 40%. Films containing SiO_2 (amorphous) and were preserved almost completely, but cracks appeared along the edges of the samples. The films containing TiO_2 and palygorskite remained unchanged under the experimental conditions; showed the highest stability. We propose, taking into account the cost of fillers, compositions of PMPS varnish – palygorskite as protective coatings for metal structures under the influence of dust entrainment products from a rotary kiln.

References

1. Semenishin, E. M., Painted, M. S. Energy technology of chemical-technological processes. Teaching. Manual. Lviv: NU LP Publishing House, 2005. 420 p.
2. Thermal installations, systems, equipment / Ed. B. A. Levchenko, L. L. Tovazhnyansky. H. : NTU "KhPI", 2015. T. 3. 728 p.
3. Refrigeration units: Textbook / 6th ed. Revised and supplemented / I. G. Chumak, V. P. Chepurnenko, S. Yu. Laryanovsky and others; For order. I. G. Chumaka. Odessa: Refprintinfo, 2006. 550 p.
4. Жаростійкі антикорозійні захисні покриття для конструкцкційних матеріалів / М. М. Гивлюд, В. А. Свідерський, А. Б. Федунь. Мат. III Міжн. конф. Львів, 1996. С. 182–184.
5. Energysaving technology of obtaining composite binders using technogenic wastes / A. A. Romanovich, M. A. Romanovich, A. I. Belov, E. I. Chekhovskoy. International Conference "Complex equipment of quality control laboratories". J. Phys.: Conf. Ser., 2018. 1118 (1). P. 1–7.

АЛФАВІТНИЙ ПОКАЖЧИК

Aleksej Rodin 52
Anna Bilousova 30, 89
Denys Baklan 30, 35, 52, 64
Gyanendra Sharma 108
Kenji Takahashi 108
Li Che 64
Liyong Xi 100
Naoki Wada 108
Oleksiy Myronyuk 20, 30, 35, 44, 52, 64
Puiki Leung 100
Romain Milotskyi 108
Ryo Serizawa 108
Silvère Barrat 44
Tetyana Bikhalets 210
Tomasz Maniecki 89
Tunali Mehmet Meric 20
Viktoria Pakhomova 210
Volodymyr Tokarchuk 128
Yong Zuo 100
Yurii Kovalenko 128
Zuo Yong 52
Анастасія Бєлоград 155
Анастасія Шолом 189
Антоніна Бондарєва 170, 177, 196
Аркадій Пєтухов 54, 95
Артем Яценко 189
Богдан Савченко 37, 77, 85
Валентин Владіміров 73
Валентин Свідерський 113
Василь Солдатенков 79
Вікторія Євпак 48
Вікторія Кузьмінська 95
Вікторія Тобілко 170, 196, 206
Владислав Глуховський 123, 142
Володимир Павленко 170, 206
Дарина Цвір 181
Дар'я Коренко 24
Денис Маковський 54
Денис Пушкарьов 37
Денис Савченко 73
Євгеній Булгаков 77
Євгеній Рогізний 138
Ігор Глуховський 123, 142
Ірина Сорокіна 67
Ірина Суббота 159, 173
Катерина Криворучко 164
Катерина Оленчук 173
Катерина Сингаївська 41
Катерина Фесун 159
Лариса Спасьонова 159, 173
Лев Черняк 131, 146
Любов Мельник 24, 41, 48, 59, 67, 79, 138
Любомир Розвора 32
Людмила Нудченко 113
Максим Германюк 177
Марія Маслянчук 146

Микола Племянніков 181
Надія Сова 32
Наталія Дорогань 131, 146
Наталія Жданюк 164
Ніна Мережко 113
Олег Шнирук 54, 146
Олександр Слєпцов 32, 77
Ольга Тупиця 123, 142
Ольга Фоменко 196
Роман Свістільнік 85
Тарас Береговий 113
Тарас Федорів 85
Тетяна Кравець 59
Тетяна Носанчук 131
Тимур Салата 24
Юлія Мірошниченко 146

Наукове видання

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

МОНОГРАФІЯ

за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції
Квітень, 2023

Відповідальність за зміст наданих матеріалів
та дотримання авторських прав несуть автори тез.
Друкується в авторській редакції
з мінімальними технічними правками

Дизайн обкладинки – *А. Юдашкіна*
Технічний редактор – *Ю. Назарова*
Верстка – *О. Данильченко*

Підписано до друку 04.05.2023. Формат 60×84/16.
Папір офсетний. Гарнітура Times. Цифровий друк.
Ум. друк. арк. 12,56. Наклад 300. Замовлення № 0523-023.
Ціна договірна. Віддруковано з готового оригінал-макета.

Українсько-польське наукове видавництво “Liha-Pres”
79000, м. Львів, вул. Технічна, 1
87-100, м. Торунь, вул. Лубіцка, 44
Телефон: +38 (050) 658 08 23
E-mail: editor@liha-pres.eu
Свідоцтво суб’єкта видавничої справи
ДК № 6423 від 04.10.2018 р.