

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 Meric¹, Ph. D. student,
Oleksiy Myronyuk², 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, human impact, 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 CH₂, CH₃, 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 samples 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 recreational areas (Yıldız Park and university campus) having higher MP content compared to industrial and residential areas further support the accumulation scenario of MPs in soil. The lowest

average MP content was found in recreational areas, and the results have been consistent for that aspect. It can also be argued that size and shape distribution of MPs can be different due to the location of contamination and various other factors. Specifics of the size distribution on each and every location can be further studied to obtain more information on fragmentation, and the findings that support the land use affect the distribution of MPs in soil. For recreational areas including forested areas, microfibers were the most common type with an average of 36.92%, while industrial areas had more share on 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. Fundamentals 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 покриття 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 рН до нейтрального або слабкокислого 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

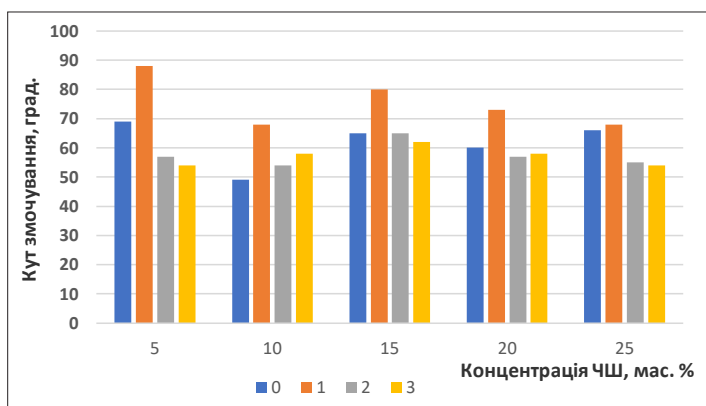


Рисунок 1 – Залежність кута змочування від вмісту ЧШ в складі композиції та кількості доданої СК: 0 – без додавання СК, 1 – 1 мас. %, 2 – 2 мас. %, 3 – 3 мас. % СК від вмісту ЧШ

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).

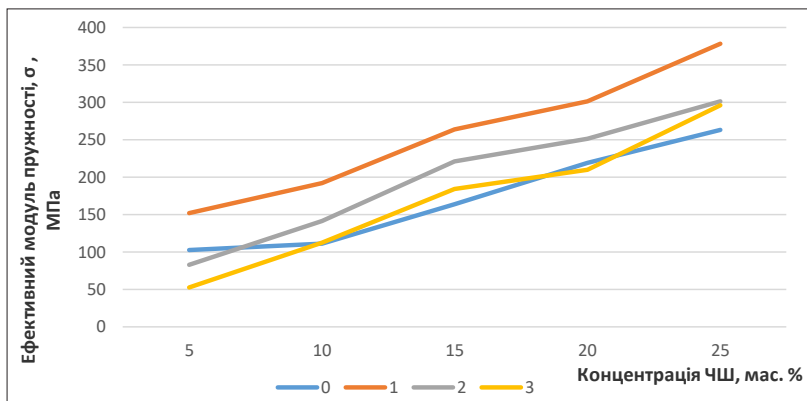


Рисунок 2 – Ефективний модуль пружності вільних плівок системи POLICRIL 590-ЧШ:
0 – без додавання СК, 1 – 1 мас. %, 2 – 2 мас. %, 3 – 3 мас. % СК від вмісту ЧШ

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 & Massaniso, 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 SiO₂ 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 $\mu\text{m}/\text{h}$, 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 $\mu\text{m}/\text{h}$.

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 H₂O₂ 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. Gijnsman, 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 порошоків, 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 екструдера 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 вирішенні 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 полімерних відходів.

Список літератури

1. Rother, 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: superhydrophobic 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 perlite 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 perlite 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.

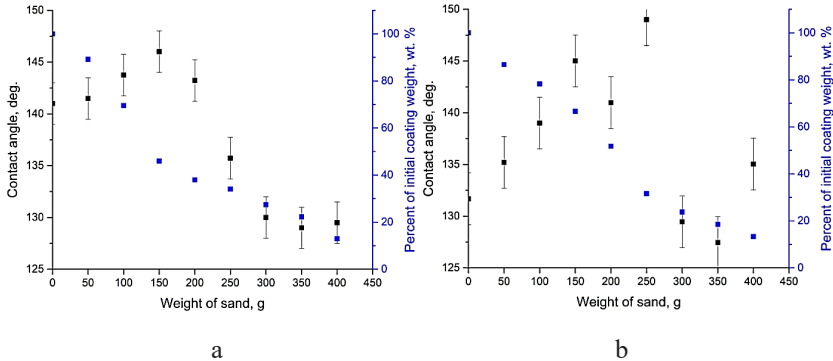


Figure 1 – The impact of perlite filler content on the mechanical abrasion resistance of coatings: a – 85 wt. %; b – 65 wt. %

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), вибіркоче 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 безперервності 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 завданням 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 залежності 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 проведено 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 ($T_{\text{пл}}$), температуру кристалізації ($T_{\text{к}}$), ступінь кристалізації ($X_{\text{к}}$), модуль Юнга (E), межу текучості (σ_u), 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).

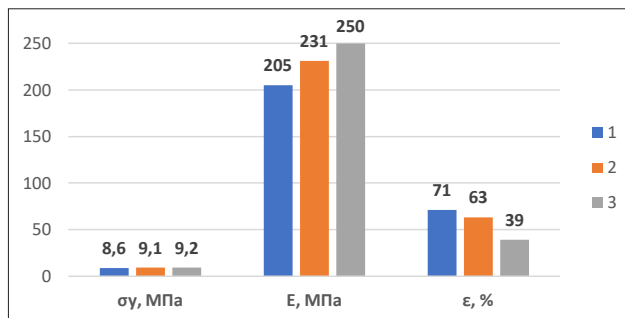


Рисунок 1 – Фізико-механічні властивості дослідних систем:
1 – чистий ПЕНГ, 2 – композиція ПЕНГ 97 мас. % + CaCO_3 3 мас. %, 3 – композиція ПЕНГ 95 мас. % + CaCO_3 5 мас. %

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 Barrat¹, Prof.,
Oleksiy Myronyuk², 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 modified 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.

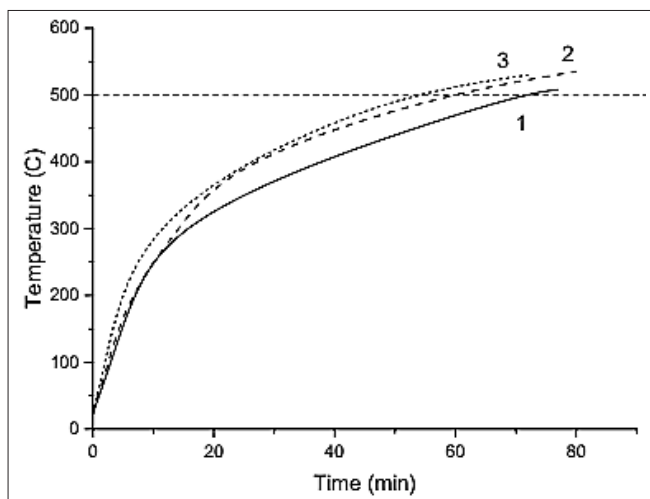


Figure 1 – Experimental curves for fire resistance coatings:
1 – base coating; 2 – with 0.25 wt. % of o-MMT;
3 – with 1.25 wt. % of silica

The thermal curve of the coating can be divided into two main sections: the first section is from the start to the inflection point, and the second section is from the inflection point to the end. It is possible to suggest that the position of the inflection 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 inflection 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 modified montmorillonite and hydrophobized silica had reduced the fire 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 significantly change the structure and increase specific heat insulation property of the carbon foam. Such an effect 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 effect on the expansion factor and the foam structure. It was suggested that this influence can be explained by the complex influence of nanoparticles on the bubble growth processes through the melt viscosity modification.

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 антимикробним 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 виготовленні 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 збільшенні 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 підтвержені 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 введенні 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 просліджуються 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 Myronyuk¹, Ph. D., As. Prof,
Denys Baklan¹, Ph. D. student,
Aleksej Rodin², Ph. D., As. Prof,
Zuo Yong¹

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 CaCO₃ 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 Пстухов, 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 багатоступінчатого 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 азобісізообутиронітрил (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-гександіолдіакрилат (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 гідроксидону. 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 °С. 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 °С. 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 м, отримують шляхом суспензійної полімеризації, що все ще не підходить для високоякісного цифрового друку. На щастя, введення в систему неорганічних порошоків, 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.

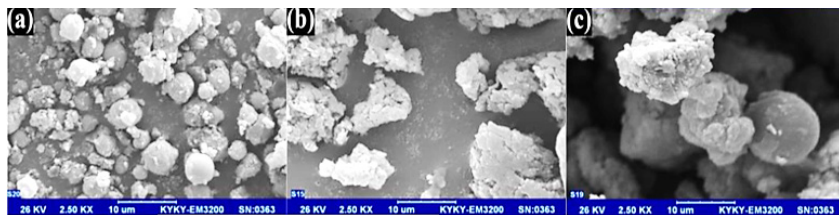


Рисунок 1 – Мікрофотографії SEM частинок тонера, отриманих методами полімеризації в суспензії (*a*), емульсії (*b*) і міні-емульсії (*c*)

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

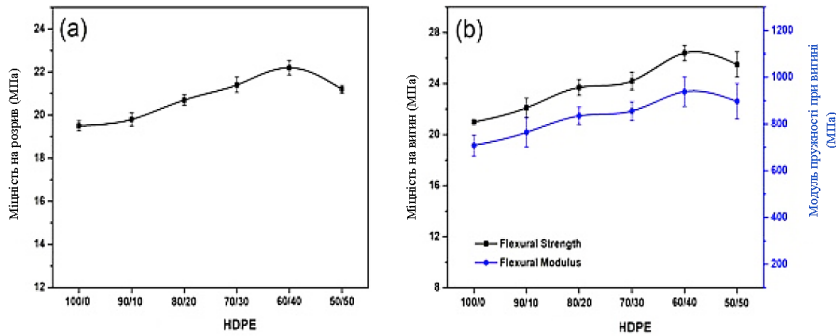


Рисунок 1 – Вплив частки HDPE на механічні властивості сумішей UHMWPE/HDPE/PEG: *a* – властивості на розтяг; *b* – властивості при згині

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 спостерігалось

розривів дослідних зразків. Це можна пояснити повним сплавленням та хорошою адгезією 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. %.

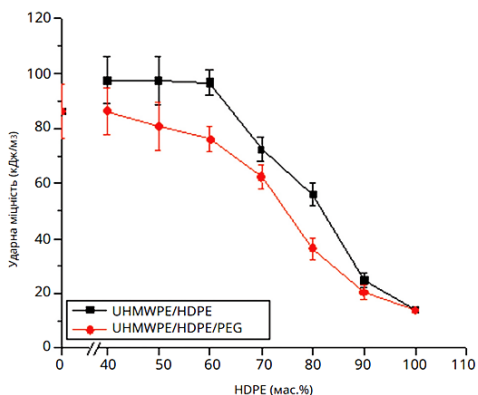


Рисунок 2 – Ударна в’язкість UHMWPE/HDPE та UHMWPE/HDPE/PEG

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 blends. 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., Ratushnyi, 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 °C протягом 3 хв та отверджували при 180 °C протягом 3 хв. Перед тестуванням всі зразки витримувались при 20±2 °C і відносній вологості 65±2 % протягом 24 год.

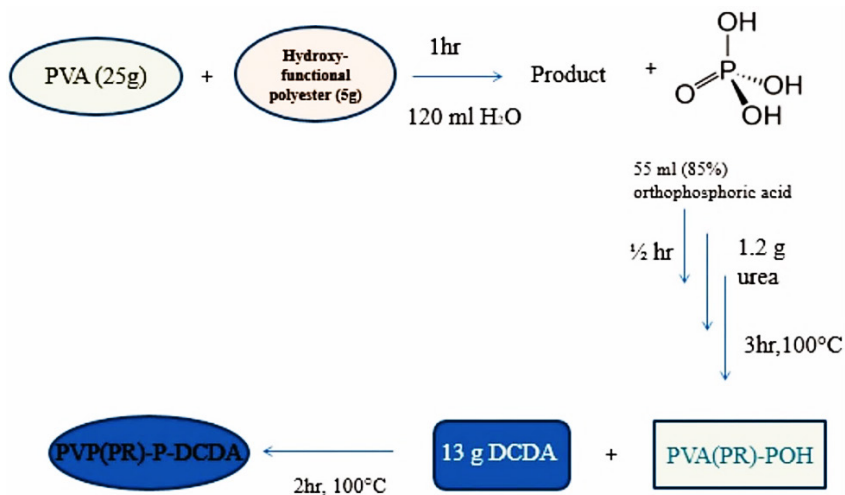


Рисунок 1 – Блок-схема синтезу PVP (PR)-P-DCDA

Отримані зразки досліджували на вертикальне горіння (відповідно до ISO 6940:2006 Процедура А (поверхнєве 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 спостерігалось.

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 обуглювання 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 C-H 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 $-\text{NH}_2$ спостерігався приблизно при 1659 та 3333 см^{-1} на оброблених тканинах. Ці смуги вказують на присутність хімікату, що містить P-N, на бавовняних тканинах.

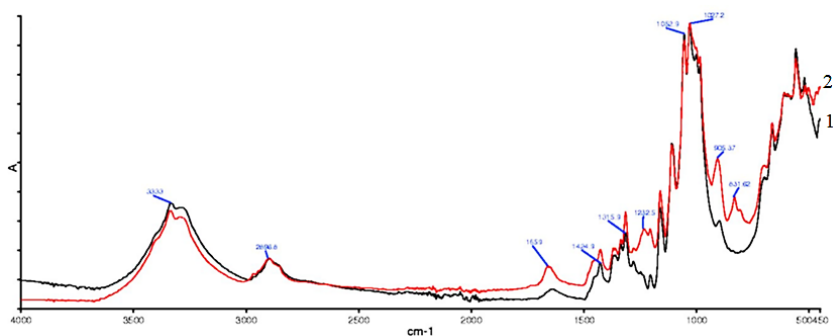


Рисунок 3 – Спектр необробленої (1) і PVP (PR)-P-DCDA обробленої (2) бавовняної тканини

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 легких горючих фрагментів і посилювати утворення обуглення. Вони можуть зменшити займистість целюлози, головним чином шляхом дегідратації, фосфорилування 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.

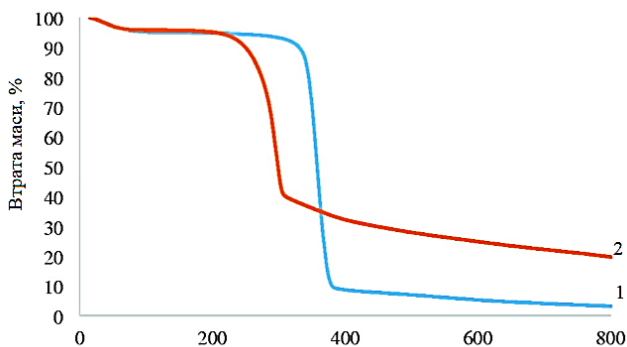


Рисунок 4 – Термогравіметричні криві необробленої (1) і обробленої (2) бавовни

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 займістість 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>
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 бронезилетів 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: бронезилет, 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 бронезилетів 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 $80 \times 80 \times 10$ мм (ширина \times довжина \times 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].

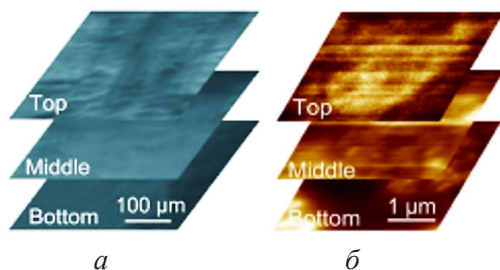


Рисунок 2 – Дослідження структури НВМПЕ-КГ по висоті зразків по даним СЕМ (а) та АСМ (б)

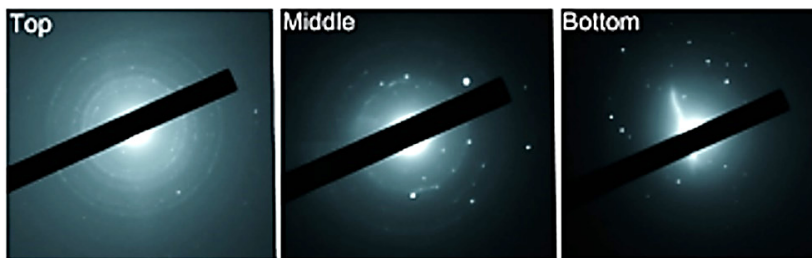


Рисунок 3 – Дифракційні картини НВМПЕ-КГ по висоті зразків

НВМПЕ-КГ демонструє більшу ударостійкість, коли удар приходить 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 CO₂ / 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 навички 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. Трубочата 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 $3,4 \text{ \AA}^\circ$ – внутрішній діаметр 2–100 нм.

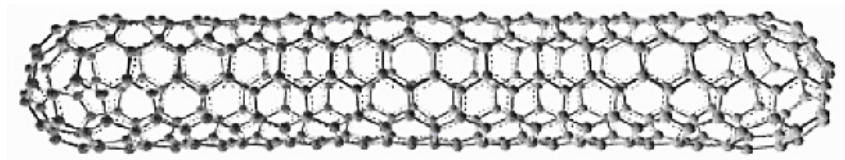


Рисунок 1 – Схематичне зображення зовнішнього вигляду нанотрубки

ВНТ мають низьку густину (одношарові – $1,4 \text{ г/см}^3$ і багатшарові вуглецеві нанотрубки – $1,8 \text{ г/см}^3$). За питомою, віднесеною 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 потрібну 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 об'єктів дослідження в даній роботі розглядалися 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/дм ³	20–40
Питома поверхня, м ² /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	$5,37 \times 10^{14}$	$8,13 \times 10^{12}$	$4,36 \times 10^9$	$6,60 \times 10^7$	$1,51 \times 10^4$	$2,29 \times 10^2$	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.

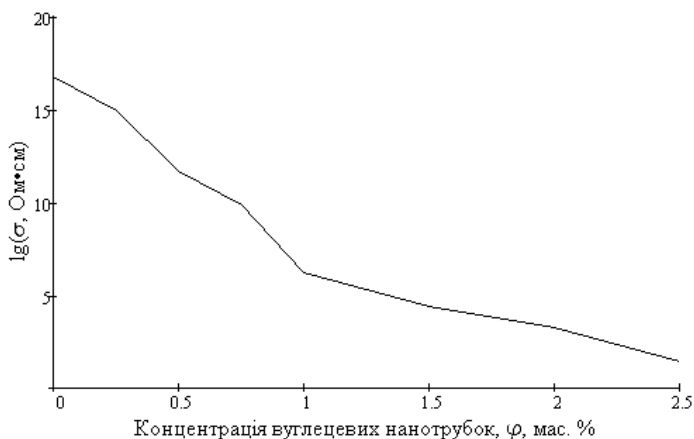


Рисунок 2 – Залежність логарифму об'ємного електричного опору від концентрації ВНТ

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'єднуються 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 Свістільник,
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 диспергування.

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 матриці, 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 застосовуватися 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 реалізовується 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 полівінілбутиралу, 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 Maniecki¹, Ph. D., D. Sc.,
Anna Bilousova²

¹Institute of General and Ecological Chemistry Faculty of Chemistry, Lodz
University of Technology, Lodz, Poland

²National 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 m²/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.

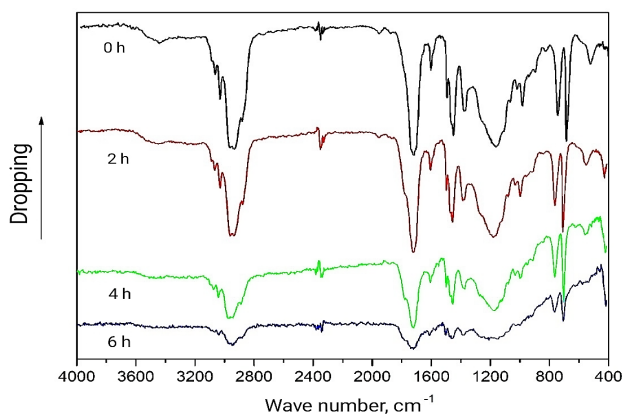


Figure 1 – Changes in the chemical composition of the film during UV irradiation

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.

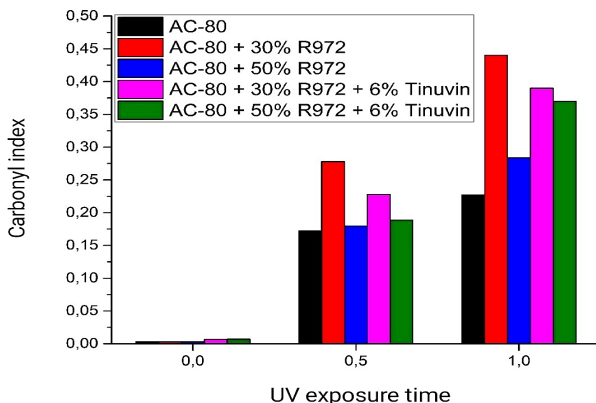


Figure 2 – Dependence of the carbonyl index of materials on the duration of UV irradiation

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 Петухов, 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, бронезилети, 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 бронезилети зазвичай складаються з численних шарів тканини, виготовлених із спеціальних волокон, таких як р-арамід, поліетилен надвисокої молекулярної маси та полібензобізоксазол. Це робить бронезилет 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.

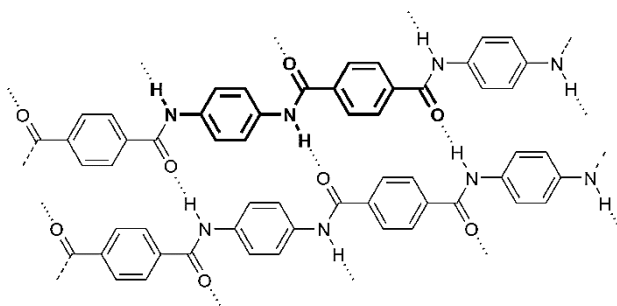


Рисунок 1 – Хімічна будова пара-араміду

Тому в роботі [2] для збільшення ударної міцності кевлару використовують загущувач (STF), що являє собою концентровану суспензію з виразними реологічними властивостями. Коли при навантаженні на кевларові пластини напруження 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, послідовна 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.

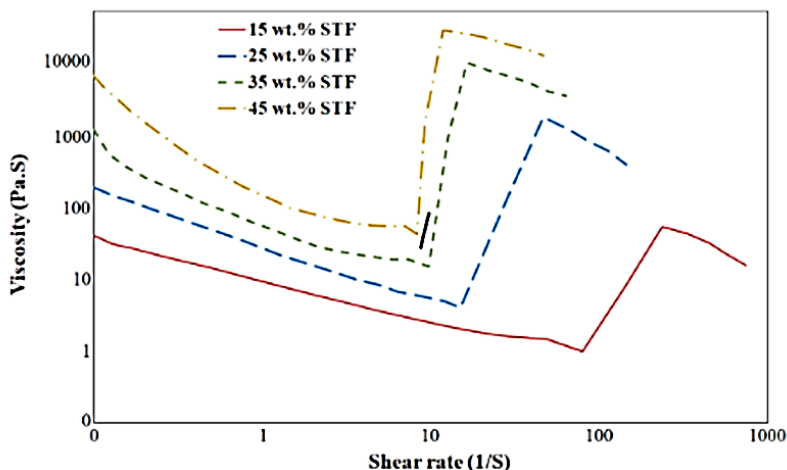


Рисунок 2 – Реологічна поведінка STF при різному вмісті нанокремнезему

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, 35 і 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.

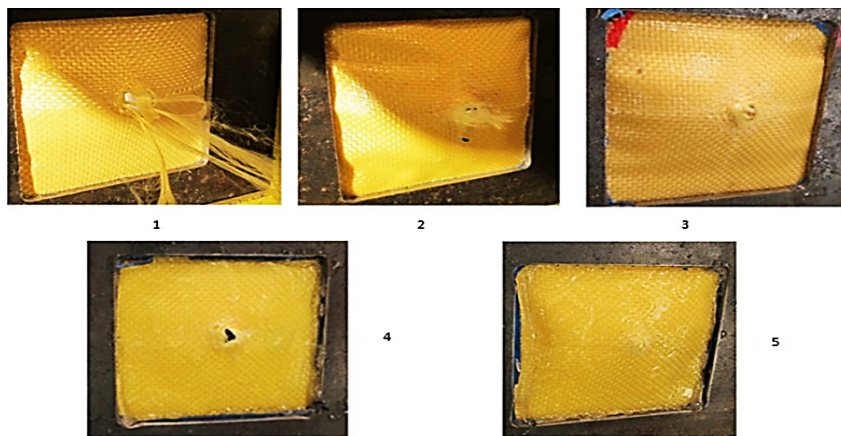


Рисунок 3 – Пластини кевлару після випробування на швидкісний удар. 1 – чисте волокно; та волокно просочене STF при вмісті нанокремнезему: 2 – 15 мас. %; 3 – 25 мас. %; 4 – 35 мас. %; 5 – 45 мас. %

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 бронезилетів, 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 Xi¹,
Puiki Leung¹, Prof.,
Yong Zuo², 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 catalyst 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 H₂₃C₂), 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].

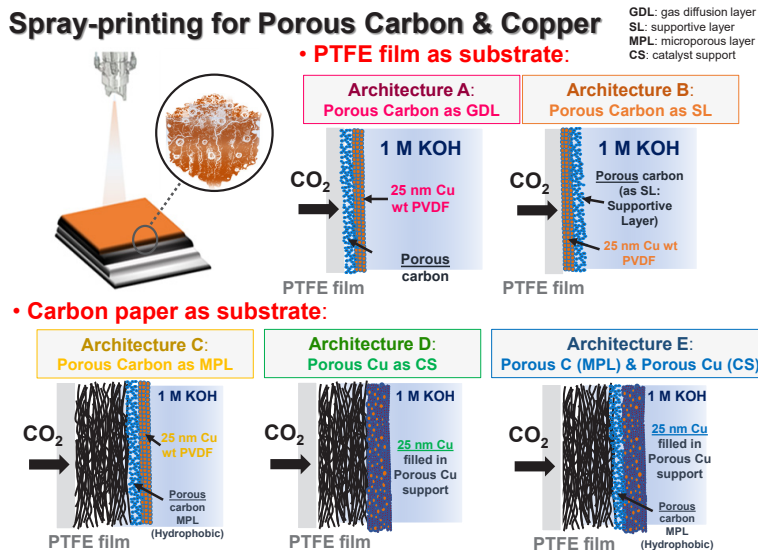


Figure 1 – Schematics of electrode configurations / architectures prepared by spray-printing using a PTFE film (Architectures A & B) or carbon paper (Architectures C, D & E) as starting substrates for the electrochemical reduction of CO₂ to ethylene

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

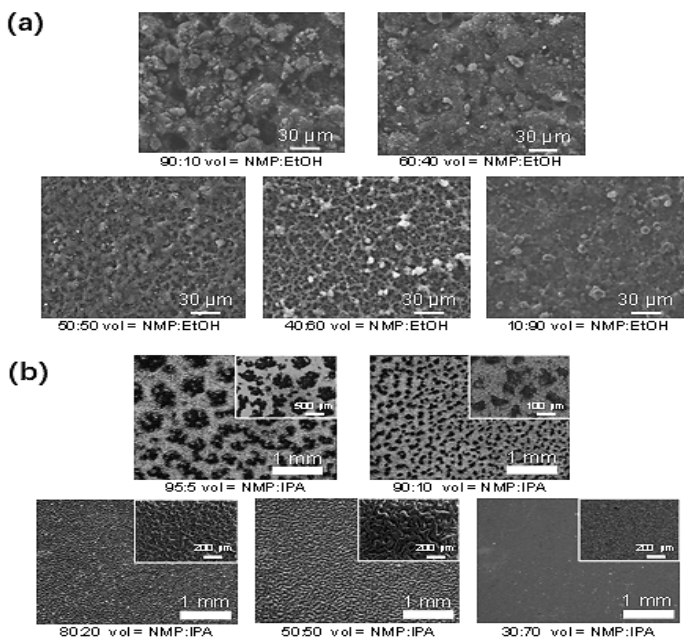


Figure 2 – Porous carbon and copper electrode layers were developed through a phase separation/inversion method, which involved using a mixture of two solvents, namely N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) and a blend of ethanol and isopropyl alcohol (EtOH:IPA), at a hot-plate temperature of 200 °C. The morphology 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: $>130^\circ$) compared to pure PVDF films (contact angle: $85\text{--}130^\circ$) 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

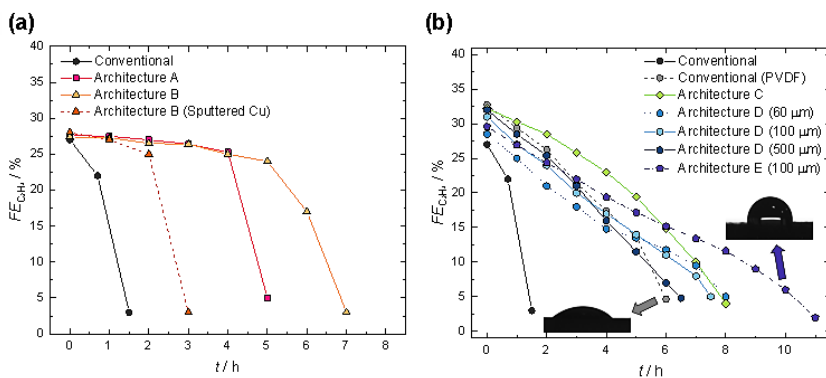


Figure 3 – The electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene was carried out using Gas Diffusion Electrodes (GDEs) with spray-printed electrode layers in various configurations, as illustrated in Figure 1. The GDEs were operated for prolonged durations at a current density of -200 mA cm^{-2} 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

- 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. CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. *Science* 2018. 360, 783–787.
- 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
- 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
- Bu, J., Leung, P., Huang, C., Lee, S. H., Grant, P. S. Co-spray printing of LiFePO₄ and PEO-Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(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
- 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
- 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
- Sen, S., Liu, D., Palmore, G. T. R. Electrochemical Reduction of CO₂ at Copper Nanofoams. *ACS Catalysis* 2014. 4 (9), 3091–3095. DOI: 10.1021/cs500522g
- Romero Cuellar, N. S., Wiesner-Fleischer, K., Fleischer, M., Rucki, A., Hinrichsen, O. Advantages of CO over CO₂ 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
- 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).

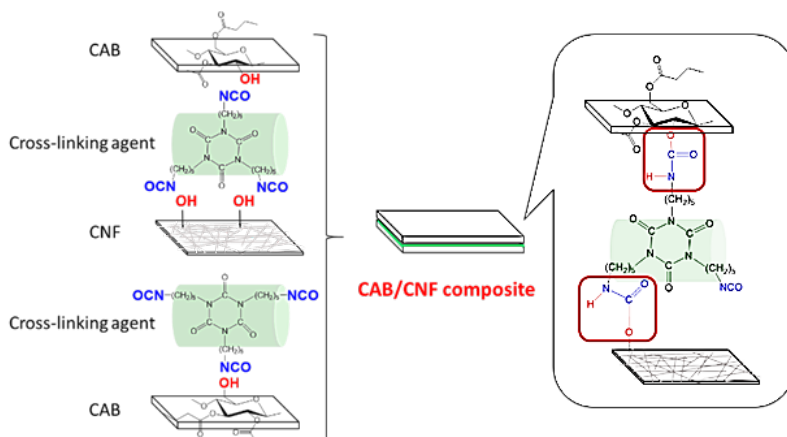


Figure 1 – CAB/A-CNF composite material development

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].

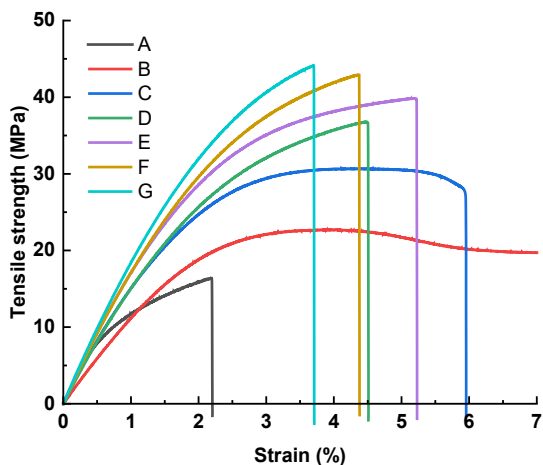


Figure 2 – Tensile strength-strain behavior of laminated CAB/CNF with different amounts of cross-linker D376N. Samples: (A) A-CNF; (B) CAB500-5; (C) CAB/A-CNF/D376N (0 wt. %); (D) CAB/A-CNF/D376N (3.9 wt. %); (E) CAB/A-CNF/D376N (7.7 wt. %); (F) CAB/A-CNF/D376N (14.3 wt. %); (G) CAB/A-CNF/D376N (24.5 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 $2,248\text{ cm}^{-1}$ were observed. The intensity ratio of NCO to CH_2 after the reaction

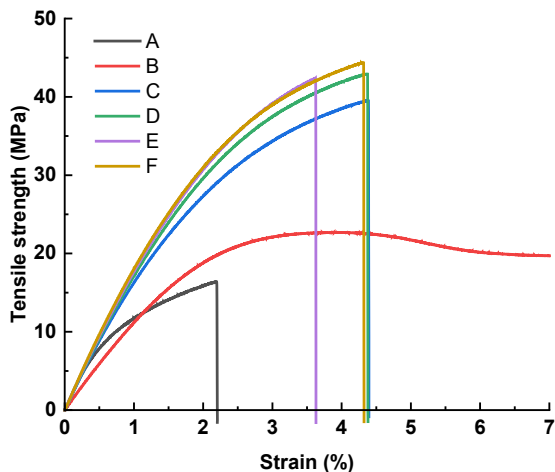


Figure 3 – Tensile strength-strain behavior of laminated CAB/CNF/D376N for different hot-press time. Samples: (A) A-CNF; (B) CAB500-5; (C) CAB/A-CNF/D376N 5 min; (D) CAB/A-CNF/D376N 15 min; (E) CAB/A-CNF/D376N 25 min; (F) CAB/A-CNF/D376N 35 min

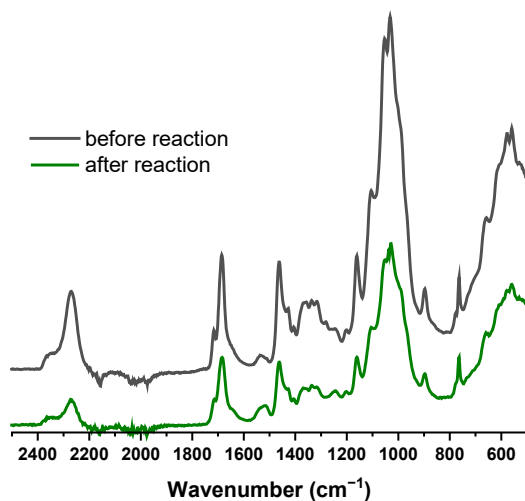


Figure 4 – FTIR spectra before and after the reaction of A-CNF/D376N

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.

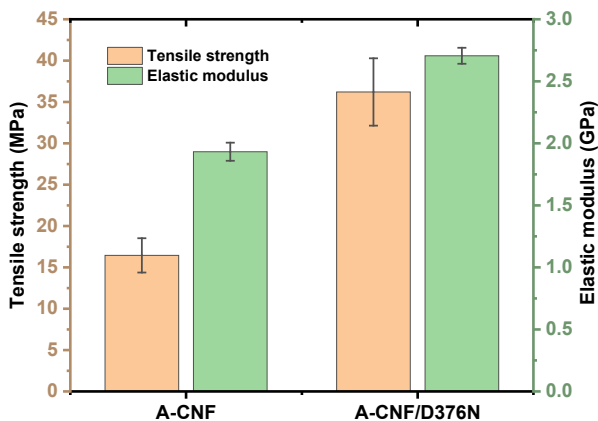


Figure 5 – Tensile strength and elastic modulus of A-CNF and A-CNF/D376N

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 Береговий¹,
Ніна Мережко², д. т. н., проф.,
Валентин Свідерський¹, д. т. н., проф.,
Людмила Нудченко¹

¹ КПП ім. Ігоря Сікорського

² Київський національний торговельно-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 відносно таких особливостей дуже обмежені, тому метою статті є кількісна оцінка складу, енергетичного стану та адсорпційної 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 $2,3\text{--}8,9 \times 10^{-2}$) мають оксиди Al, Ni, Ba, Co, Ti, Si, Ca та Mg. Всі інші оксидні матеріали характеризуються показниками змочуваності на рівні $10,0\text{--}20,4 \times 10^{-2}$. Найгірше змочується водою Al_2O_3 ($2,3 \times 10^{-2}$), а найкраще ZnO ($20,4 \times 10^{-2}$) (табл. 1).

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

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 $0,500\text{--}0,599$ 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 ₂ O ₃	10,0 7,9	1,40 0,29	1,4 3,5	0,500 0,099
Al ₂ O ₃	2,3 5,1	0,20 0,63	16,8 19,7	0,588 0,339
Cz ₂ O ₃	14,7 5,5	0,47 0,37	2,8 1,6	0,590 0,229
Fe ₂ O ₃	15,4 8,0	1,83 0,14	2,2 5,9	0,599 0,391
Co ₂ O ₃	7,1 5,2	0,36 0,12	12,1 8,0	0,599 0,590
Ni ₂ O 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 (SiO₂) до 21 % (B₂O₃). Абсолютні максимальні значення $V_{(н)}$ відмічено для TiO₂ і BaO, а мінімальні у SiO₂ окрім двох останніх відносно суттєві зміни в процесі тестування спостерігається в Al₂O₃.

Ліофільно-ліофобний баланс поверхні дисперсних оксидів після дії води в поєднанні з мікроорганізмами, як і у випадку змочуваності водою, змінюється неоднозначно. Коефіцієнт ліофільності збільшується тільки для BaO (45,7 %) та Al₂O₃ (117,9 %). Максимальне його зменшення відмічено для Fe₂O₃ (92,3 %), а мінімальне – MgO (6,7 %). Лінійка оксидних матеріалів з найвищими значеннями β має такий вид: BaO > Al₂O₃ > TiO₂ > SiO₂.

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 ВаО (322 %), В₂О₃ (150 %), SiO₂ (24 %) та Al₂O₃ (18 %). За абсолютними величинами ефективна питома поверхня перебуває в межах 4,2 (ВаО)–3,1 м²/г (Al₂O₃). Зменшення поверхні після тестувань становить від 372 % (TiO₂) до 2,4 % (MgO), що складає відповідно 4,2–0,8 м²/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×10³) після дії вологи в присутності мікроорганізмів

Оксид	Вихідний стан	Після випробувань
MgO	96	86
CaO	126	90
Al ₂ O ₃	85	120
Fe ₂ O ₃	140	96
SiO ₂	125	75

Встановлено, що максимальний критичний поверхневий натяг серед досліджуваних оксидів має Fe₂O₃ (140×10⁻³ Н/м), а мінімальний – Al₂O₃ (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 рН реакційного середовища характерно для частково гідратованого, а зменшення – для безводного оксиду. Дереватографічний аналіз оксидів алюмінію різного ступеня гідратації (наявність $\text{Al}(\text{OH})_3$ та $\text{AlO}(\text{OH})$ 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, 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 $\text{AlO}(\text{OH})$ пов'язано з незначною його кількістю (менше 0,5 мас). Максимальна втрата маси (4,37 %) відмічено у матеріалі зі збільшеним вмістом $\text{AlO}(\text{OH})$.

Дія пліснявих грибів на гідроксид алюмінію супроводжується зменшенням інтенсивності ендоефекту при 593–608 К (часткова дегідратація $\text{Al}(\text{OH})_3$) 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.

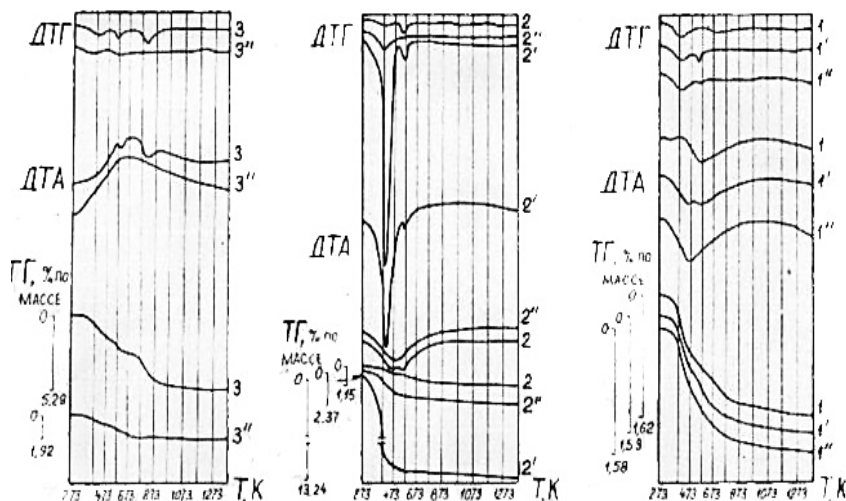


Рисунок 1 – Дериваторами Al_2O_3

1, 2, 3 – вихідний Al_2O_3 ; 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 децю інших процесів. Максимум ендоефекту, обумовленого видаленням адсорбційної води, зміщується в більш високотемпературну область на $55\text{--}70^\circ$. 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.

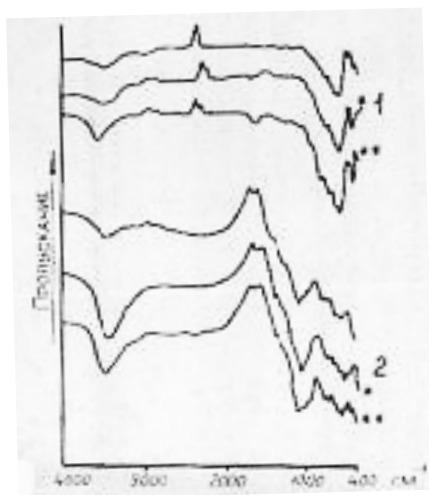


Рисунок 2 – ІЧ-спектри оксиду алюмінію (1) та білого електрокорунду (2) після витримки у вологому середовищі (*) та в присутності мікроорганізмів (**)

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". *Inhalation Toxicology*. 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. Пашенко А. А., Свидерский В. А. Кремнийорганические покрытия для защиты от биокоррозии. Київ : Техніка, 1988. 136 с.