

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МЕЛЬНИК ЛЮБОВ ІВАНІВНА

УДК: 678.5; 620.17; 691.7

ДИСЕРТАЦІЯ

**НАУКОВІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ
КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНОГО
ПРИЗНАЧЕННЯ**

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Л.І. Мельник

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Мельник Л.І. НАУКОВІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2025.

Дисертація присвячена науковим засадам створення висококонцентрованих полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) багатофункціонального призначення із використанням відходів промисловості як техногенної сировини.

Об'єктом дослідження стали композиційні матеріали на основі системи полімерна матриця – дисперсний наповнювач підвищеної концентрації. Вибір об'єкта зумовлений висунутою гіпотезою про можливість регулювання структурних характеристик і властивостей композитів шляхом варіювання різновидів і концентрації мінеральних наповнювачів та полімерної матриці різного складу й енергетичного стану поверхні. Як наповнювачі використані мінеральні компоненти – відсівы видобутку вулканічних порід, відходи теплоенергетики та кольорової металургії, що відрізняються за генезисом, фізичним станом, структурою та, відповідно, енергетичним станом поверхні. Полімерною матрицею слугують водні дисперсії, що забезпечують об'ємну гомогенізацію та максимальну площу контактів при взаємодії з частинками наповнювача в процесі формування композицій.

Перший розділ дисертації присвячений питанням використанню наповнювачів у полімерних композитах. У ньому розглядаються основні типи наповнювачів, їхній вплив на фізико-хімічні та механічні властивості композитів. Описується роль дисперсних і волокнистих наповнювачів, зокрема відходів промисловості як мінеральних компонентів. Аналізуються

механізми їх взаємодії з полімерною матрицею, параметри, що впливають на структуроутворення та характеристики ПКМ. Окремо розглядається екологічний аспект утилізації відходів промисловості у складі полімерних композитів. Розділ містить посилання на численні дослідження щодо взаємодії полімерних матриць із різними видами наповнювачів як фактору впливу на експлуатаційні характеристики композитів.

Другий розділ дисертації присвячений об'єктам та фізико-хімічним методам дослідження. У ньому обґрунтовано вибір матеріалів для створення полімерних композиційних матеріалів, зокрема різних типів полімерних матриць (стирол-акрилові, акрилові, стирол-бутадієнові водні дисперсії так і органорозчинний поліакрилат та гліфталева смола) та наповнювачів як природного, так і техногенного походження.

Докладно розглянуто фізико-хімічні властивості обраних компонентів, включаючи їх хімічний склад, морфологію, гранулометричний склад, енергетичний стан поверхні, пористість та змочуваність. Окремо проаналізовано використання органорозчинного полімеру Pliolite AC-4 на початкових етапах дослідження та причини переходу до водних дисперсій з огляду на екологічні, економічні та технологічні переваги.

Розділ містить опис методів дослідження, зокрема рентгенофазового аналізу, інфрачервоної спектроскопії, термогравіметричного аналізу, електронної мікроскопії, визначення питомої поверхні та крайового кута змочування. Також розглянуто методи оцінки термічних і механічних характеристик ПКМ, що є критичними для розробки матеріалів із заданими експлуатаційними властивостями.

Запропоновані технології виготовлення ПКМ об'ємної форми (таблетки) методом холодного пресування та приведені їх характеристики, а також технологія виготовлення композитів *in situ* при максимальному наповненні 56 мас.% наповнювача.

Третій розділ дисертації присвячений аналізу особливостей процесів взаємодії в системі «наповнювач – водна дисперсія полімеру». У ньому

розглядаються механізми взаємодії між полімерною матрицею та мінеральними наповнювачами різного генезису.

Докладно проаналізовано фізико-хімічні характеристики наповнювачів, включаючи їхню структуру, енергетичний стан поверхні, змочуваність, гранулометричний склад та морфологічні особливості. Окремо вивчено їхній вплив на адгезію до полімерної матриці та механізми структуроутворення у композитах.

Розділ містить результати ІЧ-спектроскопічного аналізу, який дозволив оцінити структуротвірні хімічні зв'язки та функціональні групи наповнювачів та зв'язуючого. По зміні інтенсивності характеристичних смуг за по їх зміщенні вдалося простежити взаємодію між компонентами системи наповнювач – полімер. Також застосовано термогравіметричний аналіз для визначення термічної стабільності композицій та встановлення робочих температурних діапазонів дослідних матеріалів.

Четвертий розділ дисертації присвячений дослідженню порової структури розроблених ПКМ. Основна увага зосереджена на аналізі впливу природи наповнювача та його концентрації на формування порової структури композиту. Оцінено зміну параметрів відкритої та загальної пористості, густини та водопоглинання в залежності від концентрації наповнювача (65-90 мас.%), а також вплив різних полімерних зв'язуючих (Policril 590, Latex 2012, Latex DC 640) на структуру ПКМ.

Дослідження включали визначення водопоглинання, БЕТ-аналіз сорбції азоту, оптичну мікроскопію та аналіз розподілу пор за розміром. Виявлено, що збільшення концентрації наповнювача є суттєвим фактором зміни макроструктури, причому характер пор залежить від типу та гранулометричного складу наповнювача, а також властивостей полімерної матриці.

Окремо проаналізовано вплив гранулометричного складу наповнювачів (відсівів андезиту) на щільність упаковки частинок у композитах та їхню здатність до утворення мікро- і мезопор. Показано, що поліфракційний склад

наповнювачів сприяє зменшенню загальної пористості, тоді як використання дисперсних наповнювачів дозволяє формувати матеріали з вищими теплоізоляційними властивостями.

Отримані результати дозволяють керовано регулювати пористість ПКМ та оптимізувати їхній склад для конкретних галузей застосування, таких як теплоізоляційні або конструкційні матеріали.

П'ятий розділ дисертації присвячений дослідженню теплофізичних характеристик композитів. Основна увага зосереджена на визначенні закономірностей змін теплопровідності в залежності від типу полімерної матриці, концентрації наповнювачів та температурних умов експлуатації.

Досліджено структурні характеристики наповнювачів, зокрема середній розмір кристалітів та енергетичний стан поверхні, та їхній вплив на процеси теплопередачі. Встановлено, що розмір кристалітів і пористість наповнювачів мають вирішальний вплив на коефіцієнт теплопровідності композитів: більші кристаліти сприяють кращій передачі тепла, тоді як висока пористість зменшує теплопровідність за рахунок підвищеного розсіювання фононів.

Розглянуто вплив концентрації наповнювачів на теплопровідність ПКМ. Виявлено, що збільшення вмісту теплопровідного наповнювача формує ефективні шляхи теплопередачі, що підвищує теплопровідність матеріалу, проте водночас пористість може компенсувати цей ефект.

Окремо проаналізовано температурний фактор впливу на теплопровідність композитів. Встановлено, що теплопровідність зростає зі збільшенням температури для більшості систем, однак в деяких випадках (наприклад, з цеолітом) спостерігається аномальна поведінка через можливі фазові переходи або особливості адсорбції вологи.

Проведено порівняльний аналіз ефективності різних наповнювачів та встановлено, що андезит забезпечує найвищу теплопровідність, тоді як перліт і цеоліт дозволяють регулювати теплофізичні властивості матеріалів. Використання акрилової матриці (Policril 590) сприяє рівномірному розподілу

наповнювачів у полімерній фазі за рахунок кращої змочуваності, що забезпечує стабільність теплопровідності.

Проведено моделювання теплопровідності дослідних полімерних композитів у відповідності до класичних теоретичних моделей (Максвелла, Ландау-Ліфшиця, Брюггемана). Проте встановлено, що жодна з цих моделей не враховує комплексного впливу структурних особливостей композиту, таких як нерівномірний розподіл наповнювача, морфологія порового простору та специфічні адгезійні взаємодії між фазами.

Аналіз експериментальних даних виявив значну невідповідність між теоретичними й реальними значеннями для композитів із наповнювачами з високою питомою поверхнею (червоний шлам, шамот), що вказує на необхідність модифікації моделей із врахуванням мікроструктурних параметрів.

Розроблена модифікована модель, яка враховує вплив пористості, густини, морфології наповнювача та ефективної контактної площі між фазами, продемонструвала високу точність у прогнозуванні теплопровідності композитів у широкому діапазоні концентрацій і температур. Це відкриває можливості для створення матеріалів із прогнозованими теплофізичними властивостями, оптимізованими під конкретні технологічні умови.

Шостий розділ дисертації присвячений дослідженню механічних властивостей ПКМ. Основну увагу приділено оцінці жорсткості, міцності та пластичності матеріалів, а також впливу виду і концентрації наповнювачів на їх механічні характеристики. Аналіз показав, що зі збільшенням концентрації наповнювача загалом підвищується жорсткість і міцність матеріалів, проте надлишок наповнювача може знижувати структурну цілісність композитів, що особливо помітно у зразках із цеолітом та андезитом. Встановлено, що тип полімерної матриці здійснює вагомий вплив на механічні властивості. Так для зразків із Latex 2012 спостерігається суттєве зростання модуля пружності, що пояснюється високою адгезійною взаємодією цього полімеру з

наповнювачами. Це дозволяє формувати жорсткіші та міцніші структури порівняно з Policril 590.

Окрему увагу приділено моделюванню механічних характеристик, що дозволило встановити закономірності змін параметрів та розробити оптимальну математичну модель для прогнозування жорсткості та міцності ПКМ. Виявлено, що класичні теоретичні моделі (Halpin-Tsai, Mori-Tanaka, Rule of Mixtures) не враховують комплексного впливу мікроструктурних параметрів та взаємодій у системі «полімер – наповнювач», тому запропонована модифікована модель, яка враховує змочуваність, питому поверхню, густину та морфологію наповнювачів.

Сьомий розділ дисертації присвячений дослідженню впливу способу отримання полімерних композиційних матеріалів на їхні властивості. Особливу увагу приділено порівнянню двох методів введення червоного шламу до полімерної матриці: механічного змішування та синтезу *in situ*. Слід зазначити, що дослідження проводили на системах гліфталева смола – червоний шлам.

Результати досліджень підтвердили, що синтез *in situ* забезпечує кращу взаємодію між полімерною матрицею та наповнювачем на молекулярному рівні, що підтверджено даними інфрачервоної спектроскопії.

Оцінка вологопоглинання показала, що метод *in situ* дозволяє зменшити здатність ПКМ до адсорбції вологи порівняно з механічним змішуванням. Це пояснюється більш рівномірним розподілом частинок наповнювача та покращеною сумісністю з полімерною матрицею, що обмежує доступ молекул води до гідрофільних груп.

Проведено порівняльний аналіз ударної міцності композитів залежно від часу синтезу та концентрації наповнювача. Встановлено, що метод *in situ* дозволяє отримати матеріали з вищою ударною міцністю (на 6,67-12,5 % у порівнянні з механічним змішуванням), що пояснюється більш ефективним міжфазним зчепленням.

Аналіз міцності на згин показав, що оптимальним вмістом червоного шламу є 36 мас. %, при якому досягається максимальне армування без втрати цілісності матеріалу. Подальше збільшення концентрації наповнювача призводить до зниження механічних характеристик через агломерацію частинок і формування мікропор. Додатково проведено мультикритеріальне моделювання, яке дозволило визначити оптимальну концентрацію червоного шламу – 31,7 мас. %. Саме при цьому значенні композити демонструють збалансовані фізико-механічні властивості, що робить їх придатними для застосування в умовах підвищеної вологості та механічних навантажень. Зокрема, встановлено, що при такій концентрації забезпечується найкращий баланс між високою ударною міцністю та низьким вологопоглинанням.

Сформульовані в процесі виконання дисертаційної роботи наукові положення, математичні моделі та експериментальні підходи використано як складові частини курсу «Спеціальні розділи хімічної технології переробки полімерів» при підготовці здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» та «Основи технології композитів та переробки полімерів» першого (бакалаврського) рівня вищої освіти спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Розроблено проєкт Технічних умов на виробництво полімерних композиційних матеріалів із високим вмістом мінеральних наповнювачів, який успішно пройшов дослідно-промислову перевірку на ТОВ «Компанія «ПОЛІГОН»» (м. Київ) та ТОВ «АЙПІТІ ПРОДАКШН» (м. Київ). В результаті промислових досліджень одержані позитивні результати, які підтверджені актами випуску і досліджень дослідно-промислової партії полімерних композиційних матеріалів.

Ключові слова: полімерний композит, матриця, еластомерна композиція, алюмосилікат, пористість, формування мікроструктури, механічні властивості, міцність, температура, властивості, моделювання.

SUMMARY

Melnyk L.I. SCIENTIFIC FOUNDATIONS FOR THE CREATION OF HIGHLY CONCENTRATED COMPOSITE MATERIALS FOR MULTIFUNCTIONAL APPLICATIONS – Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences in the specialty 05.17.11 "Technology of Refractory Non-Metallic Materials" – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute," Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2025.

This dissertation is dedicated to the scientific principles of creating highly concentrated polymer composite materials (PCMs) for multifunctional applications using industrial waste as a technogenic raw material.

The object of research is composite materials based on the system polymer matrix – highly concentrated dispersed filler. The choice of the research object is justified by the proposed hypothesis regarding the possibility of regulating the structural characteristics and properties of composites by varying the types and concentrations of mineral fillers as well as the composition and surface energy state of the polymer matrix.

As fillers, mineral components such as quarry screenings of volcanic rocks, waste from thermal power generation, and non-ferrous metallurgy were used. These materials differ in their genesis, physical state, structure, and, accordingly, surface energy characteristics. The polymer matrix consists of aqueous dispersions, which ensure bulk homogenization and maximize the contact area when interacting with filler particles during composite formation.

The **first chapter** of the dissertation is devoted to the use of fillers in polymer composites. It examines the main types of fillers and their impact on the physicochemical and mechanical properties of composites. The role of dispersed and fibrous fillers is described, with a particular focus on industrial waste as mineral components. The mechanisms of their interaction with the polymer matrix are

analyzed, along with the parameters influencing the structure formation and characteristics of PCMs. A separate section considers the environmental aspect of industrial waste utilization in polymer composites. The chapter references numerous studies on the interaction of polymer matrices with different types of fillers as a factor affecting the performance characteristics of composites.

The **second chapter** of the dissertation focuses on the research objects and physicochemical research methods. It provides a rationale for selecting materials for the development of polymer composite materials, including different types of polymer matrices (styrene-acrylic, acrylic, styrene-butadiene aqueous dispersions, as well as solvent-based polyacrylate and glyptal resin) and fillers of both natural and technogenic origin.

The physicochemical properties of the selected components are examined in detail, including their chemical composition, morphology, granulometric composition, surface energy state, porosity, and wettability. A separate analysis is given to the use of the solvent-based polymer Pliolite AC-4 in the initial research stages and the reasons for transitioning to aqueous dispersions due to ecological, economic, and technological advantages.

The chapter describes the research methods used, including X-ray phase analysis, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, electron microscopy, specific surface area determination, and contact angle measurement. Additionally, methods for evaluating the thermal and mechanical characteristics of PCMs are considered, which are critical for developing materials with specified operational properties.

The proposed technologies for fabricating bulk PCMs (tablets) using the cold pressing method are presented, along with their characteristics. Furthermore, the *in situ* composite fabrication technology is described, achieving a maximum filler content of 56 wt.%.

The **third chapter** of the dissertation is dedicated to the analysis of interaction processes in the «filler – aqueous polymer dispersion» system. It examines the

mechanisms of interaction between the polymer matrix and mineral fillers of various origins.

A detailed analysis of the physicochemical characteristics of the fillers is presented, including their structure, surface energy state, wettability, granulometric composition, and morphological features. Special attention is given to their impact on adhesion to the polymer matrix and the mechanisms of structure formation in composites.

The chapter includes the results of infrared (IR) spectroscopy analysis, which allowed for the assessment of structure-forming chemical bonds and functional groups in both fillers and the polymer binder. By analyzing the intensity changes and shifts in characteristic absorption bands, the interaction between the components of the filler–polymer system was traced. Additionally, thermogravimetric analysis (TGA) was applied to determine the thermal stability of the composites and establish the working temperature ranges of the studied materials.

The **fourth chapter** of the dissertation focuses on the pore structure of the developed PCMs. The main emphasis is placed on analyzing the influence of filler type and concentration on the formation of the composite's pore structure. Changes in open and total porosity, density, and water absorption were assessed depending on the filler concentration (65–90 wt.%) and the effect of different polymer binders (Policril 590, Latex 2012, Latex DC 640) on PCM structure.

The study included water absorption measurements, BET nitrogen sorption analysis, optical microscopy, and pore size distribution analysis. It was found that an increase in filler concentration is a significant factor in altering the composite's macrostructure, with pore characteristics depending on the filler type, granulometric composition, and the properties of the polymer matrix.

A separate analysis was conducted on the influence of filler granulometry (andesite screenings) on particle packing density in composites and their ability to form micro- and mesopores. It was shown that polyfractional fillers contribute to a reduction in overall porosity, whereas dispersed fillers enable the formation of materials with enhanced thermal insulation properties.

The obtained results allow for controlled regulation of PCM porosity and optimization of their composition for specific applications, such as thermal insulation or structural materials.

The **fifth chapter** of the dissertation is dedicated to the study of the thermophysical properties of composites. The primary focus is on identifying the patterns of thermal conductivity variations depending on the type of polymer matrix, filler concentration, and operating temperature conditions.

The structural characteristics of fillers, particularly the average crystallite size and surface energy state, were investigated along with their influence on heat transfer processes. It was established that the crystallite size and filler porosity play a decisive role in determining the thermal conductivity coefficient of composites: larger crystallites facilitate better heat transfer, whereas high porosity reduces thermal conductivity due to increased phonon scattering.

The influence of filler concentration on the thermal conductivity of PCMs was analyzed. It was found that an increase in the content of a thermally conductive filler creates effective heat transfer pathways, thereby increasing the material's thermal conductivity; however, the porosity factor can partially counterbalance this effect.

A separate analysis was conducted on the temperature dependence of composite thermal conductivity. It was determined that thermal conductivity generally increases with temperature for most systems; however, in some cases (e.g., with zeolite), anomalous behavior was observed, which may be attributed to phase transitions or specific moisture adsorption phenomena.

A comparative analysis of different fillers was performed, revealing that andesite provides the highest thermal conductivity, whereas perlite and zeolite enable fine-tuning of the material's thermophysical properties. The use of an acrylic matrix (Policril 590) promotes a uniform distribution of fillers in the polymer phase due to better wettability, ensuring thermal conductivity stability.

A thermal conductivity modeling of the studied polymer composites was conducted based on classical theoretical models (Maxwell, Landau-Lifshitz, Bruggeman). However, it was found that none of these models fully account for the

complex structural effects of composites, such as non-uniform filler distribution, pore space morphology, and specific interfacial adhesion interactions between the phases.

Analysis of experimental data revealed significant discrepancies between theoretical and actual values for composites with high specific surface area fillers (e.g., red mud, chamotte), indicating the necessity to modify existing models by incorporating microstructural parameters.

A modified model was developed, taking into account porosity, density, filler morphology, and the effective interfacial contact area between phases. This model demonstrated high accuracy in predicting composite thermal conductivity across a wide range of concentrations and temperatures. These findings open new possibilities for the design of materials with precisely tailored thermophysical properties, optimized for specific technological applications.

The **sixth chapter** of the dissertation focuses on the mechanical properties of PCMs. The primary attention is given to evaluating the stiffness, strength, and plasticity of the materials, as well as the impact of filler type and concentration on their mechanical characteristics. The analysis revealed that increasing the filler concentration generally enhances the stiffness and strength of the materials; however, excessive filler content may compromise the structural integrity of the composites, which is particularly evident in samples containing zeolite and andesite.

It was established that the type of polymer matrix significantly influences the mechanical properties. For example, Latex 2012-based samples showed a notable increase in elastic modulus, attributed to the high adhesive interaction of this polymer with fillers. This enables the formation of stronger and stiffer structures compared to Policril 590.

Special attention was given to mechanical property modeling, which allowed for identifying parameter variation patterns and developing an optimal mathematical model for predicting PCM stiffness and strength. It was found that classical theoretical models (Halpin-Tsai, Mori-Tanaka, Rule of Mixtures) fail to account for the complex effects of microstructural parameters and polymer-filler interactions.

Therefore, a modified model was proposed, incorporating factors such as wettability, specific surface area, density, and filler morphology.

The **seventh chapter** of the dissertation is dedicated to studying the impact of the manufacturing method on the properties of polymer composite materials. Special attention is given to comparing two methods of introducing red mud into the polymer matrix: mechanical mixing and in situ synthesis. It is important to note that the research was conducted on systems using glyptal resin and red mud.

The results confirmed that in situ synthesis ensures better interaction between the polymer matrix and the filler at the molecular level, as evidenced by infrared spectroscopy data.

An evaluation of moisture absorption demonstrated that the *in situ* method reduces the ability of PCMs to adsorb moisture compared to mechanical mixing. This is explained by a more uniform distribution of filler particles and improved compatibility with the polymer matrix, which limits water molecule access to hydrophilic groups.

A comparative analysis of impact strength was conducted, considering synthesis duration and filler concentration. It was established that the *in situ* method produces materials with higher impact strength (6.67–12.5% higher than those obtained via mechanical mixing), which is attributed to more efficient interphase adhesion.

The flexural strength analysis showed that the optimal red mud content is 36 wt.%, at which maximum reinforcement is achieved without compromising material integrity. A further increase in filler concentration leads to a decline in mechanical properties due to particle agglomeration and micropore formation. Additionally, multi-criteria modeling was performed, which determined the optimal red mud concentration to be 31.7 wt.%. At this value, the composites exhibit a balanced combination of physical and mechanical properties, making them suitable for applications in high humidity and mechanical stress conditions. Specifically, it was found that at this concentration, the best balance is achieved between high impact strength and low moisture absorption.

The scientific principles, mathematical models, and experimental approaches developed during the dissertation research have been incorporated into the courses «Special Topics in Chemical Technology of Polymer Processing» for the training of master's degree students under the educational-professional program «Chemical Technologies of Inorganic Binders, Ceramics, Glass, and Polymer and Composite Materials» in the specialty 161 «Chemical Technologies and Engineering», as well as «Fundamentals of Composite Technology and Polymer Processing» for bachelor's degree students in the same specialty.

A draft of Technical Specifications for the production of polymer composite materials with a high content of mineral fillers was developed and successfully passed pilot-industrial testing at LLC «Polygon Company» (Kyiv). As a result of the industrial studies, positive outcomes were obtained, which were confirmed by release reports and testing protocols of the pilot-industrial batch of polymer composite materials.

Key words: polymer composite, matrix, elastomeric composition, aluminosilicate, porosity, microstructure formation, mechanical properties, strength, temperature, properties, modeling.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії:

1. Розділ у монографії. **Мельник Л.І.** Композит на основі систем сополімер – червоний шлам. *Modern science: challenges of today: Collective monograph.* Bratislava, Slovakia, 2023, С. 6-38. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/67229>. Особистий внесок здобувача полягає у написанні 1 розділу.

2. Розділ у монографії. **Мельник Л.І.** Полімерний композит з використанням природного цеоліту. *Science and education in the third millennium: Information Technology, Education, Law, Psychology, Social Sphere, Management.* International collective monograph. Institute of Public Administration Affairs. Lublin, Polska, 2024. С. 275-296. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/67227>. Особистий внесок здобувача полягає у написанні 1 розділу.

Статті у виданнях які індексуються БД SCOPUS та WoS

3. **Melnyk L.I.,** Chernyak L.P., Svidersky V.A., Dorogan N.A. Aspects of making of a composite material when using red mud. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2018. Vol. 2. № 6 (92). P. 23-28. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.125702>. (Scopus Q4, Кат. А). формулювання проблеми та мети роботи, проведення експериментальних досліджень та аналіз результатів, формулювання висновків.

4. Chernyak L., Dorogan N., **Melnyk L.,** Svidersky V., Nudchenko L. White mineral binder based CaO-SiO₂-Al₂O₃ system with varieties of silica component. *Journal of Chemistry Technology and Metalurgy.* 2019. Vol. 54. Is.6. P. 1171-1176. (Scopus Q3). Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, проведення експериментальних досліджень та аналіз результатів, формулювання висновків

5. **Melnyk, L.,** Myronyuk, O., Ratushniy, V., Baklan, D. The feasibility of using Red Mud in coatings based on glyptal resins. *French-Ukrainian Journal of Chemistry.* 2020. Vol. 8. № 1. P. 88-94. <https://doi.org/10.17721/fujcv8i1p88-94>.

(WoS Q4). *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*

6. Chernyak L., **Melnyk L.**, Dorogan N., Gluschenko D., Varschavets P. Application of perlite and waste of paper production for manufacturing of cement clinker. *Zastita materijala*. 2021. Vol. 62. № 3. P. 228-234. <https://doi.org/10.5937/zasmat2103228c>. (Scopus Q4). *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*

7. **Melnyk L.**, Chernyak L., Svidersky V., Vovchenko L., Yevpak V. Comparative study of various volcanic materials as fillers in polymer composites. *Zastita materijala*, 2024. Vol. 65. № 3. <https://doi.org/10.62638/ZasMat1171>. (Scopus Q4). *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*

8. **Melnyk L.**, Svidersky V. Development of multifunctional polymer composites with high red mud content. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2024. Vol. 6. № 12 (132). P. 34-43. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.317952>. (Scopus Q3, Кат. А). *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*

9. **Melnyk L.**, Donii O., Svidersky V., Kharchenko N., Hovorun T., Milotskyi R.. Thermal Insulation Properties of Red Mud as Functional Filler for Polymer Composites. *Journal of Nano-and Electronic Physics*. 2025. Vol. 17. № 1. P. 01027-1 - 01027-6, No 1. [https://doi.org/10.21272/jnep.17\(1\).01027](https://doi.org/10.21272/jnep.17(1).01027). (Scopus Q4, Кат. А). *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*

Статті у наукових періодичних виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України категорії «Б»

10. **Мельник Л.І.**, Черняк Л., Свідерський В. Особливості вулканічних порід як матеріалів для полімерних композитів. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2022. №1(305). С. 14-19. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2022-305-1-14-19>. (Фахове, кат. Б)

Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.

11. **Мельник Л.І., Черняк Л.П., Пахомова В.М., Шнирук О.М.** Керамічний композит на основі вулканічних порід. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки.* 2023. Т. 34(73). № 2. С. 52-57. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.2.2/10>. **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

12. **Melnyk L.I., Cherniak L.P., Yevpak V.V.** Composites based on fly ash with different polymer matrixes. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки.* 2024. Том 35(74). № 1. С. 106-112. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.1.2/18>. **(Фахове, кат. Б).** *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

13. **Мельник Л.** Формування композиту при варіюванні дисперсності наповнювача та виду зв'язуючого. *Технічні науки та технології.* 2024. № 1(35). С. 198-203. [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-1\(35\)-198-203](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-1(35)-198-203) **(Фахове, кат. Б).**

14. **Мельник, Л.І., Шнирук, О.М., Ошега, А.С.** Композити на основі вулканічних наповнювачів з різновидами полімерної матриці. *Вісник Херсонського національного технічного університету.* 2024. № 1(88). С. 77-83. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2024.1.10>. **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

15. **Шнирук, О.М., Мельник, Л.І., Черняк Л.П.** Аспекти деформаційної стійкості композитів на основі вулканічних порід. *Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки.* 2024. Том 339, № 4. С. 215-221. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2024-339-4-34>. **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

16. **Мельник Л.І.** Свідерський В.А. Полімерний композиційний матеріал на основі перліту. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2024. Том 35 (74). № 4. С. 281-287. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.4/42>. (Фахове, кат. Б) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

17. **Мельник Л.І., Шнирук О.М., Колобовнікова Є.А.** Полімерні композити з використанням відсівів андезиту: структурні та механічні аспекти. *Вісник Херсонського національного технічного університету. Серія: Інженерні науки*. 2024. Том 90, № 3. С. 95-102. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2024.3.12>. (Фахове, кат. Б) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

18. **Мельник Л.І.** Особливості механічних характеристик полімерних композитів з андезитом. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2024. Том 35 (74). № 5. С. 37-42 <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.5.2/07>. (Фахове, кат. Б).

19. **Melnyk L.** Influence of mineral filler on the thermal conductivity of polymer composites. *Technology audit and production reserves*. 2024. Vol. 6. № 80. P. 6-11. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.317659>. (Фахове, кат. Б).

20. **Мельник Л.І., Свідерський В.А., Колобовнікова Є.А.** Гранулометричний склад і концентрація андезиту як фактори впливу на властивості полімерних композитів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2024. Том 35 (74) № 6. С. 201-206. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.6.1/33> (Фахове, кат. Б) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

21. **Melnyk L.** Enhanced impact strength of glyptal resin composites with red mud: A comparative study of incorporation methods. *Technologies and Engineering*. 2024. Vol. 25. № 6. P. 61-68. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.6.6>. (Фахове, кат. Б).

22. **Мельник Л.І., Шнирук О.М., Янчук Ю.С.** Полімерні композити з червоним шламом: структура та властивості. Вісник Херсонського національного технічного університету. Серія: Інженерні науки. 2024. Том 91, № 4. С. 91-98. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2024.4.11> (**Фахове, кат. Б**) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

23. **Мельник Л., Черняк Л., Свідерський В., Оверченко Ж.** Комплексне застосування мінеральної сировини та полімерів для виготовлення композитів. *Scientific letters of academic society of Michal Baludansky*. 2019. Vol. 7. №. 2, P. 106-113. (**Фахове, кат. Б, Закордонне видання**). *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

24. **Melnyk L.I., Yevpak V.V.** Composite based on a system of copolymer - zeolit. *Modern engineering and innovative technologies*. 2021. Issue 18(1). P. 74-78. (**Фахове, кат. Б, Закордонне видання**). *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

25. **Мельник Л., Черняк Л.** Аналіз вулканічних порід як наповнювачів для полімерних композитів. *Modern engineering and innovative technologies*. 2022. Issue 22 (1). P.42-46. (**Фахове, кат. Б, Закордонне видання**). *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

26. **Melnyk L.I.** Polymer composite material based on pearlite. *Modern engineering and innovative technologies*. 2024. Issue 34(1). P. 50-54. <https://doi.org/10.30890/2567-5273.2024-34-00-035>. (**Фахове, кат. Б, Закордонне видання**).

27. **Мельник Л.І. Черняк Л.П., Білоусова А.О.** Зносостійкий композит на основі системи андезит-сополімер. *Colloquium-journal*. 2020. № 9(61). P. 42-45. (**Фахове, кат. Б, Закордонне видання**). *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

Статті у виданнях, які не відносяться до фахових

28. **Melnyk L.I.**, Chernyak L.P., Svidersky V.A., Belousov O.Yu., Nehreyko A.V. Structure and properties of polymer composite based on natural zeolite / *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 8. № 1. P. 12-18. <https://doi.org/10.17721/fujcV8I1P12-18>. (**WoS Q4**). *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, проведення експериментальних досліджень, написання статті.*

29. **Мельник Л.**, Белоусов О., Свідерський В., Черняк Л. Питання зменшення енергоємності виготовлення пористих композиційних матеріалів. *Будівельні матеріали та вироб.* 2021. Т. 102. № 1-2. С. 48-50. <https://doi.org/10.48076/2413-9890.2021-102-09>. (**Не фахове**) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

30. Черняк Л.П., **Мельник Л.І.**, Козловець О.В. Композиційний матеріал на основі андезиту Закарпаття. *Кераміка: наука і життя*. 2020. № 3 (48). С. 13-17. URL: <http://jnas.nbuv.gov.ua/article/UJRN-0001216589> (**Не фахове**) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

31. Черняк Л.П., **Мельник Л.І.**, Дорогань Н.О., Голоюх І.А. Комплексне використання техногенної сировини в технології цементу. *Кераміка: наука і життя*. 2021. № 2. С. 19-24. <http://jnas.nbuv.gov.ua/article/UJRN-0001255868>. (**Не фахове**) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

Доповіді на конференціях

32. **Мельник Л.І.**, Оверченко Ж.В., Чашка-Ратушний В.П. Використання червоного шламу в якості наповнювача композиційних полімерних матеріалів. *Наукові відкриття та фундаментальні наукові дослідження: світовий досвід: зб. наук. праць «ЛОГОΣ» з матеріалами міжнар. наук.-практ. конф., м. Полтава, 20 травня, 2019 р. Полтава : ГО «Європейська наукова платформа», 2019. Т.5. С. 83*

33. **Мельник Л.І.**, Білоусов О.Ю. Композиційний матеріал на основі андезиту з різновидами полімерного звязуючого. *Abstracts of X International Scientific and Practical Conference «Topical issues of the development of modern science»* (Sofia, Bulgaria 4-6 June 2020). С. 536-543. https://sci-conf.com.ua/wp-content/uploads/2020/06/TOPICAL-ISSUES-OF-THE-DEVELOPMENT-OF-MODERN-SCIENCE_4-6.06.20.pdf

34. **Мельник Л.І.**, Євпак В.В. Водні дисперсії полімерів – основа сучасних композитів. *The 5 th International scientific and practical conference “Science, innovations and education: problems and prospects”* (December 8-10, 2021) CPN Publishing Group, Tokyo, Japan. 2021. P.350. ISBN 978-4-9783419-3-8

35. **Мельник Л.І.**, Черняк Л.П., Білоусова А.О. Аналіз вулканічних порід закарпаття. *Актуальні проблеми науки, освіти і технологій: теорія і практика: збірник тез доповідей міжнародної науково-практичної конференції* (Полтава, 8 лютого 2022 р.): у 2 ч. Полтава: ЦФЕНД, 2022. Ч. 2. С. 38-39.

36. Євпак В.В., **Мельник Л.І.** Види та особливості латексних фарб. *Розвиток наукової думки в сучасному суспільстві: нові ідеї та перспективи. Матеріали науково-практичної конференції* (м. Івано – Франківськ, 23-24 грудня 2022 р.). Одеса: Видавництво «Молодий вчений», 2022. №64. С. 69-72.

37. **Мельник Л.І.**, Білоусова А. Червоний шлам та можливості використання його в якості наповнювача для композиційного матеріалу. *Modern directions of scientific research development. Proceedings of the 13th International scientific and practical conference.* BoScience Publisher. Chicago, USA. 2022. P. 262-264.

38. **Мельник Л.І.**, Черняк Л.П. Особливості наповнювачів для виготовлення полімерних композитів. *«Світ наукових досліджень. Випуск ІІ»*: матеріали Міжнародної мультидисциплінарної наукової інтернет-

конференції, (м. Тернопіль, Україна – м. Переворськ, Польща, 22-23 липня 2022 р.), С.81-87.

39. **Мельник Л.**, Салата Т., Коренко Д. Полімеркомпозиційне покриття із застосуванням червоного шламу. *Композиційні матеріали* : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.). Львів – Торунь : Liha-Pres, 2023. С. 24-30.

40. **Мельник Л.**, Рогізний Є. Аналіз властивостей поверхні наповнювачів полімерних композитів. *Композиційні матеріали* : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.). Львів – Торунь : Liha-Pres, 2023. С. 24-30.

41. **Melnyk L.I.**, Osheha A.S. Development and characteristics of andesite-filled polymer composite material for construction purposesvii. *VII International scientific and practical conference «Scientific Research: Theoretical Foundations and Practical Applications»* (January 24-26, 2024) Vienna, Austria, International Scientific Unity. 2024. С. 536-536.

42. **Melnyk L.**, Lazarenko V. Study of the porous structure of polymer composites with zeolite filler. *Collection of Scientific Papers with the Proceedings of the 2st International Scientific and Practical Conference «Global Directions in Scientific Research and Technological Development»* (November 11-13, 2024. Valencia, Spain). European Open Science Space, 2024, PP. 274-276.

43. **Мельник Л.** Вплив фракційного складу та концентрації наповнювача на характеристики композиту. *Міжнародна науково-технічна конференція “Перспективні полімерні матеріали та технології”*: збірник тез доповідей. [Електронне видання]. Львів, 24-26 вересня 2024 р. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2024. С. 59-61.

44. **Мельник Л.**, Свідерський В., Береговий Т. Використання перліту та цеоліту як наповнювачів акрилових композитів. *Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції Композиційні матеріали*. <https://doi.org/10.20535/iwccmm2024302451>.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	30
ВСТУП.....	31
РОЗДІЛ 1 ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ ВИКОРИСТАННЯ ДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ У ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТАХ.....	47
1.1 Використання наповнювачів у полімерних композитах.....	47
1.2 Основні властивості дисперсних наповнювачів	55
1.2.1 Вартість.....	57
1.2.2 Хімічний склад	57
1.2.3 Хімія поверхні.....	57
1.2.4 Питома густина (щільність)	58
1.2.5 Твердість.....	59
1.2.6 Морфологія (розмір і форма частинок).....	59
1.2.7 Розмір частинок	60
1.2.8 Питома площа поверхні	61
1.2.9 Форма частинок.....	61
1.2.10 Упаковка частинок.....	63
1.2.11 Теплові властивості.....	64
1.3 Наповнювачі вулканічного походження.....	67
1.3.1 Цеоліт.....	70
1.3.2 Перліт	73
1.3.3 Андезит.....	76
1.4 Властивості техногенних наповнювачів.....	77
1.4.1 Зола виносу ТЕС.....	78
1.4.2 Червоний шлам.....	82
1.5 Зв'язуючі для одержання високонаповненого ПКМ.....	89

1.5.1 Стирол-бутадієнові дисперсії	92
1.5.2 Акрилові полімерні дисперсії.....	94
1.6 Вплив високого вмісту наповнювачів на властивості полімерних композитів.....	96
Висновки до розділу 1.	99
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ЇХ ВИВЧЕННЯ.....	101
2.1 Теоретичні посилання до вибору об'єктів дослідження.....	101
2.2 Об'єкти дослідження та їх фізико-хімічні властивості.....	105
2.2.1 Полімерна матриця.....	105
2.2.2 Наповнювачі.....	110
2.2.2.1 Наповнювачі вулканічного походження.....	110
2.2.2.2 Наповнювачі техногенного походження.....	114
2.3 Методи дослідження наповнювачів.....	117
2.3.1 Визначення мінералогічного складу та фазового співвідношення методом рентгеноструктурного аналізу.....	118
2.3.2 Оцінка пікнометричної густини.....	118
2.3.3 Вивчення морфологічних характеристик.....	119
2.3.4 Інфрачервона спектроскопія	119
2.3.5 Дослідження зразків методом TGA-DTA.....	120
2.3.6 Визначення питомої поверхні.....	120
2.3.7 Визначення гранулометричного складу.....	121
2.3.8 Оцінка крайового кута змочування.....	122
2.3.9 Пористість і коефіцієнт ліофільності.....	122
2.4 Методи дослідження полімерних композитів.....	122
2.4.1 Дослідження поверхні зразків ПКМ.....	122
2.4.2 ІЧ-спектроскопія зразків ПКМ та TGA-DTA аналіз.....	122
2.4.3 ЯМР-аналіз.....	123
2.4.4 Метод визначення пористості.....	124

2.4.5 Дослідження температурної залежності теплопровідності композиційних матеріалів.....	124
2.4.6 Дослідження механічних властивостей композиційних матеріалів.....	125
2.4.7 Абразивну стійкість.....	125
2.4.8 Вимірювання крайового кута змочування.....	125
2.4.9 Визначення міцності покриття при ударі.....	126
2.5 Статистична обробка результатів та оцінка їх достовірності...	126
2.6 Технологія виготовлення композиційного матеріалу.....	127
2.6.1 Виготовлення високонаповнених композитів у формі таблеток.....	127
2.6.2 Технологія виготовлення композитів <i>in situ</i>	130
Висновки до розділу 2.....	134
РОЗДІЛ 3 ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ НАПОВНЮВАЧ – ВОДНА ДИСПЕРСІЯ ПОЛІМЕРУ.....	136
3.1 Структура та фізико-хімічні властивості відходів вулканічного походження.....	137
3.2 Структура та фізико-хімічні властивості відходів техногенного походження.....	146
3.2.1 Золи.....	146
3.2.2 Червоний шлам і шамот Ра2.....	153
3.3 Оцінка ефективності суміщення наповнювачів зі зв'язуючими.....	159
3.3.1 Особливості процесів взаємодії в системі співполімер – червоний шлам.....	159
3.3.2 Особливості процесів взаємодії в системі співполімер – золи.....	167
3.3.3 Особливості процесів взаємодії в системі співполімер – відсіву вулканічних порід.....	172

Висновки до Розділу 3.....	179
РОЗДІЛ 4 ПОРОВА СТРУКТУРА КОМПОЗИТІВ.....	182
4.1 Характеристика порової структури композитів з використанням наповнювачів вулканічного походження.....	182
4.1.1 Порова структура ПКМ з використанням відсівів андезиту..	182
4.1.1.1 Вплив гранулометричного складу та концентрації відсівів андезиту на пористість ПКМ.....	188
4.1.2 Порова структура ПКМ з використанням відсівів перліту та цеоліту.....	194
4.2 Характеристика порової структури композитів з використанням наповнювачів техногенного походження.....	203
4.2.1 Порова структура ПКМ з використанням золи винесення.	203
4.2.2 Порова структура ПКМ з використанням червоного шламу та шамоту.....	215
4.3 Порівняльний аналіз порової структури композитів на основі наповнювачів вулканічного та техногенного походження.....	227
Висновки до розділу 4.....	229
РОЗДІЛ 5 ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ІЗ ВУЛКАНІЧНИМИ ТА ТЕХНОГЕННИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ: ВПЛИВ СТРУКТУРИ, ТЕМПЕРАТУРИ ТА КОНЦЕНТРАЦІЇ.....	231
5.1 Теплопровідність наповнювачів.....	232
5.2 Вплив температури та концентрації вулканічних наповнювачів на теплопровідність полімерних композитів.....	238
5.2.1 Теплопровідність композитів із відсівами андезиту.....	239
5.2.2 Теплопровідність композитів із відсівами перліту та цеоліту.....	244
5.2.3 Порівняльний аналіз теплопровідності композитів із вулканічними наповнювачами.....	251

5.3 Вплив температури та концентрації техногенних наповнювачів на теплопровідність полімерних композитів.....	254
5.3.1 Теплопровідність композитів із золами.....	254
5.3.2 Теплопровідність композитів із червоним шламом та шамотом.....	262
5.3.3 Порівняльний аналіз теплопровідності композитів із техногенними наповнювачами.....	267
5.4 Моделювання теплопровідності полімерних композитів.....	269
Висновки до розділу 5.....	275
РОЗДІЛ 6 МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ.....	279
6.1 Механічні властивості полімерних композитів при використанні наповнювачів вулканічного походження.....	280
6.2 Порівняльний аналіз механічних властивостей композитів із вулканічними наповнювачами.....	288
6.3 Механічні властивості полімерних композитів при використанні наповнювачів техногенного походження.....	293
6.4 Порівняльний аналіз механічних властивостей композитів із наповнювачами техногенного походження.....	302
6.5 Оптимізація складу полімерних композитів.....	307
Висновки до розділу 6.....	315
РОЗДІЛ 7 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СПОСОБУ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ.....	318
7.1 Процеси взаємодії в системі гліфталева смола – червоний шлам.....	318
7.2 Порівняльний аналіз експлуатаційних властивостей композитів в залежності від методу їх отримання.....	324
7.2.1 Адгезійна міцність.....	325

7.2.2 Міцнісні властивості покриттів.....	327
7.3 Моделювання властивостей композитів.....	331
7.3.1. Моделювання ударної міцності композитів.....	331
7.3.2 Моделювання вологопоглинання.....	334
7.3.3 Оптимізація складу полімерної композиції.....	336
Висновки до розділу 7.....	337
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ.....	339
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	342
ДОДАТОК А. Список опублікованих праць за темою дисертації.....	382
ДОДАТОК Б Акт впровадження результатів досліджень у навчальний процес.....	391
ДОДАТОК В Акти випуску та випробувань дослідно-промислової партії КМ.....	393
ДОДАТОК Г Проект Технічних умов	399
ДОДАТОК Д Визначення кута змочування у відповідності до методу Уошберна.....	413
ДОДАТОК Е Методика вимірювання теплопровідності зразків вздовж вісі С методом динамічного λ -калориметра.....	415
ДОДАТОК К Багатокритеріальна оптимізація для 2-х відгуків.....	418
ДОДАТОК Л Вимірювання механічних характеристик КМ.....	420

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ПКМ — полімерних композитних матеріалів;
ПЕНТ — поліетилену низького тиску;
РЕСоVA — сополімер поліетилен-вініл-ацетат;
НВМПЕ — надвисокомолекулярний поліетилен;
ПТФЕ — політетрафторетилен;
ABS — акрилонітрил-бутадієн-стирольний сополімер;
ЗШВ — золошлакові відвали;
ЧШ — червоний шлам;
РВАТ — полі(бутилен-адипат-ко-терефталат);
МГЗ — Миколаївський глиноземний завод;
ЗАлК — Запорізький виробничий алюмінієвий комбінат;
ЕСД — еквівалентного сферичного діаметра;
ППП — питома площа поверхні;
МФУ — максимальна фракція упаковки;
КТР — коефіцієнт теплового розширення;
СЕМ — скануюча електронна мікроскопія;
Ра2 — шамот.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Сучасні тенденції у створенні нових поліфункціональних композиційних матеріалів орієнтовані на забезпечення їх високої міцності, термостійкості, екологічної безпечності та економічної ефективності. Одним із ключових підходів до розробки таких матеріалів є встановлення взаємозв'язку між їх складом, структурою та властивостями, що дозволяє цілеспрямовано формувати необхідні експлуатаційні характеристики.

Відповідно до цього, дана робота присвячена вирішенню важливої науково-технічної задачі – створенню нових гранично наповнених полімерних композиційних матеріалів (ПКМ). Особливу увагу приділено застосуванню промислових залишків – відсівів андезиту, перліту, цеоліту, а також техногенних відходів, таких як червоний шлам і золи ТЕС, як функціональних наповнювачів. Інтеграція цих вторинних ресурсів у полімерну матрицю дає змогу не лише зменшити екологічне навантаження завдяки їхній утилізації, а й покращити фізико-механічні та теплофізичні характеристики матеріалів, що розширює їхні сфери застосування.

Полімерна матриця на основі водних дисперсій полімерів обрана з урахуванням її екологічної безпечності, технологічної зручності, економічної доцільності та здатності до рівномірного розподілу в ній наповнювачів. При цьому використання водно-дисперсійних систем дозволяє мінімізувати екологічні ризики, спростити технологічний процес виготовлення ПКМ та забезпечити стабільність їх експлуатаційних характеристик.

Наукові основи створення гранично наповнених полімерних композитів знаходяться на етапі активного розвитку, особливо в контексті використання промислових і техногенних відходів як наповнювачів. Наявні дослідження підтверджують можливість досягнення високих експлуатаційних характеристик таких матеріалів, проте залишаються відкритими ключові питання. Зокрема, недостатньо вивченими є механізми взаємодії між

полімерною матрицею та наповнювачами різного генезису на молекулярному рівні, що впливає на структуроутворення та стабільність отриманих матеріалів. Також потребує подальших досліджень оптимізація розподілу дисперсних фаз у матриці для забезпечення рівномірності механічних і теплофізичних властивостей. Важливим напрямком є моделювання процесів структуроутворення та прогнозування властивостей матеріалів для раціонального проєктування нових гранично наповнених полімерних композитів із заданими характеристиками.

Таким чином, розвиток наукових основ створення гранично наповнених полімерних композиційних матеріалів є актуальним і необхідним як для зниження техногенного навантаження на довкілля, так і для вдосконалення ресурсозберігаючих технологій у виробництві полімерних композитів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках НДР: «Синтез полімерних композитів з органічними і неорганічними компонентами» (№ держреєстрації 0119U103717) та «Аналіз фізико-хімічних критеріїв вибору наповнювача для полімерних композитів» (№ держреєстрації 0123U104120).

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи є розвиток науково-технічних основ створення гранично наповнених композиційних матеріалів з полімерною матрицею при підвищеній концентрації дисперсних наповнювачів різного генезису, включаючи промислові та техногенні відходи.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі основні завдання:

1. Визначити фізико-хімічні фактори формування полімерних композиційних матеріалів на основі системи полімер – наповнювач.
2. Провести аналіз хіміко-мінералогічного складу та властивостей поверхні наповнювачів різного генезису як факторів взаємодії з полімерною матрицею.

3. Встановити ефективність застосування бінарних систем на основі співполімеру та наповнювача за різних варіантів їхнього складу та концентрації.

4. Виявити закономірності формування композитів на основі полімерних систем із полікомпонентними наповнювачами підвищеної концентрації.

5. Визначити раціональні склади ПКМ з урахуванням особливостей диференціації полімерних матриць та наповнювачів.

6. Дослідити структурні особливості створених ПКМ та встановити їхній вплив на фізико-механічні та експлуатаційні властивості.

7. Визначити основні фізико-хімічні фактори та технологічні принципи, що забезпечують кероване формування структури та оптимізацію процесів отримання гранично наповнених полімерних композитів, зокрема на основі техногенних відходів.

Об'єкт дослідження – дисперсноармовані композиційні матеріали на основі системи полімерна матриця – мінеральний наповнювач підвищеної концентрації.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності формування полімерних композиційних матеріалів з урахуванням диференціації різновидів, складу та концентрації наповнювачів різного генезису.

Методи дослідження. Використовувались рентгенофазовий, ЯМР та диферанційно-термічний аналізи, скануюча і просвічуюча електронна та оптична мікроскопія, інфрачервона спектроскопія. Питома поверхня наповнювачів оцінювалась: за допомогою пневматичного поверхнеміру Т-3, методом Дерягіна та БЕТ; пористість у відповідності до ДСТУ Б В.2.7-170:2008. Теплопровідність методом динамічного калориметру, механічні властивості діаграми «навантаження-розвантаження» проводили за допомогою автоматизованої установки ИМАШ-20-78; абразивну стійкість у відповідності до ДСТУ Б.В.2.7-212:2009; міцність при ударі з використанням приладу У-1А та згині – на шкалі гнучкості.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Обґрунтовані та сформульовані наукові засади отримання конкурентоспроможних композитів на основі мінеральних наповнювачів різного мінералогічного складу (силікатний індекс 0,1–5,0; алюмосилікатний індекс 0,2–2,3; коефіцієнт кислотності 1,0–41,0) та водних дисперсій зв'язуючих (акрилова, бутадієн-стирольна).

2. Вперше встановлено особливості структуроутворення композиційних матеріалів за умов граничного вмісту (65–90 мас. %) мінеральних наповнювачів вулканічного і техногенного походження, що обумовлено міжфазною взаємодією за участю реакційноздатних гідроксильних (–ОН) груп, присутніх як у складі поверхні мінеральних частинок так і у водному середовищі полімерних дисперсій.

3. Вперше виявлено залежності взаємодії частинок наповнювачів як дисперсної фази з полімерним зв'язуючим як дисперсійним середовищем від властивостей (площа питомої поверхні варіюється в межах 0,68–19,63 м²/г) та енергетичного стану (поверхнева енергія 33,07 – 53,14 Дж/м²) поверхні в містах контактів.

4. Встановлено закономірності впливу гранулометричного складу різновидів наповнювачів за умов їх граничної концентрації на формування порової структури (загальна пористість 5,4–51,6 %) отриманих композитів як факторів їх властивостей.

5. Вперше встановлено залежність теплофізичних характеристик (коефіцієнт теплопровідності 0,45 – 1,11 Вт/м·К) отриманих композитів від їх структурних особливостей для визначення ефективності використання створених матеріалів в умовах перемінних температур (–123 ÷ 126 °С).

6. Показано ефект структурної стійкості (модуль пружності 1,6–677,5 МПа) створених композитів з різновидами наповнювачів та зав'язуючого в умовах перемінних зовнішніх навантажень (0,3–19,3 МПа) в процесі експлуатації.

7. Вперше створено багатофакторну математичну модель, що описує взаємозв'язок між структурними параметрами ПКМ, їхнім складом та експлуатаційними характеристиками. Розроблені алгоритми з високим ступенем кореляції ($R^2 \geq 0,91$) дозволяють прогнозувати властивості матеріалів ще на етапі проєктування, що відкриває можливості для їх раціональної оптимізації під задані технічні вимоги.

Отримані результати розширюють наукові уявлення про механізми формування полімерних композиційних матеріалів із високим вмістом наповнювача і можуть бути використані для подальшої оптимізації складу та технологій отримання ПКМ різного функціонального призначення.

Практичне значення отриманих результатів. створення нового класу дисперснозміцнених полімерних композиційних матеріалів із граничною концентрацією наповнювачів при застосуванні водно-дисперсійного зв'язуючого (стирол-бутадієнового та акрилового);

розширення сировинної бази виробництва полімерних композитів при застосуванні як наповнювачів відсівів видобутку вулканічних порід, відходів кольорової металургії та теплоенергетики;

вдосконалення технології виробництва дисперснозміцнених полімерних композитів із підвищеною концентрацією наповнювачів шляхом гомогенізації вихідних компонентів як фактору об'ємної ізотропії властивостей.

Встановлені в роботі закономірності впливу складу, морфології та концентрації дисперсних наповнювачів на структуроутворення ПКМ, а також розроблені математичні моделі, що описують зв'язок між структурними параметрами ПКМ та їхніми фізико-механічними й теплофізичними характеристиками, дозволяють вирішити задачу створення композиційних матеріалів із прогнозованими експлуатаційними властивостями для застосування в різних галузях промисловості. Завдяки виявленим закономірностям у формуванні пористої структури ПКМ та розробленим підходам до варіювання співвідношення компонентів у бінарних і полікомпонентних системах наповнювачів дозволило оптимізувати щільність

упаковки частинок, забезпечуючи збалансоване поєднання механічних, теплофізичних та експлуатаційних характеристик ПКМ.

Результати дисертаційної роботи мають важливе екологічне значення, оскільки сприяють ефективному використанню промислових відходів (відсівів андезиту, перліту, цеоліту, червоного шламу та золи виносу ТЕС) як функціональних наповнювачів у полімерних композиційних матеріалах. Це дозволяє мінімізувати техногенне навантаження на довкілля, зменшити обсяги відходів, а також сприяти розвитку ресурсозберігаючих технологій.

Сформульовані в процесі виконання дисертаційної роботи наукові положення, математичні моделі та експериментальні підходи використано як складові частини курсу «Спеціальні розділи хімічної технології переробки полімерів» при підготовці здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» та «Основи технології композитів та переробки полімерів» першого (бакалаврського) рівня вищої освіти спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» (Додатки Б).

Розроблено проєкт Технічних умов на виробництво полімерних композиційних матеріалів із високим вмістом мінеральних наповнювачів, який успішно пройшов дослідно-промислову перевірку на ТОВ «Компанія «ПОЛІГОН»» (м. Київ) та ТОВ «АЙПІТІ ПРОДАКШН» (м. Київ). В результаті промислових досліджень одержані позитивні результати, які підтверджені актами випуску і досліджень дослідно-промислової партії полімерних композиційних матеріалів (Додатки В та Г).

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота містить результати як самостійних теоретичних і експериментальних досліджень здобувачки, так і досліджень, проведених у співавторстві, зокрема за участю д.т.н., проф. Свідерського Валентина Анатолійовича, а також магістрів (Колобовнікової Єлізавети та Євпак Вікторії), науковим керівником яких була здобувачка.

Дисертація ґрунтується на результатах досліджень, що були опубліковані у наукових виданнях та апробовані на конференціях.

Особистий внесок здобувачки полягає у формулюванні наукової проблеми, визначенні стратегії її вирішення, постановці мети та відповідних завдань дослідження. Авторка самостійно здійснила аналіз сучасної наукової літератури за тематикою роботи, розробила підходи до проведення експериментальних досліджень, виконала їх планування, організацію та реалізацію, а також провела обробку, узагальнення та інтерпретацію отриманих результатів. Здобувачка самостійно здійснила формулювання наукових положень, висновків і рекомендацій, підготувала матеріали для наукових публікацій, у яких є основним автором, та брала активну участь у наукових конференціях, представляючи результати досліджень.

На різних етапах виконання роботи результати обговорювалися з проф., д.т.н. В.А. Свідерським та проф., д.т.н. Л.П. Черняком, яким здобувачка висловлює подяку за консультативну допомогу, наукові зауваження і конструктивні рекомендації.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дослідження були представлені та обговорені на наступних наукових конференціях: Міжнародна науково-технічна web-конференція «Композиційні матеріали» (Київ, 2023, 2024), Міжнародна науково-практична конференція «Наукові відкриття та фундаментальні наукові дослідження: світовий досвід» (Полтава, 2019), X International Scientific and Practical Conference «Topical issues of the development of modern science» (Sofia, Bulgaria, 2020), 5 th International scientific and practical conference «Science, innovations and education: problems and prospects» (Tokyo, Japan, 2021), International Scientific and Practical Conference «Science, Research, Development» (Belgrade, Serbia, 2021), Міжнародна науково-практична конференції «Актуальні проблеми науки, освіти і технологій: теорія і практика» (Полтава, 2022), 13th International scientific and practical conference «Modern directions of scientific research development» (Chicago, 2022), Міжнародна мультидисциплінарна наукова інтернет-

конференція «Світ наукових досліджень» (Тернопіль, 2022), VII International scientific and practical conference «Scientific Research: Theoretical Foundations and Practical Applications» (Vienna, Austria, 2024), 2st International Scientific and Practical Conference «Global Directions in Scientific Research and Technological Development» (Valencia, Spain, 2024), Міжнародна науково-технічна конференція «Перспективні полімерні матеріали та технології» (Львів, 2024 р).

Публікації. За результатами дослідження опубліковано **44** наукові праці, у тому числі **2** розділи у колективних монографіях, **17** статей у наукових періодичних виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України (з них **4** статті у виданнях категорії «А»), **3** статті у наукових періодичних виданнях, що індексуються в міжнародних наукометричних базах Scopus та/або Web of Science Core Collection, **5** статей у закордонних виданнях, що прирівнюються до наукових фахових видань категорії «Б», **4** статті у виданнях, які не відносяться до фахових, **13** тез доповідей, представлених на наукових конференціях. Результати роботи відображені в **1** підручнику та **1** навчальному посібнику.

Обсяг та структура дисертації. Дисертаційна робота включає вступ, сім розділів, загальні висновки, список використаних джерел (366 найменувань) на 40 сторінках та додатки на 39 сторінках. Загальний обсяг дисертації становить 421 сторінок і містить 108 рисунків та 48 таблиць.

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії:

1. Розділ у монографії. **Мельник Л.І.** Композит на основі систем сополімер – червоний шлам. *Modern science: challenges of today: Collective monograph.* Bratislava, Slovakia, 2023, С. 6-38.

<https://ela.kpi.ua/handle/123456789/67229>. Особистий внесок здобувача полягає у написанні 1 розділу.

2. Розділ у монографії. **Мельник Л.І.** Полімерний композит з використанням природного цеоліту. *Science and education in the third millennium: Information Technology, Education, Law, Psychology, Social Sphere, Management*. International collective monograph. Institute of Public Administration Affairs. Lublin, Polska, 2024. С. 275-296.

<https://ela.kpi.ua/handle/123456789/67227>. Особистий внесок здобувача полягає у написанні 1 розділу.

Статті у виданнях які індексуються БД SCOPUS та WoS

3. **Melnyk L.I.**, Chernyak L.P., Svidersky V.A., Dorogan N.A. Aspects of making of a composite material when using red mud. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 2. № 6 (92). P. 23-28. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.125702>. (Scopus Q4, Кат. А).

формулювання проблеми та мети роботи, проведення експериментальних досліджень та аналіз результатів, формулювання висновків.

4. Chernyak L., Dorogan N., **Melnyk L.**, Svidersky V., Nudchenko L. White mineral binder based $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system with varieties of silica component. *Journal of Chemistry Technology and Metalurgy*. 2019. Vol. 54. Is.6. P. 1171-1176. (Scopus Q3). Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, проведення експериментальних досліджень та аналіз результатів, формулювання висновків

5. **Melnyk, L.**, Myronyuk, O., Ratushniy, V., Baklan, D. The feasibility of using Red Mud in coatings based on glyptal resins. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 8. № 1. P. 88-94. <https://doi.org/10.17721/fujcv8i1p88-94>. (WoS Q4). Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.

6. Chernyak L., **Melnyk L.**, Dorogan N., Gluschenko D., Varschavets P. Application of perlite and waste of paper production for manufacturing of cement clinker. *Zastita materijala*. 2021. Vol. 62. № 3. P. 228-234. <https://doi.org/10.5937/zasmat2103228c>. (Scopus Q4). Особистий внесок –

формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.

7. **Melnyk L.**, Chernyak L., Svidersky V., Vovchenko L., Yevpak V. Comparative study of various volcanic materials as fillers in polymer composites. *Zastita materijala*, 2024. Vol. 65. № 3. <https://doi.org/10.62638/ZasMat1171>. (**Scopus Q4**). *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*

8. **Melnyk L.**, Svidersky V. Development of multifunctional polymer composites with high red mud content. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2024. Vol. 6. № 12 (132). P. 34-43. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.317952>. (**Scopus Q3, Кат. А**). *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*

9. **Melnyk L.**, Donii O., Svidersky V., Kharchenko N., Hovorun T., Milotskyi R.. Thermal Insulation Properties of Red Mud as Functional Filler for Polymer Composites. *Journal of Nano-and Electronic. Physics*. 2025. Vol. 17. № 1. P. 01027-1 - 01027-6, No 1. [https://doi.org/10.21272/jnep.17\(1\).01027](https://doi.org/10.21272/jnep.17(1).01027). (**Scopus Q4, Кат. А**). *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*

Статті у наукових періодичних виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України категорії «Б»

10. **Мельник Л.І.**, Черняк Л., Свідерський В. Особливості вулканічних порід як матеріалів для полімерних композитів. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2022. №1(305). С. 14-19. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2022-305-1-14-19>. (**Фахове, кат. Б**) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

11. **Мельник Л.І.**, Черняк Л.П., Пахомова В.М., Шнирук О.М. Керамічний композит на основі вулканічних порід. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2023. Т. 34(73). № 2. С. 52-57. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.2.2/10>.

(**Фахове, кат. Б**) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

12. **Melnyk L.I., Cherniak L.P., Yevpak V.V.** Composites based on fly ash with different polymer matrixes. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки.* 2024. Том 35(74). № 1. С. 106-112. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.1.2/18>. (**Фахове, кат. Б**). *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

13. **Мельник Л.** Формування композиту при варіюванні дисперсності наповнювача та виду зв'язуючого. *Технічні науки та технології.* 2024. № 1(35). С. 198-203. [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-1\(35\)-198-203](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-1(35)-198-203) (**Фахове, кат. Б**).

14. **Мельник, Л.І., Шнирук, О.М., Ошега, А.С.** Композити на основі вулканічних наповнювачів з різновидами полімерної матриці. *Вісник Херсонського національного технічного університету.* 2024. № 1(88). С. 77-83. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2024.1.10>. (**Фахове, кат. Б**) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

15. **Шнирук, О.М., Мельник, Л.І., Черняк Л.П.** Аспекти деформаційної стійкості композитів на основі вулканічних порід. *Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки.* 2024. Том 339, № 4. С. 215-221. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2024-339-4-34>. (**Фахове, кат. Б**) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

16. **Мельник Л.І.** Свідерський В.А. Полімерний композиційний матеріал на основі перліту. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки.* 2024. Том 35 (74). № 4. С. 281-287. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.4/42>. (**Фахове, кат. Б**) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

17. **Мельник Л.І., Шнирук О.М., Колобовнікова Є.А.** Полімерні композити з використанням відсівів андезиту: структурні та механічні

аспекти. *Вісник Херсонського національного технічного університету. Серія: Інженерні науки.* 2024. Том 90, № 3. С. 95-102. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2024.3.12>. (Фахове, кат. Б) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

18. **Мельник Л.І.** Особливості механічних характеристик полімерних композитів з андезитом. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки.* 2024. Том 35 (74). № 5. С. 37-42 <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.5.2/07>. (Фахове, кат. Б).

19. **Melnyk L.** Influence of mineral filler on the thermal conductivity of polymer composites. *Technology audit and production reserves.* 2024. Vol. 6. № 80. P. 6-11. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.317659>. (Фахове, кат. Б).

20. **Мельник Л.І., Свідерський В.А., Колобовнікова Є.А.** Гранулометричний склад і концентрація андезиту як фактори впливу на властивості полімерних композитів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки.* 2024. Том 35 (74) № 6. С. 201-206. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.6.1/33> (Фахове, кат. Б) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

21. **Melnyk L.** Enhanced impact strength of glyptal resin composites with red mud: A comparative study of incorporation methods. *Technologies and Engineering.* 2024. Vol. 25. № 6. P. 61-68. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.6.6>. (Фахове, кат. Б).

22. **Мельник Л.І., Шнирук О.М., Янчук Ю.С.** Полімерні композити з червоним шламом: структура та властивості. *Вісник Херсонського національного технічного університету. Серія: Інженерні науки.* 2024. Том 91, № 4. С. 91-98. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2024.4.11> (Фахове, кат. Б) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

23. Мельник Л., Черняк Л., Свідерський В., Оверченко Ж. Комплексне застосування мінеральної сировини та полімерів для виготовлення композитів. *Scientific letters of academic society of Michal Baludansky*. 2019. Vol. 7. №. 2, P. 106-113. (Фахове, кат. Б, Закордонне видання). Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.

24. Melnyk L.I., Yevpak V.V. Composite based on a system of copolymer - zeolit. *Modern engineering and innovative technologies*. 2021. Issue 18(1). P. 74-78. (Фахове, кат. Б, Закордонне видання). Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.

25. Мельник Л., Черняк Л. Аналіз вулканічних порід як наповнювачів для полімерних композитів. *Modern engineering and innovative technologies*. 2022. Issue 22 (1). P.42-46. (Фахове, кат. Б, Закордонне видання). Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.

26. Melnyk L.I. Polymer composite material based on pearlite. *Modern engineering and innovative technologies*. 2024. Issue 34(1). P. 50-54. <https://doi.org/10.30890/2567-5273.2024-34-00-035>. (Фахове, кат. Б, Закордонне видання).

27. Мельник Л.І. Черняк Л.П., Білоусова А.О. Зносостійкий композит на основі системи андезит-сополімер. *Colloquium-journal*. 2020. № 9(61). P. 42-45. (Фахове, кат. Б, Закордонне видання). Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.

Статті у виданнях, які не відносяться до фахових

28. Melnyk L.I., Chernyak L.P., Svidersky V.A., Belousov O.Yu., Nehreyko A.V. Structure and properties of polymer composite based on natural zeolite / *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 8. № 1. P. 12-18. <https://doi.org/10.17721/fujcV8I1P12-18>. (WoS Q4). Особистий внесок –

формулювання проблеми та мети роботи, проведення експериментальних досліджень, написання статті.

29. **Мельник Л.**, Белоусов О., Свідерський В., Черняк Л. Питання зменшення енергоємності виготовлення пористих композиційних матеріалів. *Будівельні матеріали та вироби*. 2021. Т. 102. № 1-2. С. 48-50. <https://doi.org/10.48076/2413-9890.2021-102-09>. **(Не фахове)** *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

30. Черняк Л.П., **Мельник Л.І.**, Козловець О.В. Композиційний матеріал на основі андезиту Закарпаття. *Кераміка: наука і життя*. 2020. № 3 (48). С. 13-17. URL: <http://jnas.nbuiv.gov.ua/article/UJRN-0001216589> **(Не фахове)** *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

31. Черняк Л.П., **Мельник Л.І.**, Дорогань Н.О., Голоюх І.А. Комплексне використання техногенної сировини в технології цементу. *Кераміка: наука і життя*. 2021. № 2. С. 19-24. <http://jnas.nbuiv.gov.ua/article/UJRN-0001255868>. **(Не фахове)** *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

Доповіді на конференціях

32. **Мельник Л.І.**, Оверченко Ж.В., Чашка-Ратушний В.П. Використання червоного шламу в якості наповнювача композиційних полімерних матеріалів. *Наукові відкриття та фундаментальні наукові дослідження: світовий досвід: зб. наук. праць «ΛΟΓΟΣ» з матеріалами міжнар. наук.-практ. конф., м. Полтава, 20 травня, 2019 р. Полтава : ГО «Європейська наукова платформа», 2019. Т.5. С. 83*

33. **Мельник Л.І.**, Білоусов О.Ю. Композиційний матеріал на основі андезиту з різновидами полімерного зв'язуючого. *Abstracts of X International Scientific and Practical Conference «Topical issues of the development of modern science»* (Sofia, Bulgaria 4-6 June 2020). С. 536-543. https://sci-conf.com.ua/wp-content/uploads/2020/06/TOPICAL-ISSUES-OF-THE-DEVELOPMENT-OF-MODERN-SCIENCE_4-6.06.20.pdf

34. **Мельник Л.І., Євпак В.В.** Водні дисперсії полімерів – основа сучасних композитів. *The 5 th International scientific and practical conference “Science, innovations and education: problems and prospects”* (December 8-10, 2021) CPN Publishing Group, Tokyo, Japan. 2021. P.350. ISBN 978-4-9783419-3-8

35. **Мельник Л.І., Черняк Л.П., Білоусова А.О.** Аналіз вулканічних порід закарпаття. *Актуальні проблеми науки, освіти і технологій: теорія і практика: збірник тез доповідей міжнародної науково-практичної конференції* (Полтава, 8 лютого 2022 р.): у 2 ч. Полтава: ЦФЕНД, 2022. Ч. 2. С. 38-39.

36. **Євпак В.В., Мельник Л.І.** Види та особливості латексних фарб. *Розвиток наукової думки в сучасному суспільстві: нові ідеї та перспективи.* Матеріали науково-практичної конференції (м. Івано – Франківськ, 23-24 грудня 2022 р.). Одеса: Видавництво «Молодий вчений», 2022. №64. С. 69-72.

37. **Мельник Л.І., Білоусова А.** Червоний шлам та можливості використання його в якості наповнювача для композиційного матеріалу. *Modern directions of scientific research development. Proceedings of the 13th International scientific and practical conference.* BoScience Publisher. Chicago, USA. 2022. P. 262-264.

38. **Мельник Л.І., Черняк Л.П.** Особливості наповнювачів для виготовлення полімерних композитів. *«Світ наукових досліджень. Випуск ІІ»:* матеріали Міжнародної мультидисциплінарної наукової інтернет-конференції, (м. Тернопіль, Україна – м. Переворськ, Польща, 22-23 липня 2022 р.), С.81-87.

39. **Мельник Л., Салата Т., Коренко Д.** Полімеркомпозиційне покриття із застосуванням червоного шламу. *Композиційні матеріали :* монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.). Львів – Торунь : Liha-Pres, 2023. С. 24-30.

40. **Мельник Л.,** Рогізний Є. Аналіз властивостей поверхні наповнювачів полімерних композитів. *Композиційні матеріали* : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.). Львів – Торунь : Liha-Pres, 2023. С. 24-30.

41. **Melnyk L.I.,** Osheha A.S. Development and characteristics of andesite-filled polymer composite material for construction purposesvii. *VII International scientific and practical conference «Scientific Research: Theoretical Foundations and Practical Applications»* (January 24-26, 2024) Vienna, Austria, International Scientific Unity. 2024. С. 536-536.

42. **Melnyk L.,** Lazarenko V. Study of the porous structure of polymer composites with zeolite filler. *Collection of Scientific Papers with the Proceedings of the 2st International Scientific and Practical Conference «Global Directions in Scientific Research and Technological Development»* (November 11-13, 2024. Valencia, Spain). European Open Science Space, 2024, PP. 274-276.

43. **Мельник Л.** Вплив фракційного складу та концентрації наповнювача на характеристики композиту. *Міжнародна науково-технічна конференція “Перспективні полімерні матеріали та технології”*: збірник тез доповідей. [Електронне видання]. Львів, 24-26 вересня 2024 р. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2024. С. 59-61.

44. **Мельник Л.,** Свідерський В., Береговий Т. Використання перліту та цеоліту як наповнювачів акрилових композитів. *Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції Композиційні матеріали*. <https://doi.org/10.20535/iwccmm2024302451>.

РОЗДІЛ 1

ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ ВИКОРИСТАННЯ ДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ У ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТАХ

1.1 Використання наповнювачів у полімерних композитах

Розвиток промисловості сприяв широкому використанню полімерних композитних матеріалів (ПКМ) у різних її галузях [1-5]. Це зумовлено тим, що властивості композитів можна адаптувати до конкретних потреб шляхом регулювання параметрів, таких як тип полімеру, вид наповнювача, склад і технологічні умови виробництва. ПКМ складається з щонайменше двох фаз – полімерної матриці та наповнювача, який може бути дисперсним чи волокнистим армуючим матеріалом. Якщо до складу композиту входять кілька дисперсних фаз різної природи, такий матеріал називають гібридним [6-8]. Безперервна фаза виступає матрицею, а дисперсна – як армуючий елемент або наповнювач. Використання композитних матеріалів забезпечує поєднання компонентів з різними, але взаємодоповнюючими фізико-механічними властивостями [9-12].

Дисперсні наповнювачі активно використовуються для покращення властивостей ПКМ, зокрема для збільшення жорсткості та інших фізико-хімічних параметрів. Проте додавання частинок наповнювача до полімеру може викликати небажані наслідки, наприклад, підвищення в'язкості, що ускладнює процес формування виробів. Крім того, полімерні композити часто стають більш крихкими в порівнянні з вихідними полімерами [13, 14].

Фізико-хімічні характеристики таких композитів залежать від кількох чинників, зокрема розміру та форми частинок наповнювача, їх орієнтації та розташування в полімерній матриці, ступеня наповнення, а також від взаємодії між наповнювачем і полімерною матрицею [15, 16, 17].

Для регулювання фізико-механічних і теплофізичних властивостей ПКМ застосовуються такі методи, як зменшення дисперсності наповнювача, покращення рівномірності його розподілу в матриці та контроль за вмістом наповнювача.

Матриця та наповнювач можуть бути різного типу. Додавання навіть невеликої кількості наповнювача може значно покращити властивості полімерної матриці. Сьогодні на ринку доступні різні типи наповнювачів, але мінеральні наповнювачі залишаються найбільш затребуваними завдяки їхній доступності та низькій вартості. Часто використовуються глина, кремнезем, тальк і карбонат кальцію [18-21], а також наноглини, такі як монтморилоніт, які впливають на механічні й термічні властивості ПКМ.

Останнім часом спостерігається зростаючий інтерес до дослідження та використання побічних продуктів видобутку нерудних матеріалів [22, 23]. Особливу увагу привертають дослідження, що стосуються застосування вулканічних мінералів, таких як доломіт, андезит, перліт і цеоліт, які широко зустрічаються як у світі, так і в Україні.

Доведено, що використання 5 мас.% монтморилоніту значно покращує механічні властивості та термічний бар'єр поліаміду 6 [24], а додавання нанокарбонату кальцію та наноглини до поліетилену низького тиску (ПЕНТ) значно покращує модуль пружності матриці та модуль пружності [25].

Використання доломіту в якості наповнювача природного полімеру (термопластичного крохмалю) з ультразвуковою обробкою системи для покращення розподілу частинок доломіту в полімерній матриці значно підвищує стійкість композиту до розриву [26]. Автори [27] також підтвердили доцільність використання доломіту в ПКМ на основі сополімеру поліетилен-вініл-ацетат (PECoVA) для покращення механічних властивостей композиту, зокрема міцності на розтяг і жорсткості, та підвищену термостійкість.

У дослідженні [28] частинки андезиту були включені в поліпропіленову (ПП) матрицю, щоб дослідити їхній вплив на механічні та термічні властивості композиту. Результати продемонстрували значне підвищення твердості,

термічної стабільності та міцності на розрив, хоча додавання андезиту також спричинило зростання жорсткості матеріалу.

Інше дослідження [29] присвячене використанню андезиту як наповнювача для епоксидних композитів. Виявлено, що додавання андезиту не лише підвищує міцність на розрив і стійкість до зношування, але й поліпшує термічну стабільність композиту, особливо за умови рівномірного розподілу частинок у матриці.

У роботі [30] дослідники вивчали вплив андезиту на композити на основі каучуку. Встановлено, що додавання цього мінералу значно підвищує стійкість до стирання, що робить композити придатними для застосування в автомобільній промисловості, зокрема для виготовлення шин. Окрім того, андезит забезпечив стійкість до хімічних впливів, що подовжує термін експлуатації композитів в агресивних середовищах.

Дослідження [31] пропонувало модифікацію поверхні андезиту за допомогою силанів. Автори підкреслили, що така обробка значно покращила розподіл частинок наповнювача в полімерній матриці та їх взаємодію, що, в свою чергу, призвело до підвищення міцності композиту та зниження його крихкості.

Впровадження цеолітів у полімерні матриці давно відома своєю здатністю поліпшувати функціональні ПКМ. Наприклад, у роботі [32] було зафіксовано 43% покращення міцності епоксидного матеріалу після введення природного цеоліту як модифікатора.

Аналогічні результати отримано в роботі [33], де цеоліт вводили в політетрафторетилен (ПТФЕ). Активовані цеоліти сприяли підвищенню показників деформаційної міцності та зносостійкості ПКМ на основі ПТФЕ у порівнянні з неактивованим наповнювачем. Структурні дослідження методом скануючої електронної мікроскопії та інших методів підтвердили трансформацію надмолекулярної структури ПТФЕ під впливом активованих частинок цеоліту. В роботі [34] повідомляються про використання ценосфер в епоксидних композитах, при їх додаванні забезпечується краща термічна та

електрична стабільність зі зниженим питомим електричним опором. Кристалічність, спричинена кращою взаємодією між ценосферою та епоксидною смолою, а також зшитий стан сприяє підвищенню деяких ізоляційних властивостей. Спостерігається зниження міцності на вигин і удару при додаванні понад 50 мас.%, через проблеми з суміщенням [35, 36].

В роботі [37] досліджено використання цеолітів як екологічно безпечних антикорозійних пігментів для органічних покриттів на металах.

Подібну дію показує і перліт. Наприклад, автори [38] встановили значний вплив перлітового нанонаповнювача на механічні та термічні властивості композитів на поліетиленовій основі. Збільшення концентрації перліту призвело до підвищення модуля пружності. Інші дослідники [39] визначили, що менші частки перліту покращують механічні властивості поліпропіленових композитів завдяки зменшенню усадки.

Іншу значну групу дисперсних наповнювачів, що широко використовується останнім часом складають техногенні відходи. Серед багатотоннажних відходів теплоенергетики значне місце займають золо-шлаки та золи виносу. Золи і шлаки утворюються в топках котлів теплових електростанцій. Температурний режим, вид кам'яного вугілля (марка і способи спалювання його) визначають кількісне співвідношення між утворюваними золою і шлаком. Дрібні тверді частинки, які виносять димові гази після уловлювання, очищення і осаджування електрофільтрами утворюють золу-виносу. Тверді частинки, що осідають після згорання вугілля в топках котлів дають шлак. Зола-виносу і шлаки видаляються гідравлічним шляхом окремо або спільно [40].

Зола ТЕС використовується в різних галузях, включаючи сонячну енергетику, теплові насоси, системи опалення та охолодження, промислові процеси та інші. Вона дозволяє ефективно керувати тепловими навантаженнями, знижувати енергетичні витрати та підвищувати стабільність теплопостачання [41].

При згорянні вугілля на теплових електростанціях в Україні щорічно утворюється золи та шлаків, 7-9 млн тон (50-200 грамів золи на 1 кВт·г виробленої електроенергії) [42]. У відвалах лише Бурштинської ТЕС накопичено близько 40 млн т золи [43]. Однак за даними на 2013 рік питома частка переробки золи в Україні знаходиться в межах 10 %, тоді як у Великій Британії – 60, у Франції – 72 %, у Фінляндії – 84% [44].

Однак слід пам'ятати, що шкідливі речовини які входять до складу золошлаків, можуть мігрувати з поверхні золовідвалів через повітря та воду, забруднюючи приземний шар атмосфери, ґрунти, а також підземні та поверхневі води. Ці токсичні сполуки, розповсюджуючись можуть спричиняти деградацію екосистем, негативно впливаючи на рослинний і тваринний світ, а також на водні ресурси. Така забрудненість несе загрозу здоров'ю людини, зокрема через воду, повітря і харчові продукти. На рисунку 3 представлена схема взаємодії золовідвалів із природним середовищем [45].

Понад 80 % мінерального складу вугілля переходить в золу, до 20 % – в шлак.

Якість шлаку залежить від системи відбору і видалення (при гідравлічному – утворюються гранульований шлак, при сухому – котельний). Більшість державних ТЕС мають гідравлічну систему відбору і видалення шлаку. З шести типів електростанцій у Донецькій області тільки Курахівська має суху систему уловлювання золи [46].

В основу класифікацій золошлакових відходів за хімічним складом покладено вміст та співвідношення різних оксидів: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO . Клас золи визначається значенням модуля основності. За сумарного вмісту в золі виносу більше 70 % оксидів SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 вона вважається кислою. Якщо кількість вказаних оксидів знаходиться в межах від 50 % до 70 % – основною. Кислі золи проявляють пуцоланові властивості, основні – гідравлічні властивості.

Хімічний склад золи в процесі спалювання різних марок твердого палива змінюється в досить широких межах. Форма і фазовий стан частинок золи

виносу теплових електростанцій залежить від мінерального складу вугілля та температури його спалювання. Частинки кислої золи, зазвичай, є сферичними, а частинки основної золи можуть мати неправильну форму [47].

Проблемам вивчення складу, фізико-хімічних властивостей зольних мікросфер та їх застосування як наповнювачів присвячено дослідження науковців, зокрема Параг Васекар [48], М. Холдаєвої [49], Ехаба Мохамеда Хосни Рагаба [50], Ванга з колегами [51]. У роботі [41] розглянуті прогресивні українські технології утилізації зольних відходів.

Ще одним багатотонажним відходом промисловості, який можна використовувати як наповнювач ПКМ є червоний шлам (ЧШ). Під час роботи алюмінієвих підприємств утворюються відходи, що містять в основному оксиди заліза, алюмінію, титану та інші корисні метали. Ці відходи, відомі як червоний шлам, є тонкодисперсними матеріалами, які містять значну кількість цінних компонентів, видобуток яких може бути економічно вигідним. Наразі накопичені через відсутність ефективних технологій переробки відходи становлять сотні мільйонів тон, і щорічно генерується приблизно 140 млн тон червоного шламу. Шламові відстійники займають величезні площі, часто в районах глиноземних заводів [52].

Червоний шлам утворюється як твердий залишок після обробки бокситів каустичною содою для отримання оксиду алюмінію (Al_2O_3) за процесом Байєра – методикою екстракції та очищення сировини. Приблизно 35-40% бокситів перетворюється на лужний червоний шлам, який складається з 15-40% твердих речовин. У середньому, на кожну тонну виробленого оксиду алюмінію припадає 0,8-1,5 тони червоного шламу [53].

В Україні запаси бокситів становлять приблизно 70 мільйонів тон. Найбільшими підприємствами, що працюють у цій сфері, є Миколаївський глиноземний завод (МГЗ) та Запорізький виробничий алюмінієвий комбінат (ЗАЛК). На МГЗ вже накопичено близько 20 мільйонів тон відходів, і цей показник постійно зростає, оскільки завод щорічно виробляє 1,7 мільйона тон

глинозему. Це підприємство є одним із найбільших у кольоровій металургії Європи [54].

Щорічно по всьому світу утворюється близько 70 млн тон червоного шламу [55]. У стандартних умовах на кожну тонну виробленого глинозему з бокситів припадає приблизно стільки ж червоного шламу [56]. Великі обсяги його накопичення створюють значну екологічну загрозу, що робить актуальною розробку методів утилізації з урахуванням його фізико-хімічних властивостей та впливу на реологічні характеристики водних систем і властивості кінцевих продуктів [57]. Тому ключовим напрямом є переробка червоного шламу з подальшим використанням як додатків до інших матеріалів [58, 59].

Червоний шлам можна розглядати як мінеральні відходи, що складаються з гематиту (Fe_2O_3), оксиду алюмінію (Al_2O_3), діоксиду кремнію (SiO_2), діоксиду титану (TiO_2), гідроксиду натрію (NaOH) та інших мінералів [60, 61].

Внаслідок утворення великих обсягів червоного шламу відбувається накопичення таких елементів, як Ga, Sc, Nb, Li, V, Rb, Ti і Zr, які можуть бути вилучені у значних кількостях. Це робить питання видобутку компонентів, особливо рідкісноземельних елементів, з червоного шламу надзвичайно актуальним. Оскільки видобуток цих елементів є складним і вимагає значних витрат, їхня присутність у шламосховищах у вигляді тон накопичених ресурсів відкриває можливість ефективного використання цього відходу для відновлення цінних компонентів, які наразі просто складаються без подальшої переробки [62, 63].

Деякі науковці запропонували використовувати червоний шлам як наповнювач у полімерних композитах або як доступний адсорбент для видалення токсичних металів. Чанг і Хашмі [64] дослідили можливість покращення механічних властивостей і стійкості до зносу полімерної суміші з додаванням червоного шламу. Їх дослідження показало, що підвищення вмісту частинок червоного шламу знижує швидкість абразивного зносу

поліпропілену та поліетилену низької густини, а також підвищує модуль розтягування матеріалів.

Червоний шлам не лише виступає наповнювачем для полівінілхлориду (ПВХ), але також має ефект армування та функціонує як ефективний і економічний термостабілізатор. Завдяки використанню ЧШ, продукти на основі ПВХ демонструють значно кращі антивікові властивості, що дозволяє збільшуючи їх термін служби в 2-3 рази порівняно зі звичайними виробами з ПВХ. Крім того, ЧШ відзначається покращеними властивостями текучості та пластичності в порівнянні з іншими наповнювачами, що позитивно впливає на технологічні характеристики матеріалів на його основі. Композитні пластмаси, виготовлені із застосуванням червоного шламу, мають вогнезахисні властивості та можуть бути використані для виробництва пластикових сонячних водонагрівачів та будівельних профілів [65].

Прадган [66] повідомив про ефективність активованого червоного шламу як адсорбента для вилучення фосфатів і хрому.

У відомій роботі [67] досліджувалась система на основі епоксидної смоли та червоного шламу. У ній розглядався вплив об'ємної частки червоного шламу як наповнювача на теплопровідність композитів, створених на основі епоксидних матеріалів. Автори досліджували армування епоксидної смоли відходами, а саме червоним шламом, з концентрацією наповнювача від 0 до 25 об.%. Було проведено порівняння експериментальних результатів із теоретичними розрахунками, однак детально розглянуто лише деякі фізичні характеристики, включаючи щільність, теплопровідність і морфологію отриманих зразків.

У роботі [68] автори досліджували можливість використання ЧШ як наповнювача для полімеру, що здатний до біорозкладання – полі(бутилен-адипат-со-терефталат) (РВАТ). Вміст ЧШ був збільшений до 50 мас.%, що призвело до підвищення в'язкості, температур плавлення та кристалізації, але зниження кристалічності. Отримані композити мають потенціал для

використання в пакувальній індустрії. Проте склад полімеру, що є випадковим співполімером, ускладнює прогнозування властивостей композиту.

У дослідженні [69] було вивчено можливість використання червоного шламу для створення неорганічних полімерів за допомогою геополімеризації. Автори досліджували виробництво матеріалів для будівельного сектору, таких як штучні блоки. Геополімеризація відбувалася шляхом хімічної реакції червоного шламу з силікатами лужних металів у високолужному середовищі. Отримані матеріали мали високу міцність на стиск, низьке водопоглинання та відмінну вогнестійкість, що дозволяє використовувати їх як конструкційні елементи.

Загалом, значні зусилля було спрямовано на утилізацію та переробку червоного шламу, але жоден із запропонованих методів поки не став економічно вигідним або комерційно успішним [56].

1.2 Основні властивості дисперсних наповнювачів

Наповнювачі використовують у всіх типах полімерів, включаючи термопласти, еластomers та термореактивні матеріали, з самого початку їх застосування. Важко уявити розвиток сучасних полімерів без додавання наповнювачів. Спочатку їх основною метою було здешевлення матеріалів, особливо в період, коли полімери були відносно дорогими [70]. Однак із зростанням популярності полімерів та зниженням їх вартості, головна увага тепер приділяється іншим властивостям наповнювачів. Наповнювачі і полімери мають різні властивості, і, поєднуючи їх, можна створювати матеріали з характеристиками, що поєднують властивості обох компонентів [71].

Під терміном «наповнювач» зазвичай розуміють будь-яку інертну речовину, яка додається до основного полімеру для значної зміни його механічних, електричних або термічних властивостей, поліпшення зовнішнього вигляду поверхні або зниження вартості отриманого матеріалу

[72-75]. У термореактивних матеріалах наповнювачі відіграють важливу роль, і їхня частка може сягати до 60 мас. %.

Вибір наповнювача залежить від бажаних характеристик матеріалу та його вартості. Оскільки не існує ідеального полімеру чи наповнювача, важливо знайти баланс між бажаними та небажаними властивостями матеріалу. Вміння поєднувати матеріали так, щоб максимізувати певні властивості та мінімізувати негативні впливи, стає ключовим фактором успіху. Існує безліч властивостей, які можна змінити додаванням наповнювачів. Наприклад, збільшуючи модуль жорсткості, інші характеристики можуть змінюватися не на користь матеріалу. Як зазначив Бурдіт [76] існує багато причин для додавання наповнювачів, серед яких можна виділити:

- зниження вартості;
- підвищення термостійкості;
- збільшення жорсткості;
- зменшення повзучості;
- зменшення усадки при формуванні виробу;
- підвищення електричних властивостей;
- зменшення горючості;
- підвищення стійкості до стирання;
- покращення теплопровідності та вологозахисту;
- покращення здатності до обробки та стабільності розмірів,
- покращення міцності на стиск та розтяг;
- покращення ударної міцності;
- підвищення водо- та вологостійкості;
- підвищення здатності до біорозкладання;
- зміни зовнішнього вигляду, непрозорості та блиску.

Проте варто пам'ятати, що не всі наповнювачі здатні одночасно покращувати всі ці властивості, і деякі з них можуть навіть зменшити певні характеристики матеріалу.

1.2.1 Вартість

Вартість наповнювачів може суттєво варіюватися, охоплюючи широкий спектр від недорогих природних глин і карбонатів до дорогих синтетичних варіантів, причому різниця у вартості може різнитися в сотні разів. Навіть у межах одного типу наповнювача, як-от карбонат кальцію, ціна може відрізнятися залежно від таких параметрів, як колір, чистота, розмір і форма частинок, а також ступінь обробки поверхні. Важливо також враховувати витрати на транспортування, оскільки для дешевих наповнювачів цей фактор може стати вирішальним при виборі постачальника і типу матеріалу. Хоча наповнювачі значно дешевші за полімери, їх вибір має бути економічно обґрунтованим з врахуванням якості.

1.2.2 Хімічний склад

Зазвичай хімічний склад наповнювача не є критичним, якщо він інертний, нерозчинний, нетоксичний і має термічну стабільність. Наявність домішок часто викликає більше занепокоєння, оскільки вони можуть впливати на такі характеристики, як колір (наприклад, через вміст заліза), знос обладнання (наприклад, через наявність кварцу), стабільність полімерів та їх електричні властивості. Також важливо враховувати потенційні токсичні властивості деяких компонентів, таких як кристалічний кремнезем чи азбест [77].

1.2.3 Хімія поверхні

На відміну від хімічного складу всього об'єму матеріалу, хімія поверхні наповнювача є критично важливою, оскільки вона безпосередньо впливає на взаємодію частинок із полімерною матрицею. Сила цієї взаємодії може істотно впливати на властивості композиту, і її можна модифікувати від сильної до слабкої залежно від використання. Наприклад, для мікропористих плівок часто потрібна слабка взаємодія, тоді як для інших використань сильна адгезія є перевагою. Поверхнева обробка наповнювача, наприклад, за допомогою

сполучних агентів або жирних кислот, дозволяє коригувати ці взаємодії. Наприклад, сажа має природну здатність до сильної взаємодії з багатьма полімерами, тоді як кремнезем потребує обробки силанами для забезпечення кращої адгезії [78].

Мінеральні наповнювачі, як правило, мають слабку взаємодію з неполярними полімерами, особливо за наявності полярних добавок або диспергаторів, які можуть збиратися на межі розділу фаз і знижувати адгезію. Для покращення цієї взаємодії застосовуються сполучні речовини, що можуть реагувати як із поверхнею наповнювача, так і з полімером. Якщо необхідна слабка взаємодія, використовуються добавки, наприклад, жирні кислоти.

Загалом, полярні полімери, такі як поліаміди та поліефіри, можуть добре взаємодіяти з поверхнею багатьох наповнювачів, зокрема карбонатів, але для покращення властивостей можуть також застосовуватися сполучні речовини, особливо при використанні кремнезему.

1.2.4 Питома густина (щільність)

Зазвичай мінеральні наповнювачі мають щільність у межах 1,5-3,0 г/см³, тоді як більшість товарних полімерів мають щільність у діапазоні 0,9-1,4 г/см³, тому додавання наповнювачів зазвичай збільшує загальну густину композиту. Хоча може здатися, що густина композиту пропорційна масовій частці кожного компонента, це не завжди так. Якщо зобразити залежність щільності композиту від масової частки наповнювача, утворюються криві, тоді як залежність від об'ємної частки наповнювача є лінійною [79].

Термінологія, яку використовують для опису частинок наповнювачів, може бути джерелом плутанини, особливо коли йдеться про первинні частинки, агрегати та агломерати. «Первинна частинка» зазвичай позначає найменшу одиницю, з якої складається наповнювач. У випадку дрібних наповнювачів первинні частинки часто щільно з'єднані між собою через процес злиття або іншого типу з'єднання, утворюючи структури, які називаються агрегатами. Ці агрегати можуть об'єднуватися в більш слабкі

комплекси, відомі як агломерати, що легко руйнуються. Важливо зазначити, що в літературі терміни «агрегати» та «агломерати» іноді використовуються як взаємозамінні [80].

Наповнювачі, які складаються виключно з первинних частинок, такі як великі скляні сфери, є прикладом простих структур, тоді як сажа може демонструвати різні рівні агрегації залежно від типу. Обробка також впливає на розмір і структуру частинок, наприклад, у випадку порожнистих скляних сфер, які можуть залишатися неушкодженими або руйнуватися на фрагменти залежно від умов.

1.2.5 Твердість

Твердість мінеральних наповнювачів зазвичай оцінюють за шкалою Мооса, що широко застосовується в мінералогії. Ця шкала ґрунтується на здатності одного мінералу дряпати інший і охоплює діапазон від найм'якшого – тальку (1 за шкалою Мооса) – до найтвердішого – алмазу (10). Ця шкала має приблизно логарифмічний характер, тож навіть невеликі зміни в твердій шкалі можуть призводити до значних наслідків у властивостях матеріалу. Основні промислові наповнювачі здебільшого мають твердість нижче 4 за Моосом. Твердість наповнювачів відіграє ключову роль у процесі переробки полімерів, адже м'якіші наповнювачі сприяють зменшенню зносу технологічного обладнання та зменшенню ризику накопичення металевих забруднень. З іншого боку, твердіші наповнювачі, такі як кристалічний кремнезем, є ідеальними для використання в полімерних системах, де необхідна підвищена стійкість до стирання, наприклад, у реактопластах [81].

1.2.6 Морфологія (розмір і форма частинок)

Розмір та форма частинок наповнювача мають критичне значення для переробки та остаточних характеристик полімерних композитів. Незважаючи на уявну простоту цих параметрів, їхнє точне вимірювання та адекватний опис можуть створювати значні складнощі. Зокрема, більшість наповнювачів не

мають однорідного розміру чи форми частинок, що ускладнює контроль за їх властивостями. Композитні матеріали часто впливають на морфологію наповнювача під час переробки, змінюючи первинний розмір та форму частинок [82, 83].

Термінологія, що описує типи частинок, також може бути джерелом плутанини. Такі поняття, як первинні частинки, агрегати та агломерати, іноді використовуються неправильно.

Первинні частинки – це найменші структурні одиниці, з яких складається наповнювач. Вони часто можуть з'єднуватися між собою шляхом спікання або злиття, формуючи агрегати. У свою чергу, ці агрегати можуть об'єднуватися у більш слабкі структури, так звані агломератами, які легко руйнуються. Наповнювачі можуть існувати в різних формах – від простих первинних частинок, як у випадку зі скляними сферами, до більш складних систем, таких як сажа, яка може утворювати як агрегати, так і агломерати [84].

Обробка наповнювачів під час виробництва композитів також може впливати на їх розмір і морфологію. Наприклад, порожнисті скляні сфери можуть залишатися неушкодженими під час обробки або розпадатися на фрагменти в залежності від умов.

1.2.7 Розмір частинок

Це одним із найважливіших параметрів, але водночас і найскладнішим для правильного вимірювання та інтерпретації. Він зазвичай виражається в мікронах і часто подається у вигляді середнього значення, що не завжди дає повне уявлення про морфологію частинок. Для врахування різних форм частинок використовується показник еквівалентного сферичного діаметра (ЕСД), який визначає діаметр сфери, об'єм якої відповідає об'єму частинки. Однак ця величина не завжди можна трактувати однозначно, оскільки дві частинки різної форми (наприклад, пластина і сфера) можуть мати однакове значення ЕСД. Крім того, середнє значення може бути визначене за вагою або за кількістю, причому перший підхід дає вищі показники. Термін D50 позначає

розмір частинки, для якої 50 мас.% матеріалу складають частинки менші за цей розмір [82].

1.2.8 Питома площа поверхні (ППП)

Іншою характеристикою розміру частинок є питома площа поверхні (ППП), яка вимірює площу поверхні частинок на одиницю ваги наповнювача та зазвичай виражається в $\text{м}^2/\text{г}$. PPP тісно пов'язана з розподілом розмірів частинок, оскільки при однаковій щільності та формі більша PPP означає менший розмір частинок. Цей показник використовується як непрямий метод для оцінки розміру частинок і має свої переваги, особливо для дуже дрібних частинок. У типових наповнювачів PPP може варіюватися від менш ніж 1 до понад 200 $\text{м}^2/\text{г}$ [85].

У деяких випадках PPP розраховується на основі даних про розмір частинок (наприклад, еквівалентного сферичного діаметра), проте найчастіше її вимірюють за допомогою методів адсорбції, таких як адсорбція азоту або барвника. Найбільш точним методом є метод БЕТ (Брунауера, Еммета та Теллера), який використовує адсорбцію азоту. Хоча цей метод дуже точний і відтворюваний, він потребує дорогого обладнання, яке не завжди доступне у виробників наповнювачів. Оскільки молекула азоту є досить маленькою, вона може проникати у пори, недоступні для молекул полімеру, що може призводити до завищених результатів PPP для практичного використання.

Метод адсорбції барвника використовує більші молекули, що адсорбуються з розчину, і є менш затратним, а також може краще відповідати реальним умовам для полімерних композитів [85].

1.2.9 Форма частинок

Форма частинок відіграє ключову роль при використанні наповнювачів у полімерах, впливаючи на їх оброблюваність і властивості готових композитів. Типові форми частинок представлені на (Рис. 1.1). Анізотропія, або співвідношення сторін частинок є особливо важливими. Це значення

особливо цінне для покращення таких властивостей, як жорсткість та термостійкість. Незважаючи на важливість, форма частинок часто не знаходить достатнього опису в літературі через складність її точного вимірювання, особливо з огляду на те, що співвідношення сторін може змінюватися під час обробки [86].

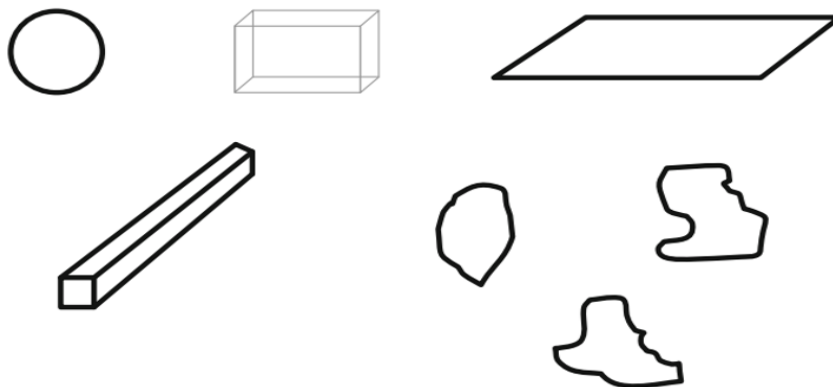


Рисунок 1.1 – Різні форми частинок наповнювача [86]

Іноді різниця між виміряною питомою площею поверхні і розрахованою на основі розмірів частинок (якщо припустити, що вони сферичні), може використовуватися як показник анізотропії або пористості частинок. Наприклад, матеріали, що пройшли механічне подрібнення, мають вищу ППП через більш пластинчасту форму частинок у порівнянні з осадженими матеріалами, особливо при менших розмірах. Співвідношення сторін частинок є критично важливим для більшості полімерних застосувань і впливає на багато ключових властивостей композитів, таких як здатність до обробки і механічні характеристики. Його зазвичай визначають як співвідношення найбільшого розміру частинки до найменшого [86].

Частинки наповнювачів можна умовно класифікувати як приблизно ізотропні, пластинчасті та голчасті. Ізотропні частинки можуть мати сферичну або нерегулярну форму, зокрема це скляні кульки, кальцит або кремнезем. Пластинчасті частинки, як у тальку, каоліні або слюді, мають значне співвідношення сторін, що робить їх особливо корисними як наповнювачів, де важлива жорсткість і стійкість до деформації. Голчасті частинки, наприклад,

воластоніт, також мають високі значення співвідношення сторін, але їх варто відрізняти від справжніх волокон, які мають набагато більші співвідношення [87].

Окрім форми, існує ще один важливий фактор — структура. Це стосується дуже дрібних синтетичних наповнювачів, таких як синтетичний кремнезем і сажа. Ці матеріали складаються з надзвичайно малих первинних частинок, які частково зливаються у більші структури, так звані агрегати, що залишаються в композиті. Їх складна форма допомагає захищати полімер від деформацій, що може бути корисним для зміни балансу властивостей матеріалу.

1.2.10 Упаковка частинок

У багатьох випадках використання композитів важливо забезпечити високе навантаження наповнювача для зниження вартості або підвищення певних властивостей матеріалу. В таких умовах здатність частинок щільно упаковуватися, з мінімальним об'ємом порожнього простору між ними, є ключовим фактором. Ця здатність визначається розміром та формою частинок. Максимальна фракція упаковки (МФУ) — це показник, який визначає максимальну кількість наповнювача, що може бути включена в матеріал до того, як починають утворюватися контакти між частинками. У більшості випадків краще не перевищувати 90% МФУ, оскільки це може призвести до погіршення властивостей матеріалу [78].

Для оцінки здатності частинок до упаковки зазвичай використовують показник поглинання олії (наприклад, відповідно до стандарту ASTM D-281). Тест полягає у визначенні кількості олії, необхідної для утворення пасти з наповнювачем за стандартизованих умов змішування. Ця кількість вказується в мілілітрах або грамах на 100 грамів наповнювача. Цей показник також може використовуватися для обчислення максимальної фракції упаковки наповнювача в кінцевому матеріалі.

Вибір олії для тесту є важливим, оскільки здатність олії змочувати частинки наповнювача впливає на їх розподіл. Найкраще використовувати олію, яка має властивості, подібні до полімерної системи, в якій будуть використовуватися наповнювачі. Наприклад, для пластифікованого ПВХ як олію часто використовується пластифікатор, що дозволяє виміряти потребу в пластифікаторі для певної системи.

У випадках, коли потрібно досягти дуже високих навантажень наповнювача, використовуються частинки спеціального розміру та форми. Це досягається за рахунок такого розподілу частинок за розміром, коли дрібні частинки заповнюють простір між більшими. Приклад цієї концепції наведено в [88] де детально описано теорію упаковки частинок, та те як форма частинок і їх співвідношення сторін можуть впливати на процеси обробки та властивості кінцевого матеріалу. Частинки з низьким співвідношенням сторін широко використовуються, оскільки вони легко додаються у великих кількостях і мають менший негативний вплив на процес обробки. Наповнювачі з високим співвідношенням сторін, такі як пластинчасті та голчасті, використовуються тоді, коли їх форма допомагає досягти певних властивостей композиту.

1.2.11 Теплові властивості

Серед основних теплових властивостей, які відіграють важливу роль у наповнених полімерних композитах, можна виділити такі: питома теплоємність, теплопровідність, коефіцієнт теплового розширення та стабільність. Зміни цих властивостей залежать від об'ємного вмісту наповнювача і зазвичай не демонструють ефекту перколяції, який часто спостерігається у випадках електропровідності.

Питома теплоємність — це кількість енергії, необхідна для підвищення температури певної кількості матеріалу. Часто помилково вважається, що додавання наповнювачів допомагає знизити теплоємність композиту через їх нижчу питому теплоємність порівняно з полімером. Проте це твердження не враховує різницю в щільності. Питома теплоємність полімерів на одиницю

маси приблизно в три рази вища, ніж у мінералів, але щільність мінералів також приблизно втричі більша. Тому, якщо враховувати питому теплоємність на одиницю об'єму, вона буде подібною для обох матеріалів, що означає, що наповнювачі не знижують кількість енергії, необхідної для нагрівання або охолодження пластмас. Насправді, відомо, що об'ємна питома теплоємність усіх твердих матеріалів є приблизно однаковою [78].

Теплопровідність – це властивість матеріалу передавати тепло. Хоча також важливо враховувати теплову дифузію (яка враховує питому теплоємність і щільність матеріалу), більшість наукових праць використовують саме поняття теплопровідності. Оскільки більшість наповнювачів є мінеральними, їх теплопровідність значно вища, ніж у полімерів, що сприяє швидшому нагріванню та охолодженню матеріалів під час обробки. Це, у свою чергу, дозволяє пришвидшити виготовлення виробів і знизити їх собівартість. Спеціальні наповнювачі з високою теплопровідністю використовуються, наприклад, у радіаторах для комп'ютерів, де потрібно ефективно відводити тепло в умовах обмеженого простору [89].

Варто зазначити, що хоча наповнювачі з високою теплопровідністю допомагають підвищити цю характеристику в композитах, це не єдиний фактор. Модуль пружності матеріалу також відіграє значну роль, і наповнювачі, які підвищують цей показник, можуть мати більш значний вплив на теплопровідність композиту, ніж очікувалося.

Коефіцієнт термічного розширення (КТР) визначає, як матеріал розширюється або стискається під час нагрівання. Полімери мають тенденцію до високих значень цього показника, тоді як метали та мінеральні наповнювачі, як правило, мають набагато нижчі коефіцієнти теплового розширення. Це означає, що додавання мінералів у полімерну матрицю може суттєво знизити загальний КТР композиту, що є корисним, оскільки зменшується ймовірність деформацій під час охолодження після формування. Однак наповнювачі з високим співвідношенням сторін, особливо ті, що орієнтовані внаслідок обробки, можуть спричиняти анізотропну усадку, що

призводить до викривлення деталей. Спеціальні наповнювачі, такі як склокераміка або цеоліти, можуть мати дуже низькі, а іноді й негативні коефіцієнти теплового розширення [90].

Наповнювачі, що використовуються в полімерних композитах, повинні витримувати високі температури, які можуть досягати 350 °C під час обробки. Хоча більшість наповнювачів зберігають стабільність при таких температурах, деякі можуть виділяти воду, що може призвести до дефектів, таких як пористість у кінцевому виробі. Це особливо актуально для полімерів, схильних до гідролітичної деградації, таких як поліаміди та поліефіри. У таких випадках необхідно ретельно висушувати наповнювачі перед використанням, щоб уникнути небажаних реакцій.

Винятком є вогнезахисні наповнювачі, ефективність яких залежить від ендотермічного розкладання з виділенням води. Цей процес має відбуватися при температурі, близькій до температури розкладання самого полімеру. Тому важливо контролювати умови обробки, оскільки такі наповнювачі починають розкладатися в діапазоні 200-350°C [91].

Низька проникність нанокомпозитів, виготовлених із пластинчастих наповнювачів, обумовлена звивистістю дифузійного шляху, але це лише один із двох ключових чинників. Інший фактор — міжфаза, що складається зі шару полімеру, адсорбованого на поверхню наповнювача. У цій зоні полімер має обмежену рухливість і зменшений вільний об'єм, що робить його менш проникним. Нанонаповнювачі з великою площею поверхні утворюють більше міжфаз, що сприяє зниженню проникності. Додатково, наповнювачі можуть покращити бар'єрні властивості, стимулюючи кристалізацію полімеру, оскільки полімерні кристали практично непроникні.

Здатність наповнювачів зменшувати проникність залежить також від їх змочування полімером. Якщо наповнювач добре змочується, він знижує проникність, але наявність порожнин через погане змочування може створити шляхи для швидкої дифузії, погіршуючи бар'єрні властивості. Наприклад, при використанні карбонату кальцію, обробленого стеариновою кислотою, у

поліпропіленових плівках. Однак цей ефект можна контролювати: розтягування плівки відокремлює частинки наповнювача від полімеру, утворюючи пори для проникнення водяної пари, що важливо для створення дихаючих плівок [87].

Отже вибір наповнювача залежить від того, які саме властивості потрібно змінити в кінцевому продукті. Проте речовини, які використовуються як наповнювачі в полімерних композитах, повинні відповідати ряду вимог:

- бути сумісними з полімерною матрицею: матеріали повинні бути нетоксичними, хімічно інертними, не забарвлювати полімер, мати високу термо- та світлостійкість, низьку здатність до поглинання води і не впливати на стабільність та колір полімеру;
- бути здатними до змочування полімером: наповнювачі повинні добре розподілятися в полімерній матриці або забезпечувати хорошу адгезію волокон до полімеру;
- мати однорідну якість та розмір частинок;
- володіти мінімальною абразивністю для зниження зносу під час обробки та використання матеріалу.

1.3 Наповнювачі вулканічного походження

Через різницю в хімічному складі магми, а також через різноманітні умови та середовища її охолодження і затвердіння, утворюються магматичні породи з різною структурою і властивостями – глибинні (первинні, щільні) та виливні (осадові, вторинні, пористі).

Глибинні породи формуються внаслідок повільного та рівномірного охолодження магми під високим тиском. Такі умови виникають, коли магма охолоджується і залишається на великій глибині в земній корі. Це сприяє формуванню мінералів із зернисто-кристалічною структурою, де мінеральні зерна міцно зростаються між собою без цементуючої речовини (гранітна

структура). Ці породи характеризуються масивністю, високою щільністю, значною міцністю при стисненні, низьким водопоглинанням, високою морозостійкістю та значною теплопровідністю.

Найголовнішими породотвірними мінералами вивержених (первинних) порід є кварц, польові шпати, слюди та залізисто-магнезіальні силікати. Для осадових (вторинних) порід важливими мінералами є карбонати, сульфати, гідроалюмосилікати та різновиди кремнезему. Метаморфічні породи змінюються в залежності від складу початкового матеріалу та умов метаморфізації [92].

Осадові породи утворюються в результаті менш рівномірного та швидшого охолодження магми при різкому зниженні тиску або навіть під атмосферним тиском. Це відбувається, коли магма виливається на поверхню землі у вигляді лави. За таких умов великі кристалічні зерна не встигають утворитися, і формуються інші структури: прихованокристалічна, склоподібна (аморфна), порфірова. Порфірова структура відзначається неоднорідністю, коли в аморфній або дрібнокристалічній масі присутні великі кристалічні включення, що формувалися ще в глибинних шарах магми під час її підйому [93, 94].

Таким чином, з однієї і тієї ж магми, в залежності від умов охолодження, можуть утворюватися як глибинні, так і виливні породи (так звані аналоги), які мають схожий хімічний склад, але відрізняються структурою та властивостями. В разі формування виливних порід у значній товщі, їх структура і властивості близькі до глибинних порід. Якщо ж породи формуються в тонкому шарі ближче до поверхні, вони характеризуються склоподібною або пористою структурою.

Особливим різновидом виливних порід є вулканічні породи, що утворюються під час виверження вулканів. У цьому випадку магма під високим тиском викидається в атмосферу у вигляді дрібних частинок, які швидко охолоджуються і осідають на поверхню землі, утворюючи уламкові пухкі породи пористої або склоподібної структури (вулканічний попіл, пісок,

пемза). Частина цих пухких порід може злежуватися або спікатися, утворюючи цементовані вулканічні породи дрібнопористої структури (вулканічні туфи, траси, туфові лави) [95, 96].

Основними породотвірними сполуками, наповнювачів вулканічного походження, є кремнезем, силікати та алюмосилікати, у вигляді породоутворюючих мінералів таких як кварц, польові шпати, слюди та залізисто-магнезіальні мінерали. Кожен із цих мінералів має різні не лише хімічні, а і фізичні властивості, включаючи щільність, твердість, міцність, стійкість, наявність спайності, блиск і колір, що впливають на властивості будівельних матеріалів залежно від їх розміру і розташування в породі [97].

Кварц, який представляє собою діоксид кремнію (SiO_2) у кристалічній формі, характеризується високою щільністю (близько 2650 кг/м^3), твердістю (7 за шкалою Мооса), і міцністю при стисненні до 2000 МПа. Він також має високу стійкість до вивітрювання, що дозволяє кварцу утворювати піски після руйнування магматичних порід. Кварц володіє недосконалою спайністю, різноманітним забарвленням (від безбарвного до жовтого або молочного) і скляним блиском. Він хімічно стабільний, не взаємодіє з лугами і кислотами при нормальних температурах (за винятком плавикової та гарячої фосфорної кислот), але при високих температурах може вступати в реакцію з лугами, наприклад, із Ca(OH)_2 , утворюючи гідросилікати. Перехід у інші кристалічні форми відбувається при 575 та 870 °С, а плавиться кварц при 1710 °С, утворюючи кварцеве скло [98, 99].

Польові шпати є алюмосилікатами, що утворилися в результаті реакцій оксидів кремнію та алюмінію з оксидами лужних металів. Вони мають виразну спайність у двох напрямках. Основні різновиди польового шпату включають: ортоклаз ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) і плагіоклази (альбіт $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ і анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Ці мінерали складають до 2/3 маси магматичних порід і широко зустрічаються в метаморфічних та осадових породах. Польові шпати мають щільність від 2500 до 2760 кг/м^3 , твердість 6 за шкалою Мооса і межу міцності при стисненні до 170 МПа. Вони менш стійкі до вивітрювання

порівняно з кварцом, піддаючись руйнуванню під впливом багаторазових різких змін температури і впливу води, і вуглекислоти [95].

Слюди, мінерали з досконалою спайністю в одному напрямку, можуть легко розщеплюватися на тонкі пружні пластинки. Вони є водними алюмосилікатами і включають мусковіт (світла слюда) та біотит (темна залізо-магnezіальна слюда). Щільність слюд коливається від 2760 до 3200 кг/м³, міцність становить 2-3 за шкалою Мооса, а стійкість біотиту нижча, ніж мусковіту. Біотит може вивітрюватися, утворюючи гідратовану слюду – вермикуліт. Наявність слюд у вулканічних породах знижує їх міцність і стійкість, а також ускладнює обробку, зокрема шліфування та полірування [100].

Залізисто-магnezіальні мінерали, відомі як темнозабарвлені через їх темні відтінки (від темно-зеленого до чорного), представлені залізисто-магnezіальними силікатами, такими як амфіболи (рогова обманка), піроксени (авгіт) і олівін. Ці мінерали мають високу щільність (3000–3600 кг/м³), твердість 5,5–7,5 за шкалою Мооса і значну ударну в'язкість, що робить їх стійкими до вивітрювання (за винятком олівіну). Вони надають породам, що їх містять, подібні властивості.

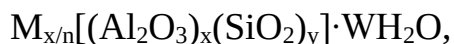
1.3.1 Цеоліт

Цеоліти (від грецького (zeō) – «кипіти» та lithos – «камінь»). Ця назва пояснює поведінку мінералу при нагріванні: коли цеоліт нагрівається, він виділяє воду і може створювати бульбашки, ніби «кипить») тому при швидкому нагріванні спучується і утворює пористе скло.

Природні цеоліти – це група мінералів алюмосилікатної природи, що утворюються внаслідок вулканічних та осадових процесів і характеризуються каркасною структурою. Вони належать до сімейства алюмосилікатів лужних і лужноземельних металів і широко зустрічаються в природі. Існують природні та штучні цеоліти. Природних цеолітів налічують близько 50 видів, тоді як штучних – понад 200 [101].

Цеоліти мають різноманітну хімічну структуру, яка включає алюмосилікатні, цирконосилікатні та інші типи каркасів.

Природні цеоліти нагадують алюмосилікатні каркасні структура та склад яких може бути виражений загальною формулою:



де М – n-валентний катіон металу, здатного до іонного обміну; W – кількість молекул води; x/n – від 1 до 5 [102].

Однією з важливих особливостей цих мінералів є здатність до іонного обміну, що ускладнює їх класифікацію. Цеоліти також розрізняються за співвідношенням кремнію і алюмінію, що впливає на їхні властивості.

Завдяки своїй структурі, цеоліти володіють низкою цінних властивостей:

- адсорбційні: здатність поглинати і утримувати різні речовини;
- іонообмінні: ефективність в обміні іонів;
- каталітичні: прискорення хімічних реакцій.

Цеоліти мають тривимірну кристалічну структуру з пористою будовою, що робить їх ефективними адсорбентами, іонообмінниками та каталізаторами. Завдяки здатності замінювати алюміній і кремній на інші елементи, такі як бор, фосфор або германій, можна отримати різні композиції з подібними властивостями, що називаються цеолітоподібними структурами [103].

Цеоліти утворюють переважно білі, іноді безбарвні кристали. Природні цеоліти представлені білими або прозорими кристалами, іноді з червонуватим, коричневим або зеленуватим відтінками. Вчені поділяють їх за фазовим складом на кліноптилоліт (60-65 %), монтморилоніт (12 %), а також калієвий польовий шпат (3-3,5 %).

Мікроскопічно виділяють: волокнисті, листоваті (пластинчасті) та ізометричні цеоліти. Хімічний склад природних цеолітів вважається стабільним. Наявність в їх складі шкідливих елементів не перевищує: свинець – 0,003 %, цинк -0,04 %, мідь -0,0015 %, арсен – 0,0001 % [104].

Фізичні характеристики цеолітів включають:

- Питому вагу $\rho_s = 2,38 \text{ кг/дм}^3$;
- Об'ємну вагу в щільному стані $\rho_{\text{max}} = 1,41 \text{ кг/дм}^3$;
- Об'ємну вагу в рухомому стані $\rho_{\text{min}} = 1,17 \text{ кг/дм}^3$;
- Питому поверхню $S = 229,1 \text{ м}^2/\text{г}$;
- Сумарну ємність поглинання катіонів $E_{\text{сум}} = 40 \text{ мг-екв/100 г}$;
- Ємність поглинання катіонів тільки зовнішньою поверхнею $E_{\text{пов}} = 2,44 \text{ мг-екв/100 г}$.

Цеоліти мають твердість 5-5,5 за шкалою Мооса, густину 1,9-2,8 г/см³, міцність при стисканні 8-15 МПа, теплопровідність 0,14 Вт/(м·К) і є термостійкими до 500°C [102].

Цеоліти мають пористу кристалічну структуру з розмірами комірки 2,6-8 Å (Рис. 1.2) [105].

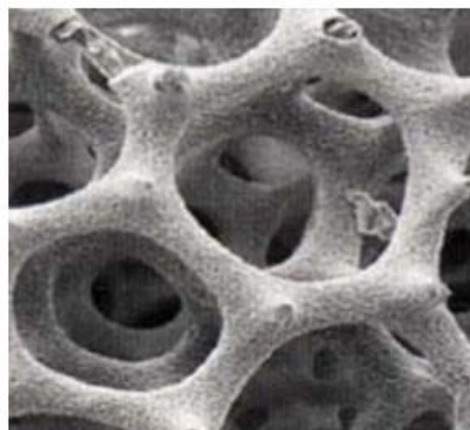
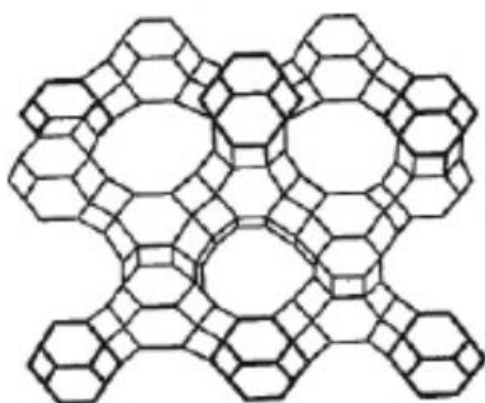


Рисунок 1.2 – Проекція фрагмента пористої кристалічної структури цеоліту [105]

Широке використання цеолітів в Україні зумовлено наявністю багатих родовищ цих мінералів, що мають низьку собівартість видобутку та високу якість. Це одні з важливих мінералів Закарпаття, що вирізняються своїми унікальними властивостями.

Загальні прогнозовані запаси цеолітів у Сокирницькому родовищі становлять близько 125,6 млн тон, з яких 39,5 млн тон складають високоякісні цеоліти [106]. Це родовище має значний потенціал для розробки завдяки

великим покладам, можливості відкритого видобутку та зручному транспортному розташуванню. На даний момент видобуток здійснюється на ділянці Саригич [107]. Цеоліти відповідають специфікаціям ТУ У 14.5-00292540.001-2001 для щебеню та піску з природного цеоліту Сокирницького родовища, з вмістом кліноптилоліту до 96 % [108].

1.3.2 Перліт

Перліт – це гірська порода вулканічного походження, яка формується внаслідок швидкого охолодження лави на кромці її потоку, особливо в місцях контакту розплавленої магми з поверхнею землі. Цей процес призводить до утворення вулканічного скла – обсидіану. Подальша взаємодія обсидіану з підземними водами викликає його гідратацію, що призводить до утворення перліту [109, 110].

Перліт характеризується своєю дрібною, концентрично-шкарлуповатою структурою, що сприяє розщепленню породи на окремі сферичні частинки, подібні до перлин. Основною відмінною рисою перліту від інших вулканічних порід є наявність у його складі конституційної води (понад 1%), а його пористість може досягати 8-40% [111].

Крім того, перліт має різноманітні кольори, включаючи чорний, зелений, червоно-бурий, коричневий та білий, і не має запаху [112].

Склад перліту включає здебільшого аморфний кремнезем (SiO_2) у кількості 70-76 %, а також невеликі кількості інших оксидів металів, таких як



Залежно від процесу гідратації, перліт поділяється на дві основні групи: первинно-гідратовані породи (первинні перліти) та вторинно-гідратовані породи (вторинні перліти). Первинні перліти зазвичай мають пористу або пемзоподібну текстуру і містять від 1,5 до 4,5% структурної води. Такі перліти зустрічаються в родовищах Вірменії, Грузії, США, Греції та Туреччини. Вторинні перліти можуть бути масивними або пухкими, з вмістом структурної води від 4,5 до 9,5%. Вони добуваються в Україні, Монголії та Китаї [113].

Місця його видобутку зазвичай розташовані поруч із колишніми вулканами. Сьогодні ПрАТ «Берегівський кар'єр» видобуває перлітову сировину і виробляє різні фракції перліту, зокрема щебінь та пісок, які відповідають стандартам ДСТУ Б В.2.7-62-97 (ГОСТ 25226-96) [114].

Перліт класифікується як кисла алюмосилікатна порода вулканічного походження. Його різні види мають значну різноманітність властивостей, що визначає технологічний процес спучування і впливає на якість кінцевого продукту. Існують дві основні групи перлітів: первинні (гідратовані безпосередньо під час утворення породи) і вторинні (гідратовані внаслідок пізніших процесів). Основною характеристикою перлітів є вміст структурної води, яка є ключовим фактором для процесу спучування. У первинних перлітах кількість структурної води становить 1,5-4,5%, тоді як у вторинних перлітах вона може досягати 9,5 % [115]. Перліти, що добуваються в Берегівському районі Закарпаття, належать до вторинних перлітів.

Перліт має унікальну здатність значно розширюватися при швидкому нагріванні до температур, що перевищують його температуру розм'якшення. Для комерційно важливих видів перліту ступінь розширення може досягати понад 20-кратного збільшення об'єму. На рисунку 1.3 представлені SEM зображення спученого перліту при різних збільшеннях.

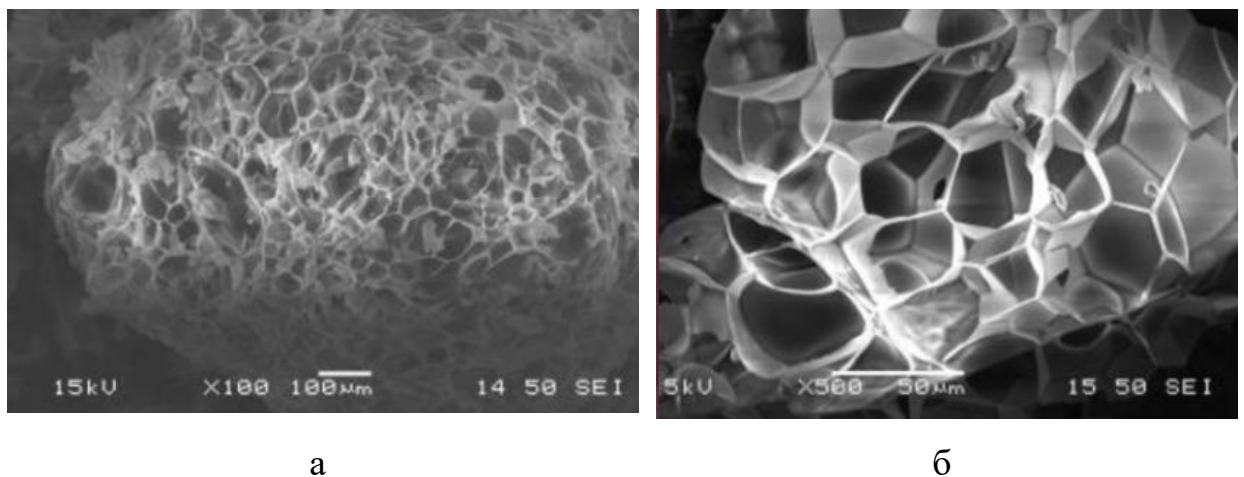


Рисунок 1.3 – SEM зображення спученого перліту, що демонструє типову клітинну морфологію при різних збільшеннях (а): $\times 100$, (б): $\times 500$, відповідно [113]

Температура розширення перліту залежить від його фізико-хімічних властивостей і мінералогічного складу. Перліти з різних родовищ демонструють різні характеристики розширення, а варіації можуть спостерігатися навіть серед зразків з одного родовища через місцеві неоднорідності [116, 117].

Процес розширення триває обмежений час, зазвичай не більше 3 секунд, незалежно від використаного методу [118].

Після завершення цього процесу перліт набуває білої пінистої структури з низькою щільністю, завдяки наявності численних повітряних бульбашок у склоподібній матриці. Мікроструктура спученого перліту робить його легким і наділяє його важливими властивостями: звукоізоляцією, низькою теплопровідністю, вогнестійкістю, хімічною інертністю та негорючістю, а також здатністю утримувати до 800% маси води [119, 120].

Спучений перлітовий пісок – це легкий і пористий матеріал із насипною щільністю від 50 до 800 кг/м³, який широко використовується в різних галузях промисловості та сільського господарства. Його застосування в будівельній галузі обумовлене такими властивостями, як негорючість, низьке водопоглинання, а також високі звуко- та теплозахисні характеристики. Перлітовий пісок використовується для виготовлення легких бетонів і різноманітних розчинів, перлітових виробів на основі синтетичних в'язучих, гіпсових і силікатно-перлітових матеріалів, цементних і гіпсових штукатурок. Також із нього виготовляють широкий спектр теплоізоляційних матеріалів, таких як перлітофосфатні плити, фасонні оболонки, перліт-шамотові вироби, ізоляційні наповнювачі тощо [121].

Перліт також широко використовується для виготовлення фільтроперліту, який застосовують для очищення води, олій, сиропів, пива, вина та інших рідин, а також для регенерації технічних масел. У сільському господарстві він використовується для поліпшення структури ґрунтів, підтримки стабільного рН середовища, збереження вологи та як носій

хімікатів. Щебінь перлітовий застосовується як заповнювач у бетонах різного призначення [122].

1.3.3 Андезит

Андезит – це вулканічний мінерал, який формується внаслідок виверження магми на поверхню або її охолодження на невеликій глибині. Він має дрібнозернисту, нерівномірну текстуру, утворену з дрібних кристалів плагіоклазу, різновидів піроксенів, вулканічного скла та інших мінералів. Основним компонентом андезиту є кремнезем (діоксид кремнію), що забезпечує його високу міцність [123, 124].

Характеризується порфіровою та прихованокристалічною структурою, має сірий та зеленкувато-сірий колір. У вкрапленнях виділяються блискучі таблитчасті кристали плагіоклазу і видовжені кристали рогової обманки. Текстура андезиту масивна, пориста, шлакоподібна. Їх використовують як кислототривкий матеріал та будівельний камінь [125].

Андезит є не лише міцним і вогнетривким мінералом, але й стійким до впливу кислот. Однією з основних властивостей андезиту є його твердість. Він має рейтинг твердості за Моосом 6-7, що робить його стійким до стирання та ерозії. Це означає, що він здатний витримувати інтенсивне використання. Завдяки цим властивостям, щебінь з андезиту додають до складу кислототривкого цементу [126].

Виробництво андезиту в Індонезії між 2019 і 2021 роками досягло 40,9 млн. тонн/рік [127].

Широкомасштабний видобуток андезиту супроводжується значним обсягом промислових відходів, що складають близько 40% від загальної продукції. [128]. Під час видобутку, різання та полірування андезиту утворюються побічні продукти, такі як дрібні непридатні камені, стружка, шлам, що виникає при мокрому різанні, та дрібнодисперсні порошкові частинки. Зростання попиту на андезит призводить до збільшення обсягів

відходів, що вимагає стратегічних заходів для мінімізації негативного впливу на довкілля та здоров'я людей.

1.4 Властивості техногенних наповнювачів

Загальна кількість мінеральної сировини, видобутої у світі, яка оцінюється в десятки мільярдів тон, безпосередньо використовується в процесах виробництва лише на 5-10 %. Усі інші ресурси перетворюються на відходи гірничодобувної та переробної промисловості. До цих відходів належать некондиційні корисні копалини, розкриті породи, породи, що містять корисні компоненти, а також залишки гірничозбагачувальних і металургійних процесів. Вони складають переважну частину (70-80 %) загальної маси твердих, рідких та пилових відходів основних галузей промисловості, що класифікується як техногенно-мінеральні утворення та техногенні родовища [129].

Екологічні виклики значною мірою обумовлені накопиченням і зростанням техногенних відходів. Так, у 2010 році на території Івано-Франківської області було утворено 1097,9 тис. тон відходів I-IV класів небезпеки, з яких 99,6% становили відходи IV класу, 0,3% – III класу, а відходи I та II класів становили лише 8 тон і 0,5 тис. тон відповідно. Особливу увагу заслуговують відходи пилогазоочисних систем ТЕС (зола-шлаки) та шлами водоочисних установок, які становили понад 51,6 % від загального обсягу відходів [130].

З кожним роком зростає обсяг зола-шлакових відходів, близько 2,8 млн тон на території України та зокрема 745 тис. тон на Прикарпатті щорічно. З огляду на це, утилізація та раціональна переробка таких відходів стають основним напрямом для зменшення їхнього впливу на довкілля. Використання зола-шлаків як вторинної техногенної сировини є ключовим завданням у зменшенні антропогенного навантаження [131].

Хімічний склад золи виносу (ЗВ) насправді може бути близьким до осадових порід, що може створювати враження, що ці відходи не становлять значної екологічної небезпеки. Однак це хибне уявлення. У золо-шлаках вміст ряду компонентів може значно перевищувати їхній середній вміст у земній корі. Наприклад, концентрація MgO у золо-шлаках може бути вищою у 2-3 рази, Al_2O_3 – у 2 рази, Fe_2O_3 – у 1,5-3 рази, а CaO – у 4-12 разів порівняно з кларковими значеннями. Таке накопичення потенційно небезпечних речовин може створювати ризики для довкілля, особливо у випадках зберігання цих відходів у природних умовах, що здатне порушувати екологічний баланс.

Крім того, золо-шлаки за своїм фазово-мінералогічним складом значно відрізняються від осадових порід. Вони складаються переважно з аморфно-склоподібної речовини, що утворена вільними оксидами (переважно CaO), алюмосилікатами, силікатами, фєроалюмосилікатами, а також ряду кристалічних сполук, таких як магнезит, муліт, гематит, ферит та кварц. Деякі з цих компонентів є потенційно шкідливими для здоров'я людини і тварин, особливо в разі їхнього потрапляння в повітря у вигляді пилу [132].

1.4.1 Зола виносу ТЕС

Серед відходів теплоенергетики значне місце займають золо-шлаки та зола виносу, що утворюються при спалюванні вугілля в топках котлів теплових електростанцій (ТЕС). Кількісне співвідношення між золою і шлаком залежить від температурного режиму та виду кам'яного вугілля, а також від способу його спалювання. Дрібні тверді частинки, які підхоплюються димовими газами та виносяться після процесу згоряння, осаджуються після уловлення електрофільтрами і формують золу виносу. Шлак, натомість, утворюється із частинок, які осідають в топках котлів. Ці два види відходів – зола виносу і шлаки – видаляються гідравлічним шляхом або окремо, або разом. [133, 134].

Шлаки, як правило, утворюються в процесі спалювання палива, зокрема при кусковому спалюванні. В умовах пилоподібного спалювання їхня частка

у складі золи складає близько 10-25 %. Шлаки формуються внаслідок спікання часток палива на колосниковій решітці при температурах понад 900 °C або в результаті охолодження мінеральних складників палива при температурах понад 1200 °C [135].

Зола-унесення – це дрібнодисперсний матеріал із частками розміром від 5 до 100 мкм, і її хімічний склад відповідає мінеральним складникам палива. Основний компонент – алюмосилікатна склоподібна фаза, що становить від 40 до 65 % загальної маси. Частинки зазвичай мають кулясту форму, а також можуть містити муліт, α -кварц і, за високого вмісту Fe_2O_3 , гематит. Зола, багата на карбонати, може містити ферити кальцію й силікати, здатні до взаємодії з водою. Також у золах присутні сульфати, сульфіді, вільні оксиди кальцію та магнію. [135].

Склад і структура золи визначаються сукупністю багатьох факторів, які одночасно впливають на процес її утворення. До них належать тип і морфологія палива, ступінь його подрібнення, вміст золи, хімічний склад мінеральних компонентів у паливі, температура горіння, тривалість перебування частинок у зоні згоряння та інші параметри. Наприклад, якщо мінеральна частина палива містить значну кількість карбонатів кальцію, то під час згоряння за високих температур утворюються силікати, алюмінати та ферити кальцію – мінерали, які мають властивості гідратації. Золи такого типу, при контакті з водою, можуть проявляти здатність до затвердіння. Вони, як правило, містять оксиди кальцію і магнію у вільному стані [136, 137].

Згідно з [138] золи класифікують за кількома критеріями, серед яких важливими є тип вугілля, що спалюється, та їх хімічний склад.

1. За типом вугілля, що спалюється:

- антрацитові золи (А): утворюються при спалюванні антрациту, напівантрациту та кам'яного вугілля;
- кам'яновугільні золи (КВ): це золи, отримані від спалювання кам'яного вугілля, за винятком «тощого»;

- буровугільні золи (Б): золи, що утворюються при спалюванні бурого вугілля.

2. За хімічним склад:

- кислі золи (К): включають золи антрацитового, кам'яновугільного та буровугільного походження з вмістом оксиду кальцію (CaO) до 10%;
- основні золи (О): до цієї категорії належать буровугільні золи, у складі яких оксид кальцію перевищує 10%.

Рентгеноструктурний аналіз золи демонструє наявність таких компонентів, як кристалічний кварц, ангідрид та сполуки оксиду кальцію з оксидами заліза та алюмінію. Серед цих сполук часто зустрічаються двухкальцієвий силікат, чотирьохкальцієвий алюмоферит, алюмінати кальцію та ферити кальцію.

3. Залежно від вмісту CaO , золи поділяються на:

- аисококальцієві золи: з вмістом CaO понад 10%;
- низькокальцієві золи: вміст CaO до 10%.

4. За активністю:

- активні: мають високу реакційну здатність;
- приховано активні: золи з потенційно активними властивостями;
- інертні золи: золи, які майже не проявляють активності.

Такий поділ дозволяє чітко класифікувати золу для подальшого використання або утилізації, залежно від її складу та хімічних властивостей (Рис. 1.4).

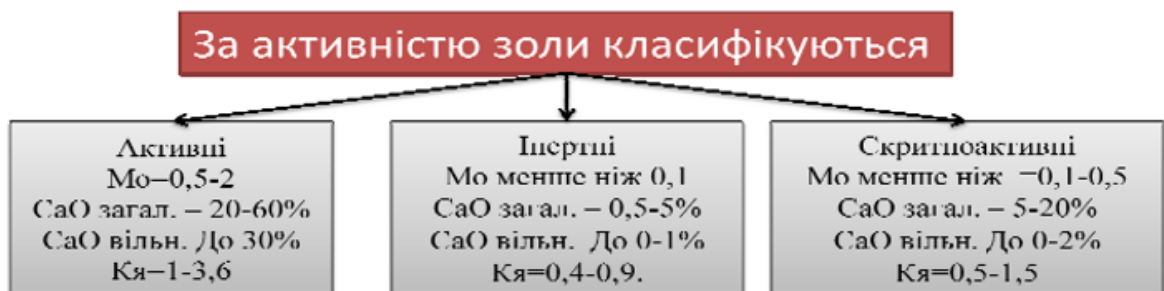


Рисунок 1.4 – Класифікація золи за активністю [139]

Перша категорія зол включає ті, що володіють в'язучими властивостями і здатні до самостійного твердіння, тобто можуть утворювати міцні структури без додаткових домішок. Це переважно золи з високим вмістом кальцію, зокрема основні золи. З іншого боку, золи другої та третьої груп, що переважно мають кислий склад, не демонструють таких властивостей і вимагають використання спеціальних активаторів для того, щоб почався процес твердіння [139].

Щорічно в Україні при спалюванні вугілля на теплових електростанціях утворюється 7-9 млн тон золи та шлаків, що відповідає 50-200 г золи на 1 кВт·г виробленої електроенергії [139]. Лише на Бурштинській ТЕС накопичено близько 40 млн тон золи [140]. За даними 2013 року, переробка золи в Україні складала лише 10 %, тоді як у Великій Британії – 60 %, у Франції – 72 %, а у Фінляндії – 84 % [141].

Понад 80 % мінерального складу вугілля переходить у золу, решта до 20 % утворює шлак. Якість шлаків визначається системою відбору: гідравлічне видалення призводить до формування гранульованого шлаку, тоді як сухе видалення утворює котельний шлак. Більшість ТЕС в Україні мають гідравлічну систему видалення шлаків, і лише Курахівська ТЕС має суху систему уловлювання золи [142].

Зола класифікується за вмістом оксидів SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO та MgO , і визначається модулем основності. Якщо вміст оксидів SiO_2 , Al_2O_3 та Fe_2O_3 перевищує 70 %, зола вважається кислою і проявляє пуцоланові властивості. Якщо їх вміст становить від 50 до 70 %, зола вважається основною і демонструє гідравлічні властивості [138].

Форма та фазовий стан частинок золи залежать від мінерального складу вугілля та температури його спалювання. Зазвичай, кисла зола має сферичні частинки, тоді як основна зола має частинки з неправильною формою [143].

1.4.2 Червоний шлам

Червоний шлам (ЧШ) – це побічний продукт виробництва алюмінію, що складається з видобутку бокситів з подальшим їх очищенням до оксиду алюмінію [144].

Червоний шлам являє собою густу масу червоно-бурого кольору, яка утворюється під час переробки бокситів. Його хімічний склад включає сполуки кремнію, заліза, титану, а також інші елементи. Для запобігання негативного впливу на навколишнє середовище, ЧШ зберігають у спеціально облаштованих шламосховищах, які ретельно ізольовані, щоб лужні компоненти відходів не проникали в ґрунтові води. Шламосховища проєктують з урахуванням екологічних ризиків, забезпечуючи надійний захист від витоків і запобігаючи забрудненню навколишнього середовища [145].

В Україні існує два основні глиноземні підприємства: АТ «Запорізький виробничий алюмінієвий комбінат» (ЗАЛК) та ТОВ «Миколаївський глиноземний завод» (МГЗ). За даними Державної служби статистики України, лише у 2017 році ці підприємства утворили 1 775 925 тон відходів глиноземного виробництва, що є значним екологічним викликом для країни [146].

Шламосховища цих підприємств, в яких зберігаються відходи, становлять серйозну екологічну загрозу. Ці сховища не модернізувалися вже багато років, що збільшує ризик виникнення екологічних катастроф. Наприклад, на Запорізькому комбінаті знаходиться заморожене шламосховище з обсягом 5-6 мільйонів кубометрів відходів. Миколаївський завод має два сховища загальним обсягом понад 20 мільйонів кубометрів [147].

Прикладом екологічної катастрофи є аварія в Угорщині, яка сталася 4 жовтня 2010 року на алюмінієвому заводі Ajkai Timfoldgyar Zrt. Внаслідок вибуху була зруйнована гребля, що стримувала резервуар з червоним шламом, і близько 1,1 мільйона кубометрів токсичних відходів затопили три області,

викликавши значні руйнування та поранення понад 140 людей [148], або схожа катастрофа в Китаї у 2016 році [149].

Червоний шлам є побічним продуктом переробки бокситів у процесі отримання оксиду алюмінію. Це тверда або пастоподібна суміш, що складається переважно з оксидів заліза, титану, кремнію, а також води. Червоний шлам характеризується високою лужністю (pH 11-13) [150], що обумовлює необхідність особливої уваги до його зберігання та утилізації. Мінеральний склад червоних шламів варіюється залежно від гранулометричних фракцій, що впливає на його властивості та подальше використання. Детальний хімічний склад таких відходів наведено у таблицях, що демонструють різноманітність домішок (Табл. 1.1) та основних елементів (Табл. 1.2) [151].

Таблиця 1.1 – Вміст елементів-домішок у ЧШ

Елемент	Cu	Be	B	S	Ga	Sc	Y	Ce	La	Mo
Вміст, г/т	5	10	50	4	30	30	80	30	20	20

Таблиця 1.2 – Склад червоного шламу

Речовина	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O
Вміст, %	40-55	14-18	5-10	5-10	4-6	2-4

При виробництві 1 тони глинозему з бокситів зазвичай утворюється від 0,8 до 1,5 тон червоного шламу [152, 153]. Через значні обсяги відходів важливим завданням стає пошук можливостей для їхнього повторного використання. Дослідження пропонують кілька напрямів для застосування червоного шламу, серед яких:

1. Використання в будівельних матеріалах: ЧШ може бути використаний як домішка в цементних або гіпсових матрицях для створення матеріалів з поліпшеними характеристиками. Наприклад, дослідження показують, що його додавання може підвищити міцність та вогнестійкість таких матеріалів, а також покращити їх звукоізоляційні властивості.

2. Очищення води: ЧШ може діяти як ефективний сорбент для видалення забруднювачів, зокрема важких металів, з водних джерел. Завдяки своїм сорбційним властивостям, цей матеріал може бути використаний у водопостачанні та системах очищення стічних вод, що робить його використання екологічно корисним рішенням.

3. Використання у сільському господарстві: ЧШ, завдяки вмісту різноманітних мінералів, може застосовуватися як добриво або субстрат для рослинного росту. Дослідження цього напрямку дозволять знайти оптимальні концентрації для безпечного та ефективного використання червоного шламу в агрономії.

4. Екстракція цінних металів: ЧШ містить значні кількості металів, таких як залізо, алюміній і титан. Методи екстракції цих елементів з відходів можуть стати економічно вигідними та екологічно безпечними.

5. Вплив на ґрунти: дослідження також фокусуються на вивченні впливу червоного шламу на екосистему ґрунту, включаючи його фізичні властивості, розклад органічних матеріалів та життєдіяльність ґрунтових мікроорганізмів.

Використання червоного шламу в зазначених галузях може стати ключовим кроком до зменшення відходів і мінімізації негативного впливу на довкілля [154].

Багато спроб було зроблено для розробки економічно вигідних та екологічно чистих методів максимального використання червоного шламу [155]. В роботі [156] надано огляд можливих шляхів нейтралізації та переробки ЧШ з урахуванням їх екологічних та економічних переваг і недоліків. Одним із перспективних напрямків є використання ЧШ у будівництві, зокрема як компоненту дорожньої основи. Це дозволяє значно

зменшити накопичення відходів і сприяє їх раціональному використанню в великих обсягах, що економічно вигідно та екологічно доцільно. Додатково такі проекти знижують потребу у видобутку природних матеріалів для дорожнього будівництва, що також сприяє зменшенню навантаження на довкілля [157, 158].

На сьогоднішній день основна частина червоного шламу використовується у виробництві будівельних матеріалів. Наприклад, дослідження показують, що ЧШ можна використовувати як компонент для виготовлення мінеральних в'язучих матеріалів [159]. Особливості хіміко-мінералогічного складу та фазові перетворення під час випалу дозволяють використовувати червоний шлам як ефективний компонент сировинних сумішей для виготовлення цементу та цегли [160-162]. Дослідження також показують, що червоний шлам можна використовувати як добавку для поліпшення реологічних властивостей цементного розчину [163-165]. Кольоровий цементний розчин – це спеціальний вид будівельного розчину, який використовується для декоративних цілей, особливо для оздоблення зовнішніх стін будівель. Він є альтернативою фарбі або керамічній плитці, створюючи міцний і довговічний покриттям з естетичним ефектом. Для досягнення необхідного кольору в розчин додаються різноманітні пігменти, зокрема оксиди металів, таких як оксид заліза, оксид марганцю, оксид хрому, охра та ультрамарин. Ці пігменти надають матеріалу стійке та насичене забарвлення, яке зберігається протягом довгого часу, навіть за умов впливу сонця, вологи та інших атмосферних факторів. В роботі [166] досліджено цементні розчини, до складу яких включено червоний шлам. Було проведено аналіз їхніх ключових характеристик, таких як реологічна поведінка та вміст повітря у свіжому розчині, колір та міцність після затвердіння, фазовий склад, мікроструктура, а також вилуговування компонентів зі затверділого матеріалу. Виявлено, що використання червоного шламу дозволяє створювати бетонні суміші, які самоущільнюються і можуть бути альтернативою пуцолановим матеріалам, водночас покращуючи механічні властивості бетону, зокрема його

міцність та довговічність [149, 167]. Через глобальний дефіцит заліза, все більше уваги приділяється видобутку заліза з червоного шламу, особливо того, що утворюється в процесі Байєра, адже залізо є основним компонентом цього побічного продукту (від 20 до 54 %). Автори [168] дослідження зосередили свою увагу на можливості використання червоного шламу у процесі агломерації єгипетської залізної руди. Вони вивчали вплив різної кількості доданого червоного шламу (від 0 до 10 мас.%) на хімічні, фізичні та механічні характеристики агломерату, а також на продуктивність самого процесу спікання. Результати показали, що додавання до 7% червоного шламу в агломераційну суміш призводить до покращення міцності кінцевого продукту, проте перевищення цього рівня знижує якість агломерату. Водночас, збільшення вмісту червоного шламу через його дрібнодисперсну природу уповільнює швидкість спікання, що негативно впливає на продуктивність доменної печі. Найкращі результати були досягнуті при додаванні 3% червоного шламу, що свідчить про його ефективність у процесі агломерації залізної руди в кількості до 3 мас.% від загального складу агломераційної суміші.

Таким чином, ці дані підтверджують доцільність повторного використання червоного шламу в металургійній галузі, що не лише сприяє зниженню впливу відходів на довкілля, але й забезпечує економічно ефективний спосіб отримання заліза.

Дослідження [169, 170] процесу вилучення заліза з червоного шламу в мікрохвильовому воднево-плазмовому реакторі при використанні водню як відновлювача показали, що цей метод є ефективним при низькотемпературних умовах (600-800 °C). Водень відіграє ключову роль у відновленні заліза в цьому процесі, що дозволяє вилучити залізо з червоного шламу без використання високотемпературних умов, що є типовими для традиційних методів відновлення металів. Цей підхід дозволяє не тільки скоротити енергетичні витрати, але й зменшити кількість викидів, що робить його екологічно привабливим варіантом для утилізації відходів червоного шламу.

Крім заліза, червоний шлам розглядається як цінна поліметалева сировина завдяки високому вмісту різноманітних корисних елементів, таких як титан, галій, германій, ванадій, і рідкоземельні елементи. Ці метали мають значну економічну вартість, і їх видобуток з червоного шламу відкриває нові перспективи для вторинного використання відходів виробництва. Зокрема, титан і ванадій використовуються в аерокосмічній та автомобільній промисловості, а галій і германій – у високотехнологічних галузях, таких як електроніка та оптика [171]. Використання червоного шламу як джерела цих металів дозволить не тільки зменшити залежність від природних родовищ, але й вирішити проблему утилізації промислових відходів, роблячи цей процес екологічно і економічно вигідним [172, 173]. Червоний шлам, окрім вмісту цінних металів, таких як залізо, титан, галій і ванадій, має ряд характеристик, які ускладнюють його переробку. Основні перешкоди для вилучення металів полягають у їх низькій концентрації та складній мінеральній структурі, в якій вони утримуються. До того ж, дрібна фракція частинок червоного шламу та його висока лужність створюють додаткові труднощі для процесу відновлення металів [174]. Крім того, червоний шлам виявився ефективним каталізатором у виробництві біодизеля [161]. Використання червоного шламу в процесі трансетерифікації тригліцеридів показало, що він може виступати в ролі основного каталізатора. Дослідження структури та активності таких каталізаторів виявило, що шляхом прожарювання шламу при температурі 200 °C можна отримати високоактивний каталізатор. Це робить переробку червоного шламу економічно вигідною та екологічно дружньою, одночасно знижуючи вартість виробництва біодизеля. Крім того, численні дослідження показали, що червоний шлам є ефективним сорбентом для видалення важких металів із водних розчинів. Такі дослідження оцінюють ефективність сорбції, кінетику процесу та механізми адсорбції, що робить його корисним для водоочищення. Зокрема в роботі [175] було проведено серію експериментів з використанням необробленого та спеченого червоного шламу для видалення сульфідів з води. Результати показали, що червоний шлам демонструє високу

ефективність у видаленні сульфідів з водних розчинів, що робить його потенційно привабливим матеріалом для очищення забруднених вод.. Дослідники [176] вивчали процеси реагентного очищення водних розчинів від сульфатів із застосуванням червоного шламу. Зокрема, здатність алюмінату натрію утворювати сульфоалюмінати кальцію використовувалася для очищення води від сульфат-аніонів. Процес проходив через обробку розчину червоним шламом разом із суспензією вапна, при цьому досягався ступінь вилучення сульфатів з розчинів у діапазоні 40–73%. Такий підхід демонструє перспективність використання червоного шламу у технологіях очищення води, забезпечуючи одночасно утилізацію відходів алюмінієвого виробництва. Автори [177] використовували ЧШ для видалення Cr (III) із водного розчину, де також був проаналізований механізм цього процесу. Виявлено, що час видалення хрому залежав від початкової концентрації Cr (III) у розчині. У процесі реакції різні активні компоненти червоного шламу діяли на різних етапах, що забезпечувало зміну ефективності видалення хрому з води на кожному з етапів. Це дослідження підтверджує потенціал використання червоного шламу як ефективного сорбенту для вилучення важких металів з водних розчинів. Авторами [178] було узагальнено огляд літератури, що стосується адсорбентів на основі червоного шламу, і складено детальний перелік цих матеріалів, включно з їх адсорбційною здатністю стосовно різних водних забруднювачів, таких як іони металів, барвники, фенольні сполуки, миш'як та фосфати. Як зазначалося, червоний шлам є перспективним матеріалом для використання як наповнювач у полімерних композитах або як дешевий адсорбент для видалення токсичних металів, що було запропоновано рядом дослідників. Існує значна кількість розробок і досліджень, спрямованих на використання відходів промисловості як наповнювачів для полімерних матеріалів, однак загальний вміст цих наповнювачів, як правило, не перевищує 20 мас. %, що є обмеженням для утилізації великотоннажних відходів.

1.5 Зв'язуючі для одержання високонаповненого ПКМ

Експлуатаційні характеристики ПКМ визначаються сукупністю властивостей їхніх компонентів [179].

Матриця (від лат. *matrix* – джерело, початок) є ключовим компонентом сучасних композиційних матеріалів, який утворює безперервну фазу та надає композитам їхні основні фізико-хімічні, технологічні та експлуатаційні характеристики. Вона відповідає за підтримання форми виробу, розподіл навантажень до наповнювача та захист від зовнішніх впливів. У полімерних композиційних матеріалах як матрицю використовують різноманітні термореактивні та термопластичні полімери [17, 180, 181].

Від вибору полімерної матриці залежать експлуатаційні властивості кінцевих композитів, такі як температура експлуатації, густина, механічна міцність, а також стійкість до тепла, вологи і хімічних речовин. Важливі також параметри, які впливають на довговічність і можливість переробки матеріалу, що сприяє його широкому застосуванню і забезпечує високий економічний ефект [182].

Для полімерних матриць у композиційних матеріалах зазвичай використовуються синтетичні високомолекулярні сполуки, включаючи як органічні, так і неорганічні полімери (епоксидні, фенольні, поліуретанові та поліамідні смоли). Ці матриці часто мають аморфну структуру, що забезпечує їм властивість плавлення без чіткої точки топлення. До важливих властивостей матриці належать низька густина, адгезійна міцність та жорсткість, а також хороші технологічні характеристики. [183, 184].

Полімери на основі водних дисперсій мають низку переваг, особливо у виробництві екологічно безпечних композитів. Вони не потребують органічних розчинників, що мінімізує викиди летких органічних сполук (ЛОС) та зменшує ризики для здоров'я і безпеки робітників. Це особливо важливо у будівній галузі, де вимоги до екологічності матеріалів зростають. Водні дисперсії полімерів (латекси) відрізняються високою адгезією до широкого

спектру матеріалів, що дозволяє використовувати їх для покриттів, клеїв та спеціалізованих сумішей.

Органорозчинні полімери, що розчиняються в органічних розчинниках, забезпечують високу точність у контролі в'язкості та реологічних характеристик. Це є перевагою для складних конструкцій ПКМ, які потребують високої механічної міцності та стабільності. Наприклад, епоксидні та поліуретанові смоли добре підходять для конструкцій, що піддаються інтенсивним механічним навантаженням, таких як аерокосмічні та автомобільні застосування. Однак виготовлення та використання ПКМ на їх основі часто пов'язані з високим рівнем токсичності і виділенням ЛОС, що вимагає дорогого захисту на виробництві та зменшує їх екологічну привабливість [185, 186].

Водні полімерні матеріали (ВПМ) поділяються на дві основні групи:

1. Вододисперсійні плівкоутворюючі системи – це емульсії плівкоутворюючої речовини у водному середовищі. Плівкоутворювач у такій системі існує у вигляді дрібних часток, стабілізованих у воді за допомогою поверхнево-активних речовин. При висиханні вода випаровується, і частки плівкоутворювача зливаються, утворюючи суцільну плівку.

2. Водорозчинні плівкоутворюючі системи – являють собою розчини плівкоутворюючих полімерів у воді. Плівка формується завдяки випаровуванню води, що залишає розчинений полімер на поверхні у вигляді суцільного покриття [187].

Першими водними композиціями для покриттів стали вододисперсійні фарби на основі як натуральних, так і синтетичних латексів, впроваджені в середину минулого століття [188-190].

Розвиток методів емульсійної полімеризації та вивчення колоїдно-хімічних властивостей полімерних дисперсій, а також механізмів плівкоутворення дозволили значно розширити як асортимент, так і сфери застосування вододисперсійних полімерних матеріалів (ВПМ) [191]. Детальні аспекти отримання водних дисперсій синтетичних латексів методом

емульсійної полімеризації, а також методи забезпечення їх стійкості, стабільності та необхідних плівкоутворюючих, реологічних і оптичних властивостей детально висвітлені в літературі [192].

Воднодисперсійні плівкоутворювачі, як і всі колоїдні системи, містять дисперсну фазу, дисперсійне середовище та міжфазовий шар. Дисперсна фаза (приблизно 50 мас. %) представлена сферичними частинками плівкоутворюючих полімерів або олігомерів розміром від 20 до 5000 нм, а дисперсійне середовище (близько 50 мас. %) – це вода з невеликим вмістом поверхнево-активних речовин (ПАР) [193, 194].

Водні дисперсії полімерів мають молочно-білий колір і різну в'язкість. У 1 см³ дисперсії міститься близько 10^{15} частинок, кожна з яких складається з 1 до 10 000 макромолекул, що містять близько 10^8 мономерних блоків [195]. Термодинамічна нестабільність полімерних дисперсій призводить до прагнення частинок мінімізувати внутрішню поверхню через агломерацію, коагуляцію та осідання. Для запобігання цим процесам застосовують різноманітні стабілізатори, зокрема ПАР.

Міжфазовий шар (до 5 мас. %) має різну структуру, яка залежить від типу поверхнево-активних речовин (ПАР), методу емульсійної полімеризації та природи мономерів. Спільною рисою всіх типів міжфазових шарів є наявність у їхньому складі молекул ПАР, полімерів, а також полярних груп полімерів, які здатні до гідратації, тобто утримання певної кількості води. Тому міжфазовий шар у латексах часто називають адсорбційно-гідратним, і він забезпечує агрегативну стійкість системи [196].

Водо-дисперсійні полімерні матеріали – це складні системи, до складу яких крім плівкоутворюючих речовин входять пігменти, наповнювачі, вода і допоміжні функціональні речовини – диспергатори, емульгатори, стабілізатори, загущувачі, антивспінювачі (піногасники), антисептики, інгібітори корозії, а також добавки – гідрофобізуючі, структуруючі і інші.

У складі водо-дисперсійних полімерних матеріалів використовують два основних типи плівкоутворювачів:

- синтетичні латекси, які отримують методом емульсійної полімеризації;
- штучні латекси, створені емульгуванням заздалегідь синтезованих олігомерів і полімерів у воді [193].

До штучних латексів належать дисперсії алкідних, поліуретанових, епоксидних та інших плівкоутворювачів. Причинами їхнього впровадження є:

- обмеження емульсійної полімеризації, яка не дозволяє синтезувати олігомерні плівкоутворювачі цим методом;
- прагнення виробників адаптувати традиційні плівкоутворювачі для екологічно безпечних водних дисперсій;
- розширення спектра сировинних матеріалів.

Проте на сьогодні ці матеріали обмежено використовуються через високу вартість. Тому широке використання знайшли водні дисперсії синтетичних полімерів, зокрема акрилових та їх співполімерів (стирол-акрилових), а також бутадієн-стирольних співполімерів, за рахунок можливості широко варіювати співвідношення між стиролом та бутадієном в процесі синтезу, що, в свою чергу, забезпечує зміну властивостей вихідних матеріалів [197].

Синтетичні латекси представляють собою водні дисперсії синтетичних смол. Смола знаходиться в них в вигляді частинок розміром 0,05-5 мкм. Вода випаровується після нанесення латексів на поверхню і утворюється полімерна плівка. Латекси мають невелику в'язкість, що дозволяє вводити до них велику кількість наповнювачів [198].

1.5.1 Стирол-бутадієнові дисперсії

Співполімери стиролу та бутадієну (СБ) є найбільшими за обсягом та, отже, найбільш промислово важливими співполімерними матеріалами, що активно застосовуються в різних галузях. Їх зазвичай поділяють на три основні класи. Стирол-бутадієнові каучуки (СБК) переважно використовуються у виробництві шин. Ці каучуки виготовляються як шляхом емульсійної, так і розчинної аніонної полімеризації. Ударостійкий полістирол (АБС) – найбільш

об'ємний із трьох класів СБ-співполімерів, являє собою термопластичну смолу, яка знаходить застосування в харчовій упаковці, побутовій електроніці та різноманітних побутових приладах. АБС отримують шляхом щеплення полібутадієнового каучуку в розчині під час синтезу полістиролу. Третя категорія – блок-сополімери СБ, які використовуються для виробництва прозорого, ударостійкого полістиролу, а також для підвищення удароміцності в інших матеріалах. Ці блок-сополімери виготовляються виключно методом аніонної полімеризації стирулу та бутадієну [199].

Рандомні сополімери стирулу та бутадієну утворюють однорідні однофазні системи, які мають характерні риси однофазних полімерів, зокрема одну температуру склування (T_c). У порівнянні з ними, блок-сополімери стирулу та бутадієну формують двофазні системи, що складаються з окремих доменів полібутадієну та полістиролу. Коли молекулярна маса полістирольних доменів перевищує 6000 у.од, розвивається двофазна структура. Морфологія блок-сополімеру визначається співвідношенням вагової частки стирулу та бутадієну. При низькому вмісті стирулу виникає безперервна полібутадієнова фаза з малими сферичними включеннями полістиролу, рівномірно розподіленими в системі.

Зі збільшенням частки стирулу сферичні включення полістиролу переходять у витягнуті циліндричні форми, які згодом перетворюються на пластинки при вищих рівнях стирулу (15-45 мас.%). При концентрації близько 45% стирулу формується структура з чергуванням безперервних шарів полістиролу та полібутадієну [200].

Характер блок-сополімерів СБ залежить від співвідношення стирулу та бутадієну за масою. Сополімери з вмістом бутадієну понад 50 мас.% є еластомерами та демонструють виражену еластомерну поведінку. Промислово найчастіше використовуються блок-сополімери з 10-40 мас.% стирулу. Із зростанням вмісту стирулу еластомерні властивості блок-сополімерів знижуються. При перевищенні 50 мас.% стирулу матеріал набуває

властивостей термопластичної смоли. При вмісті стиrolу близькому до 100%, матеріали стають подібними до ударостійкого полістиrolу (АБС) [199].

Стирол-бутадієновий латекс отримують за допомогою процесу емульсійної співполімеризації, що передбачає змішування мономерів з водою разом із поверхнево-активними речовинами, ініціаторами, карбоновими кислотами та спеціалізованими мономерами. Ініціатори запускають ланцюгову реакцію, яка з'єднує стирольні мономерні з бутадієновими. Бутадієн, що є сполукою двох вінілових груп, може взаємодіяти з чотирма іншими мономерними одиницями, подовжуючи полімерний ланцюг і створюючи можливість з'єднання різних полімерних ланцюгів. Цей процес, відомий як зшивання, є важливим етапом у хімії стиrolу та бутадієну.

Зшиті частини полімеру не розчиняються у звичайних розчинниках, проте набухають, формуючи гелеподібну структуру. Більшість комерційних стирол-бутадієнових полімерів мають високу ступінь зшивання, що підвищує їхній вміст гелю, забезпечуючи особливу міцність, стійкість і еластичність. Ці властивості є ключовими для використання латексу у різних галузях, де потрібні міцні та зносостійкі матеріали [201].

1.5.2 Акрилові полімерні дисперсії

Їх поділяються на чисто акрилові та стирол-акрилові. Чисто акрилові дисперсії одержують з акрилових або метакрилових мономерів, тоді як стирол-акрилові отримують шляхом співполімеризації акрилових (або метакрилових) похідних зі стиролом. Мономерні для обох типів дисперсій мають різну розчинність і температури склування [195].

Основні властивості акрилових полімерів, зокрема температура склування (T_g), молекулярна теплоємність (МТП) та фізико-механічні характеристики покриттів, значною мірою залежать від структури головного та бічних ланцюгів макромолекули. Полярність полімеру можна оцінювати за розчинністю мономеру у воді: з її підвищенням зростає і полярність полімеру. Наявність вільних кислот, таких як акрилова та метакрилова, підвищує

розчинність полімеру у воді, особливо в нейтралізованому стані. Хімічна інертність С–С зв'язків у головному ланцюзі забезпечує полі(мет)акрилатам високу хімічну та атмосферостійкість. Проте поліакрилати виявляють нижчу стабільність, ніж поліметакрилати, через меншу міцність зв'язків α – СН-груп, що приєднані до карбонільного центру ($C = O$). Завдяки просторовим особливостям карбонільного центру поліметакрилати мають нижчу гідролітичну стійкість, оскільки до них приєднана метильна група [202].

Жорсткість поліметакрилатів є вищою за відповідні поліакрилати, оскільки додаткова метильна група створює просторові труднощі для обертання ланцюга. Це підвищення жорсткості сприяє зростанню T_g і твердості полімеру, але знижує його гнучкість. З подовженням ланцюга макромолекули зростає T_g полімеру, збільшується твердість і знижується відносне видовження плівок, що пояснюється підвищенням ступеня кристалічності полі(мет)акрилатів. Деформаційно-міцнісні властивості плівок полі(мет)акрилатів також залежать від довжини бічного ланцюга макромолекули [202].

Емульсійна співполімеризація різних мономерів дозволяє створювати поліакрилові дисперсії з бажаними характеристиками.

Завдяки здатності стиролу і акрилової кислоти легко співполімеризуватися та їх близьким температурам склування, отримання таких співполімерів є ефективним. Введення стиролу, який є неполярним мономером, до складу співполімеру сприяє покращенню водостійкості та стійкості до омилення, підвищує адгезію до пігментів і наповнювачів, а також збільшує блиск покриттів. Однак значний вміст стиролу може знижувати атмосферостійкість, що проявляється в крейдуванні, втраті блиску і жовтінні покриттів [203].

Водночас стирол-акрилові дисперсії мають кращу пігментну ємність, водостійкість і стійкість до омилення, що робить їх придатними для отримання високонаповнених ПКМ. Однак, на відміну від чисто акрилових співполімерів, стирол-акрилові мають нижчу стійкість до ультрафіолетового

випромінювання, що обмежує їх застосування для зовнішнього використання у районах з інтенсивною сонячною активністю. За всіма іншими параметрами стирол-акрилові співполімери є рівноцінними чисто акриловим [204, 205].

Склад синтетичних латексів, отриманих емульсійною полімеризацією, є багатокомпонентним. Окрім мономерним складових, входять ініціатори, емульгатори, диспергатори, агентом передачі ланцюга та іншими компонентами. Емульгатори та поверхнево-активні речовини (ПАР) у складі латексів забезпечують стабільність колоїдної системи і сприяють сумісності наповнювачів і пігментів з латексом. Вид і концентрація емульгатора дозволяють регулювати розмір частинок і в'язкість дисперсії [193, 206].

1.6 Вплив високого вмісту наповнювачів на властивості полімерних композитів

Однією з головних характеристик полімерних композитів є можливість підвищення їх експлуатаційних властивостей за рахунок введення високого вмісту наповнювачів. Особливо це стосується композитів на основі латексів, які представляють собою дисперсійні полімерні системи з високою еластичністю та здатністю до зшивання. Застосування латексів як матричного матеріалу забезпечує не тільки гарну сумісність з різними наповнювачами, але й значно впливає на такі важливі властивості кінцевого матеріалу, як міцність, термічна та хімічна стійкість, а також електроізоляційні параметри.

Основним чинником, який визначає вплив високого вмісту наповнювачів на властивості композитів, є міжфазна взаємодія між частинками наповнювача та полімерною матрицею. При використанні латексів, як матричних матеріалів, важливу роль відіграє рівень змочуваності частинок наповнювача латексом. Полімерні ланцюги латексу можуть утворювати міжфазні області навколо частинок наповнювача, обмежуючи їх рухливість, що впливає на загальні механічні властивості композиту. При високих концентраціях наповнювача цей ефект збільшується, що може

призводити до підвищення жорсткості композиту та зменшення його еластичності. Реакційна здатність наповнювачів має велике значення, оскільки вона визначається властивостями їх поверхні та безпосередньо залежить від їх хімічного складу наповнювачів [207].

Особливістю багатьох мінеральних наповнювачів є наявність гідроксильних груп на поверхні, які можуть значно відрізнятися за хімічною активністю. Їхня кількість може бути досить високою. Водночас поверхня навіть кристалічних оксидів є досить неоднорідною і містить не тільки гідроксильні групи, а й інші активні центри з підвищеною адсорбційною та каталітичною активністю [208].

Однозначно пояснити механізм зміцнення полімерів наповнювачами неможливо; для його розуміння необхідно враховувати хімічну природу полімеру і наповнювача, тип наповнювача (дисперсний, волокнистий тощо), фазовий стан і адгезію полімеру до поверхні, а також умови формування наповненого полімеру [209].

Вважається, що зміцнення полімерів за рахунок наповнювачів відбувається внаслідок гальмування розвитку мікротріщин у наповненій полімерній матриці та формування орієнтованих тонких плівок на поверхні наповнювача. Це змінює фізичні властивості полімеру під впливом наповнювача та сприяє підвищенню щільності упаковки макромолекул. Певна орієнтація макромолекул у поверхневому шарі полімеру, що контактує з наповнювачем, сприяє підвищенню механічної міцності в тонких плівках, які утворюють покриття [210].

Складність взаємодії полімерів з наповнювачами зумовлює залежність міцності наповнених полімерів від багатьох чинників. Зміцнення полімерів дисперсними наповнювачами відбувається завдяки утворенню безперервного армуючого каркаса, що виникає внаслідок взаємодії частинок наповнювача між собою [211].

Адгезійна міцність на межі поділу фаз відіграє важливу роль у зміні деформаційних властивостей і міцності покриттів із наповнювачами. Зазвичай

введення наповнювачів збільшує адгезійну міцність покриттів, що залежить від природи наповнювачів, товщини покриття та характеру поверхні основи [212, 213].

Введення високого вмісту наповнювачів у полімерну матрицю на основі латексів часто призводить до покращення міцнісних характеристик композиту. Зокрема, зольні частинки, такі як червоний шлам або андезит, можуть сприяти формуванню жорсткої структурної сітки, що покращує жорсткість і опір до механічних навантажень. У випадку з латексами, важливим є те, що вони здатні рівномірно розподіляти наповнювачі в об'ємі композиту, забезпечуючи однорідність матеріалу.

Що стосується термічних властивостей, то висока концентрація наповнювачів може позитивно впливати на термостійкість композиту. За рахунок додавання мінеральних або техногенних наповнювачів, зокрема, золи або цеоліту, відбувається зменшення теплопровідності матеріалу та підвищення його вогнестійкості, що робить такі композити перспективними для застосування у будівельних і теплоізоляційних матеріалах [214].

Важливою є також роль наповнювачів у покращенні бар'єрних властивостей композитів. При введенні значних кількостей наповнювачів у латексну матрицю, створюються складні дифузійні шляхи для газів і рідин, що суттєво покращує водо- та повітронепроникність композиту. Це особливо важливо для матеріалів, що використовуються у середовищах з підвищеною вологістю або агресивними хімічними речовинами [215].

Таким чином, високий вміст наповнювачів, зокрема мінерального або техногенного походження, суттєво впливає на властивості полімерних композитів на основі латексів, покращуючи їх механічні, термічні та бар'єрні характеристики. Однак слід враховувати можливість зниження еластичності і текучості матеріалу, що потребує оптимізації вмісту наповнювача та підбору відповідних технологічних параметрів процесу виготовлення композитів.

Висновки до розділу 1

У першому розділі дисертаційної роботи узагальнено теоретичні засади використання дисперсних наповнювачів у полімерних композитах (ПКМ). Досліджено основні аспекти їхнього впливу на фізико-механічні, термічні та експлуатаційні властивості композитних матеріалів.

1. Встановлено, що використання дисперсних наповнювачів дозволяє суттєво змінювати характеристики ПКМ, зокрема покращувати механічну міцність, термостійкість, жорсткість та зносостійкість. Проте при високому вмісті наповнювачів можливе погіршення пластичності та підвищення крихкості матеріалу.

2. Проаналізовано основні характеристики наповнювачів, зокрема їх хімічний склад, морфологію, розмір частинок, питому поверхню, твердість та інші параметри, що визначають їхню ефективність у композитах. Встановлено, що вибір наповнювача має враховувати не лише бажані фізико-механічні властивості, а й технологічні аспекти переробки матеріалу.

3. Розглянуто особливості використання мінеральних наповнювачів, таких як глина, кремнезем, карбонати та вулканічні мінерали (андезит, перліт, цеоліт). Доведено, що їх впровадження в полімерну матрицю може значно покращити теплоізоляційні та механічні властивості композитів, зокрема зменшити коефіцієнт термічного розширення та підвищити жорсткість.

4. Значну увагу приділено використанню техногенних відходів (золи, шлаків, червоного шламу) як альтернативних наповнювачів у ПКМ. Показано, що зола-виносу та червоний шлам мають великий потенціал для створення композитів із поліпшеними експлуатаційними характеристиками, а також можуть сприяти утилізації промислових відходів.

Таким чином, проведений аналіз підтверджує доцільність використання різних видів дисперсних наповнювачів у полімерних композитах для регулювання їхніх властивостей. Виявлені особливості впливу наповнювачів на властивості ПКМ формують наукове підґрунтя для подальшого

експериментального дослідження їхньої ефективності та можливостей застосування в інноваційних матеріалах.

Однак, незважаючи на значну кількість робіт у цій сфері, існують низка невирішених питань:

- Взаємозв'язок між фізико-хімічними характеристиками дисперсних наповнювачів і параметрами структуроутворення ПКМ залишається недостатньо вивченим. Необхідне глибше розуміння ролі морфології частинок, їхнього хіміко-мінералогічного складу та міжфазних взаємодій у полімерній матриці.
- Вплив наповнювачів техногенного походження на структурні та теплофізичні характеристики полімерних композитів вимагає детальніших досліджень, оскільки наявні результати є фрагментарними.
- Відсутні системні дослідження щодо оптимізації наповнення ПКМ, яке б забезпечувало не тільки покращення міцності та термостійкості, але й керований рівень пористості для отримання матеріалів із заданими ізоляційними властивостями.
- Наукові підходи до проектування високонаповнених полімерних композитів із урахуванням реологічних та адгезійних властивостей компонентів залишаються недостатньо розвиненими.

Враховуючи вищезазначене, виникає необхідність системного дослідження процесів структуроутворення, фізико-механічних, теплофізичних та експлуатаційних характеристик ПКМ, наповнених природними та техногенними дисперсними матеріалами, що й визначає актуальність даної роботи.

Результати теоретичних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях: [11, 14, 17, 22, 23, 154, 193].

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ЇХ ВИВЧЕННЯ

2.1 Теоретичні посилання до вибору об'єктів дослідження

При розробці полімерних композитних матеріалів вибір вихідних сполук і наповнювачів є критично важливим і ґрунтується на теоретичних дослідженнях їхніх хімічних, фізико-механічних і структурних властивостей, а також на наукових підходах до забезпечення стабільності та функціональності готових композитів.

Властивості композитних матеріалів залежать від багатьох чинників, таких як тип матриці та армуючого матеріалу, їхня форма, кількісне співвідношення та якість зв'язку між фазами, а також особливості технології виробництва [216 – 219]. Завдяки використанню композитів вдається поєднати матеріали з різними, але взаємодоповнюючими фізико-механічними характеристиками [220, 221].

Остаточні характеристики композиту залежать від природи матриці, типу армуючих компонентів [222], їх кількісного складу, а також умов виробництва. Усі ці аспекти мають ключове значення для формування властивостей кінцевого продукту.

В роботі використовували широкий спектр полімерів як органорозчинних так і їх водних дисперсій.

На початкових стадіях дослідження для розробки полімерних композитів було використано органорозчинне зв'язуюче на основі стирол-акрилату марки Pliolite AC-4 з метою порівняльної оцінки адгезійних та фізико-механічних властивостей з водними дисперсіями. Використання Pliolite AC-4 обґрунтовується його специфічними властивостями, які дозволяють забезпечити високий рівень зчеплення з різними типами

наповнювачів, такими як цеоліт, перліт, андезит, золи та червоний шлам. Ця методика надала змогу здійснити порівняння властивостей полімерних матриць, визначити потенційні переваги та недоліки кожного з варіантів і встановити оптимальні умови для створення ПКМ.

Серед переваг використання Pliolite AC-4 слід відмітити, по-перше, Pliolite AC-4 характеризується високою хімічною стійкістю та здатністю до ефективного зчеплення з наповнювачами, що сприяє формуванню композитів зі значною стійкістю до агресивних середовищ, зокрема до впливу вологи, хімічних реагентів та ультрафіолетового випромінювання. Це забезпечило можливість детального аналізу властивостей композитів в умовах, які можуть бути критичними для подальшого застосування матеріалів.

Крім того, Pliolite AC-4 використано як еталон для оцінки адгезійних характеристик водних дисперсій, оскільки його здатність до утворення міцної полімерної матриці в поєднанні з високою морозостійкістю та гідрофобністю є важливими показниками для створення функціональних матеріалів. Дослідження зразків на основі Pliolite AC-4 дозволило зробити обґрунтовані висновки щодо здатності водних дисперсій забезпечувати відповідний рівень міцності та стабільності.

Не зважаючи на ряд переваг органорозчинного стирол-акрилового полімеру були причини відмови від його використання на подальших етапах дослідження.

Відмова від використання Pliolite AC-4 зумовлена високим вмістом летючих органічних сполук (ЛОС), які утворюються під час полімеризації органорозчинних зв'язуючих. В сучасних умовах екологічні вимоги вимагають зменшення рівня викидів ЛОС, що робить водні дисперсії більш привабливими з точки зору впливу на довкілля та безпеки праці.

Додатково, водні дисперсії є економічно вигіднішими, оскільки вони мають нижчу вартість, що дозволяє знизити загальні витрати на виробництво полімерних композитів. Зручність обробки водних дисперсій і відсутність потреби у складних умовах транспортування та зберігання значно

полегшують виробничий процес, зменшуючи ризики горючості, характерні для органорозчинних зв'язуючих.

Також водні дисперсії продемонстрували високу сумісність з наповнювачами, що містять вологу або мають пористу структуру, такими як цеоліт та перліт. Це дозволило уникнути проблем фазового розшарування та забезпечити рівномірний розподіл наповнювачів у матриці, що сприяло підвищенню структурної цілісності композиту.

Отже, використання Pliolite AC-4 на початкових стадіях дослідження було виправданим проте, з урахуванням екологічних, економічних та технологічних переваг водних дисперсій, на подальших етапах дослідження було вирішено відмовитися від Pliolite AC-4, віддаючи перевагу більш екологічно чистим і безпечним водним дисперсіям, що відповідає сучасним вимогам до створення полімерних композитних матеріалів.

Вибір стирол-акрилової, акрилової і стирол-бутадієнової водних дисперсій обумовлений їхніми адгезійними властивостями, високою стійкістю до вологи та хімічних впливів, а також здатністю забезпечувати необхідну еластичність і міцність ПКМ.

При цьому слід відмітити, що стирол-акрилові полімери мають хорошу хімічну стійкість і низьке водопоглинання, що сприяє покращенню довговічності композиту. Акрилові дисперсії характеризуються прозорістю та стійкістю до ультрафіолетового випромінювання, що робить їх придатними для застосувань, де потрібна висока атмосферостійкість. Стирол-бутадієнові латекси відомі своєю еластичністю та механічною стійкістю, що додає композиту гнучкості та витривалості при механічних навантаженнях.

Серед наповнювачів вибір пав на відходи гірничого видобутку та техногенні відходи, зокрема:

- відсіви цеоліту використовуються завдяки своїм сорбційним властивостям, хімічній стабільності та іонообмінним характеристикам, що покращує загальні механічні та екологічні властивості композитів;

- відсіви перліту сприяють підвищенню теплоізоляційних характеристик та зниженню маси композиту, що є важливим фактором для застосувань, де критичною є легкість матеріалу;

- відсіви андезиту мають високу міцність і зносостійкість, що дозволяє створювати композити з підвищеними характеристиками міцності та тривалою експлуатацією в умовах механічних навантажень;

- зола є ефективним і доступним наповнювачем, який забезпечує зниження вартості ПКМ, зменшуючи використання полімерної матриці. Її вміст у композиті сприяє підвищенню тепло- та електропровідності;

- червоний шлам є промисловим відходом, що дозволяє не лише знизити вартість кінцевого матеріалу, але й сприяє екологічній утилізації відходів, надаючи композитам додаткові бар'єрні властивості щодо корозії.

В той же час, виходячи з літературних досліджень, поєднання різних типів наповнювачів та полімерних матриць дозволяє створювати композити з комплексом унікальних властивостей. Наприклад, введення червоного шламу та золи не лише покращує механічну міцність і термічну стійкість матеріалів, але й сприяє більш рівномірному розподілу наповнювачів у матриці завдяки їхнім відмінним фізико-хімічним властивостям.

Таким чином, вибір даних полімерних дисперсій і наповнювачів для створення ПКМ зумовлений їхніми структурними особливостями, які дозволяють досягти необхідних функціональних властивостей матеріалів для використання в умовах агресивних середовищ, високих температур і механічних навантажень.

2.2 Об'єкти дослідження та їх фізико-хімічні властивості

2.2.1 Полімерна матриця

У якості зв'язуючих для виготовлення композиційних матеріалів з підвищеним вмістом наповнювачів (відходи промислового та техногенного походження) були використані матеріали різного хімічного складу, а також орґано та водорозчинні.

Як органорозчинне зв'язуюче використовували сополімер призначений для виробництва атмосферостійких покриттів на основі стирол-акрилату Pliolite AC-4 (Omnova solutions, США).

Pliolite AC-4 був обраний як термопластичний полімер, що характеризується високою механічною стійкістю, водо- і лугостійкістю, стійкістю до дії ультрафіолетового світла. Його основні властивості наведені в (Табл. 2.1), а спрощена структурна формула на (Рис. 2.1).

Таблиця 2.1 – Характеристика Pliolite AC-4

Характеристика	Значення
Колір	Білий
Агрегатний стан	Гранули
Питома густина, г/см ³	1,03
В'язкість за Брукфільдом (при 25°C, 10 об/хв, розчинення 15 мас. % у змішаному розчиннику), Па•с	45
Температура склування, °C	52-56
Температура деструкції, °C	> 200°C

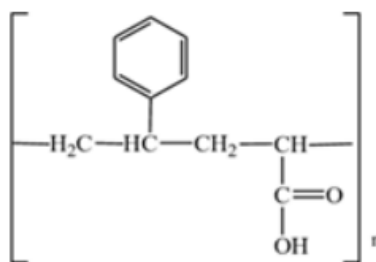


Рисунок 2.1 – Структурна формула стирол-акрилату Pliolite AC-4

Цей полімер широко використовується в якості матриці для створення ряду промислових покриттів з підвищеною довговічністю в умовах експлуатації і має переважно лінійну структуру, що дозволяє лише помірно підвищувати в'язкість його органічних розчинів в процесах диспергування пігментів та наповнювачів.

В якості водорозчинних матриць при створенні композиту використовували водні дисперсії також сополімеру стирол-акрилату, трьох різних марок Latex DC 640 (виробництва Dow Chemical, Німеччина), Acronal 290 D (виробництва BASF Німеччина), які відрізнялися різним співвідношенням стиролу : акрилату, вмістом сухого залишку, та розміром частинок полімеру в водній дисперсії. Порівняльна характеристика водних стирол-акрилових дисперсій представлена в Табл. 2.2 [223].

Таблиця 2.2 – Характеристика стирол-акрилових водних дисперсій

Характеристики	Показники	
	Latex DC 640	Acronal 290 D
Хімічний склад	Стирол-акрилат	
Вміст стиролу, %	50	35
Вміст акрилу, %	50	65
Фізичний стан	Водна дисперсія білого кольору	
Вмістом сухого залишку, %	40,0	50,0
Розмір частинок, нм	50	100
В'язкість за Брукфільдом, (при 25 °С, шпіндель 3, при 60 об/хв), мПа•с	20	700-1500
pH	8,5	7,5-9,0
Температура (МТПУ), °С	< 5	20
Густина, кг/м ³	960	1040

Latex DC 640 – це стирол-акрилова дисперсія з високою молекулярною масою і малим розміром частинок. Володіє значною водовідштовхувальною здатністю, що дозволяє використовувати цю дисперсію для герметизації пор, тріщин на бетонних, кам'яних, цегляних, цементних та інших мінеральних субстратах. Дисперсія може використовуватися для виробництва герметизуючих рецептур, ґрунтування стін та інших подібних завдань. До її переваг слід віднести: відмінну в'язучу здатність і глибоке проникнення, високу стійкість до дії лужних розчинів чи середовищ, чудову водостійкість.

Acronal 290 D – це водна стирол-акрилова аніонна дисперсія. Володіє середньою в'язкістю, дуже хорошою здатністю зв'язувати пігменти і наповнювачі.

Володіє хорошою водонепроникністю, стійкістю до омилення та дії лугів, а також стійкий до вбирання бруду.

Acronal 290 D використовується для архітектурного та текстурованого оздоблення, систем зовнішньої ізоляції, забезпечуючи довговічність і стабільність конструкцій.

Збалансованість вмісту твердих речовин, в'язкості та рівня рН робить Acronal 290 D універсальним і надійним у виробництві герметиків.

Для порівняння були обрані стирол-бутадієнова марки Latex 2012 та акрилова марки Policril 590 водні дисперсії, характеристики яких наведені в Табл. 2.3.

Стирол-бутадієнова дисперсія Latex 2012 (Dow Chemical, Німеччина) з низькою в'язкістю та малим розміром частинок, яку спеціально розроблена для проникаючих та стабілізуючих ґрунтівок для стін, а також фарб для внутрішніх робіт. Стирол-бутадієнова дисперсія відрізняється відмінною вологостійкістю і підвищеною зносостійкістю. Стійка до вологи і світла, а також відрізняється підвищеною паропроникністю. Спрощена структурна формула наведена на Рис. 2.2.

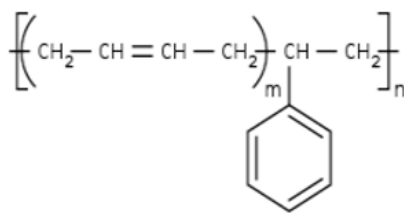


Рисунок 2.2 – Структурна формула стирол-бутадієну

Таблиця 2.3 – Характеристика водних дисперсій

Характеристики	Показники	
	Latex 2012	Policril 590
Хімічний склад	Стирол-бутадієн	Акрил
Вміст стиролу, %	30	-
Вміст акрилу, %	-	100
Фізичний стан	Водна дисперсія білого кольору	
Вмістом сухого залишку, %	51,0	53,5-55,0
Розмір частинок, нм	140	200
В'язкість за Брукфільдом, (при 25 °С, шпіндель 3, при 60 об/хв), мПа•с	200	<1000
рН	5,5	5,5-7,5
Температура (МТПУ), °С	< 5	0
Густина, кг/м ³	1015	1040

Акрилова водна дисперсія Policril 590 (Dow Chemical, Німеччина), після випаровування води утворює дуже еластичну плівку з низькою залишковою липкістю. Завдяки своїй високій сумісності з цементом Policril 590 особливо підходить як модифікатор для цементних розчинів, коли потрібна висока гнучкість, особливо для виготовлення 2-к гнучких мембран, коли потрібні властивості перекриття тріщин при -20 °С. Спрощена структурна формула наведена на Рис. 2.3.

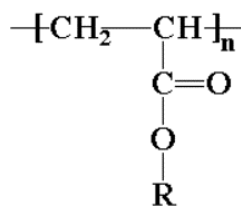


Рисунок 2.3 – Структурна формула акрилату

Акрилова дисперсія найчастіше використовують для захисту фасадів будівель. Вона добре зберігає колір і витримує інтенсивне УФ-випромінювання, забезпечує чудовий блиск покриттям на її основі, завдяки високому коефіцієнту заломлення й однорідності. Глянець на поверхні зберігається у разі тривалого атмосферного впливу в поєднанні зі стійкістю покриттів до дії лугів, кислот і води. На її основі отримують покриття з високою еластичністю, з водовідштовхувальними властивостями й одночасно високою паропроникністю – «повітропроникною» здатністю, що дає змогу успішно використовувати такі матеріали для мінеральних і дерев'яних поверхонь.

З метою вивчення властивостей ПКМ отриманих методом *in situ* в роботі було проведено синтез гліфталевої смоли, як одного з можливих зв'язуючих для виготовлення композитів. З цією метою використовували фталевий ангідрид і гліцерин.

Фталевий ангідрид (Рис. 2.4.) (Shandong Hongxin Chemical, Китай). Біла кристалічна речовина з частинками у формі лусочок, з відносною молекулярною масою 148, температурою плавлення +130,8 °С і температурою кипіння +284,5 °С.

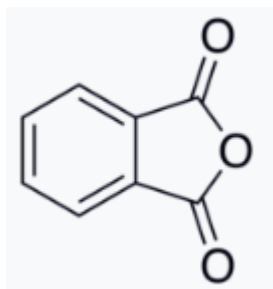


Рисунок 2.4 – Структурна формула фталевого ангідриду

Фталевий ангідрид погано розчиняється у холодній воді, але добре розчиняється в гарячій, утворюючи фталеву кислоту. Пари та пил цієї сполуки сильно подразнюють слизові оболонки очей та верхні дихальні шляхи, а при контакті зі шкірою можуть спричиняти почервоніння або, іноді, пухирі, схожі на опіки. Фталевий ангідрид є горючою речовиною, Через підвищений рівень небезпеки (2-й клас) гранично допустима концентрація фталевого ангідриду в робочій зоні складає 1 мг/м³.

Гліцерин – тривалентний спирт з хімічною формулою C₃H₈O₃. Він має молекулярну масу 92,09, температуру плавлення 17,8 °С та температуру кипіння 290 °С. Гліцерин при кімнатній температурі є прозорою, безбарвною та без запаху рідиною, дуже в'язкою і злегка солодкуватою на смак. Його густина складає 1,261 г/см³. Речовина розчинна у воді та етанолі, але майже не змішується з диетиловим ефіром. Володіє значною гігроскопічністю, може втримувати до 40 % води від своєї маси.

2.2.2 Наповнювачі

Одним із завдання даної роботи було дослідження використання відходів вулканічного та техногенного походження як функціонального наповнювача полімерних композиційних матеріалів при максимальному вмісті останнього. Як матеріали вулканічного походження було обрано відсіву видобутку перліту, цеоліту і андезиту, які широко представлені як в Україні так і в світі. Як відходи техногенного походження обрані золи виносу ТЕС та червоний шлам.

2.2.2.1 Наповнювачі вулканічного походження

Перліт. Останніми роками значна увага приділяється вивченню та використанню супутніх продуктів видобутку нерудних матеріалів. Особливий інтерес викликають дослідження щодо застосування вулканічних порід, поширених як у світі, так і в Україні, зокрема перліту.

Використання відпрацьованого перлітового порошку в композитах узгоджується з одним зі способів утилізації цього промислового побічного продукту.

Хімічний склад досліджуваної проби перліту (Берегівського родовища Закарпатської області) відзначається високим вмістом SiO_2 при кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 6 : 1$ та лужних оксидів типу $\text{R}_2\text{O} = 8,09$ мас. % (Табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Хімічний склад перліту

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	в.п.п.
Перліт	72,08	12,92	1,50	0,90	0,88	0,63	3,76	4,33	3,00

Результати рентгенофазового аналізу, дозволили виявити особливості мінералогічного складу досліджуваного перліту (Рис. 2.5), що характеризується розвиненою склофазою із кристалічними включеннями кварцу та польового шпату, та цеоліту.

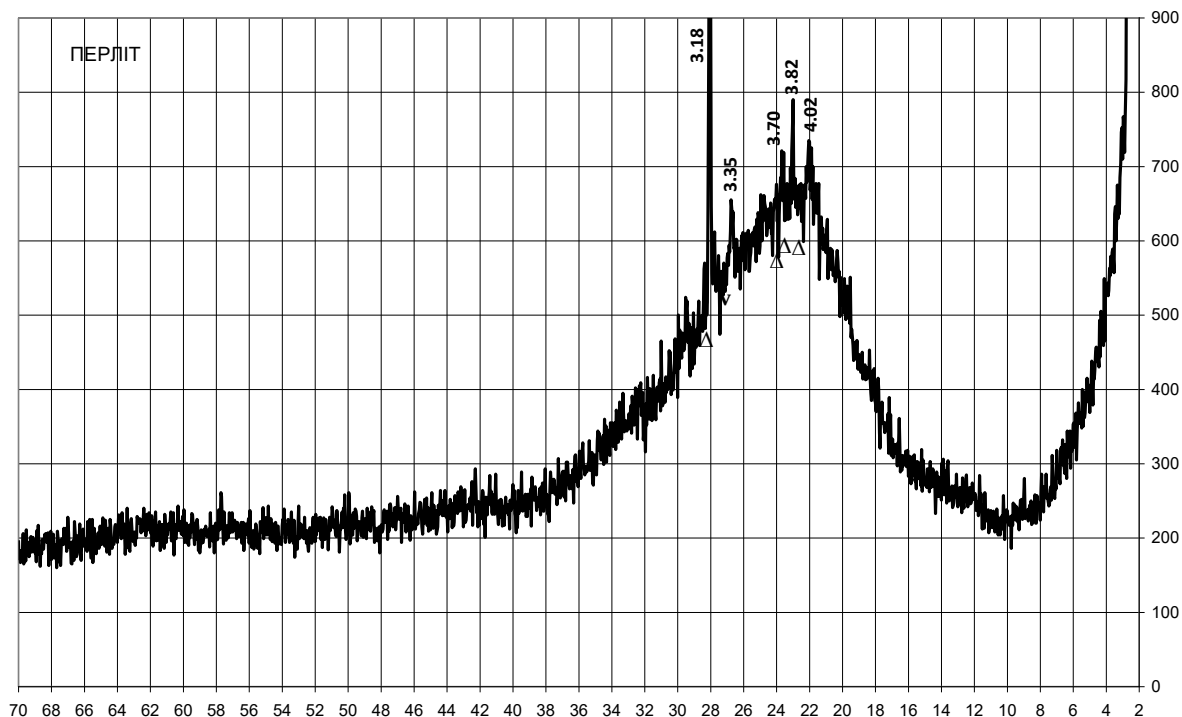


Рисунок 2.5 – Дифрактограма проби перліту: ν -кварц, Δ -польовий шпат

Перліт відрізняється переважним розвитком склофази із включеннями кристалічних фаз кварцу і польового шпату [224].

Цеоліт. Як наповнювач також використовували відсів природного цеоліту Сокирницького родовища Закарпатської області. За хімічним складом природний цеоліт характеризується – підвищеним вмістом SiO_2 при кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,2:1$ (Табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Хімічний склад відсівів природного цеоліту

Матеріал	Вміст оксидів, мас.%								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	K_2O	в.п.п.
Цеоліт	68,02	13,04	1,92	0,30	2,71	1,63	1,57	2,64	16,94

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини, проведений з застосуванням дифрактометру ДРОН-3М, показав (Рис. 2.6).

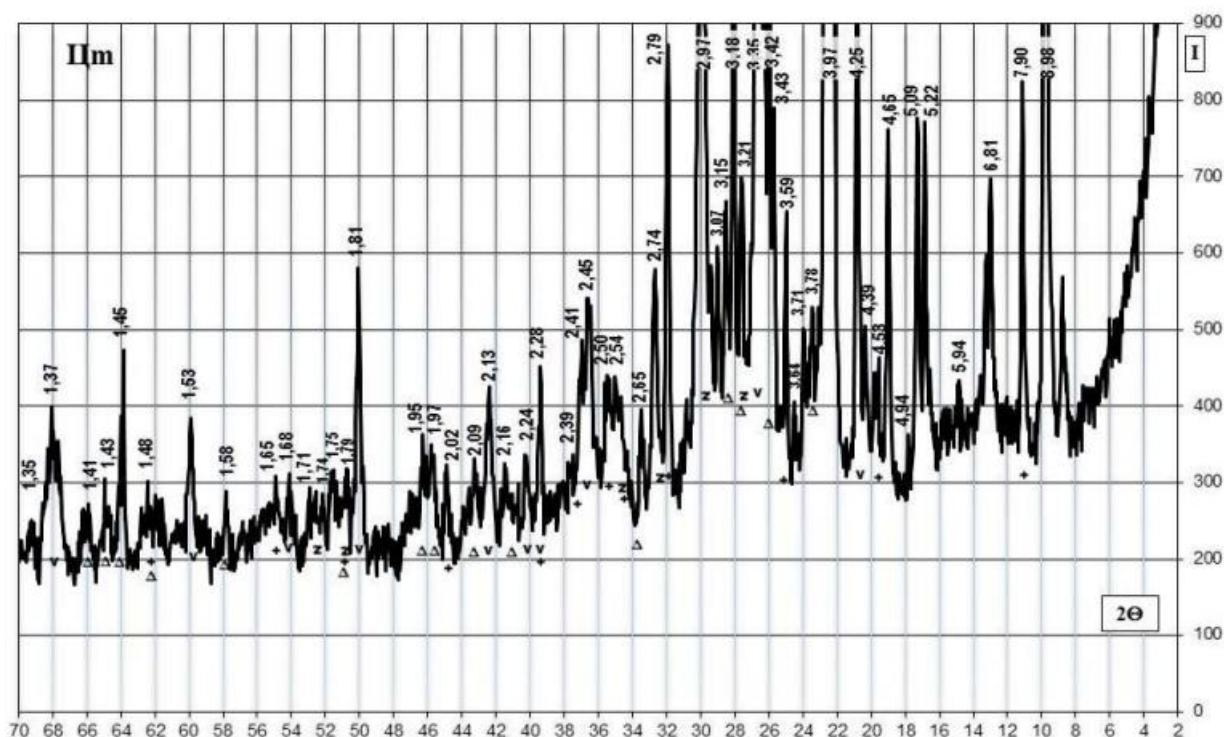


Рисунок 2.6 – Дифрактограма проби цеоліту: z цеоліт, v кварц, + каолініт, Δ польовий шпат

Цеоліт характеризуються переважним розвитком кристалічних фаз. Основними з яких є: цеоліт (клиноптилоліт) – кварц – польові шпати [225, 226].

Андезит. В роботі використовували відсіви андезиту Хустського родовища Закарпатської області. Щодо хімічного складу (Табл. 2.6) андезит характеризується переважним вмістом оксидів кремнію та алюмінію при кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$, підвищеним вмістом оксидів заліза та лужноземельних $\text{CaO} + \text{MgO}$.

Таблиця 2.6 – Хімічний склад відсівів природного андезиту

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	в.п.п.
Андезит	59,70	16,97	8,42	0,72	5,76	1,21	2,68	1,82	1,11

За мінералогічним складом андезит характеризуються переважним розвитком кристалічних фаз (Рис. 2.7). В пробі відсівів природного андезиту основні кристалічні фази являють систему олигоклаз (андезин) – авгіт – магнетит з домішками рогової обманки та біотиту [227, 228].

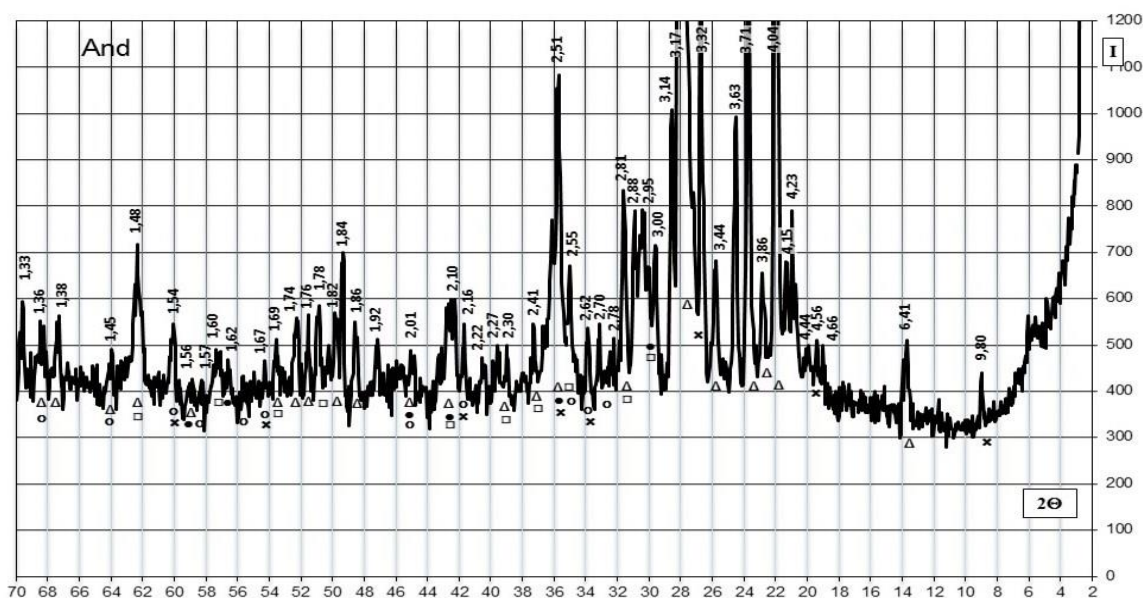


Рисунок 2.7 – Дифрактограма проби андезиту: Δ олигоклаз-андезин, ● авгіт, □ магнетит, о рогова обманка, х біотит

Таким чином, наведені дані дозволяють констатувати, що в складі вихідних відсівів гірничорудної промисловості, в залежності від їх хімічного складу та умов отримання (спеціальний випадок або формування складу в природних умовах) можливо отримати широкий мінералогічний спектр. Останній може включати лінійку природних мінералів на основі оксидів кремнію та алюмінію. Не виключається при цьому і присутність сполук з іонами Ca, Fe, Mg тощо.

2.2.2.2 Наповнювачі техногенного походження

Золи виносу ТЕС. В якості наповнювачів техногенного походження було обрано золу виносу Бурштинської (Зола Б) та Курахівської ТЕС (Зола К) (Україна). Зважаючи на те, що на Курахівській ТЕС спалювали вугілля Донецького басейну (антрацитне), а на Бурштинській ТЕС Львівсько-Волинського вугільних басейнів (кам'яне), що мають різну мінеральну складову твердого палива. Також вони відрізняються за способом видалення: зола Курахівської ТЕС – сухого відбору, зола Бурштинської ТЕС – мокрого відбору.

За хімічним складом (Табл. 2.7) обидві золи відносяться до кислих зол. Хоча мають певні відмінності: так проба золи виносу Курахівської ТЕС відрізняється від проби Бурштинської ТЕС вмістом та кількісним співвідношенням оксидів SiO_2 : Al_2O_3 (3,2 проти 2,6), більшим вмістом лужноземельних і лужних оксидів (13,5 проти 7,6 %) при суттєво меншій кількості оксидів заліза (14,2 проти 22,2 %).

Таблиця 2.7 – Хімічний склад золи виносу ТЕС

Проба золи виносу	Вміст оксидів, мас.%								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	K_2O	в.п.п.
Бурштинська	46.12	18.00	22.17	1.78	4.03	1.46	0.21	2.10	1.49
Курахівська	51.53	15.98	14.23	1.67	8.15	1.53	0.76	3.81	0.01

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини показав, що проба золи виносу Бурштинської ТЕС відзначається наявністю склофаз та кристалічних фаз кварцу, гематиту, муліту, а проба Курахівської ТЕС характеризується наявністю склофаз та кристалічних фаз кварцу та гематиту (Рис. 2.8, 2.9) [229].

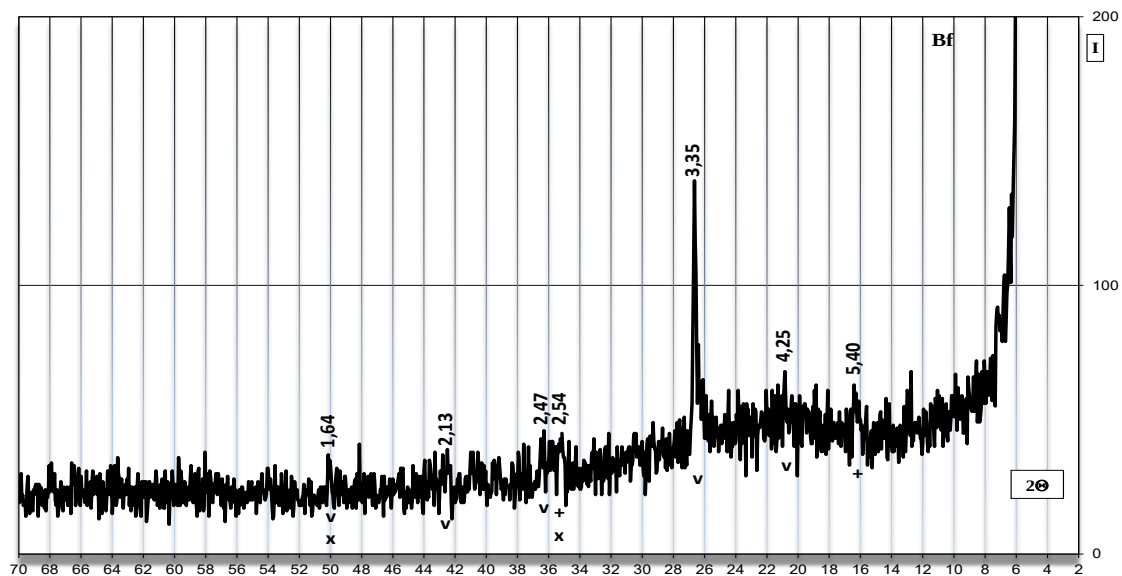


Рисунок 2.8 – Дифрактограма золи виносу Бурштинської ТЕС: v-кварц, +-муліт, x-гематит

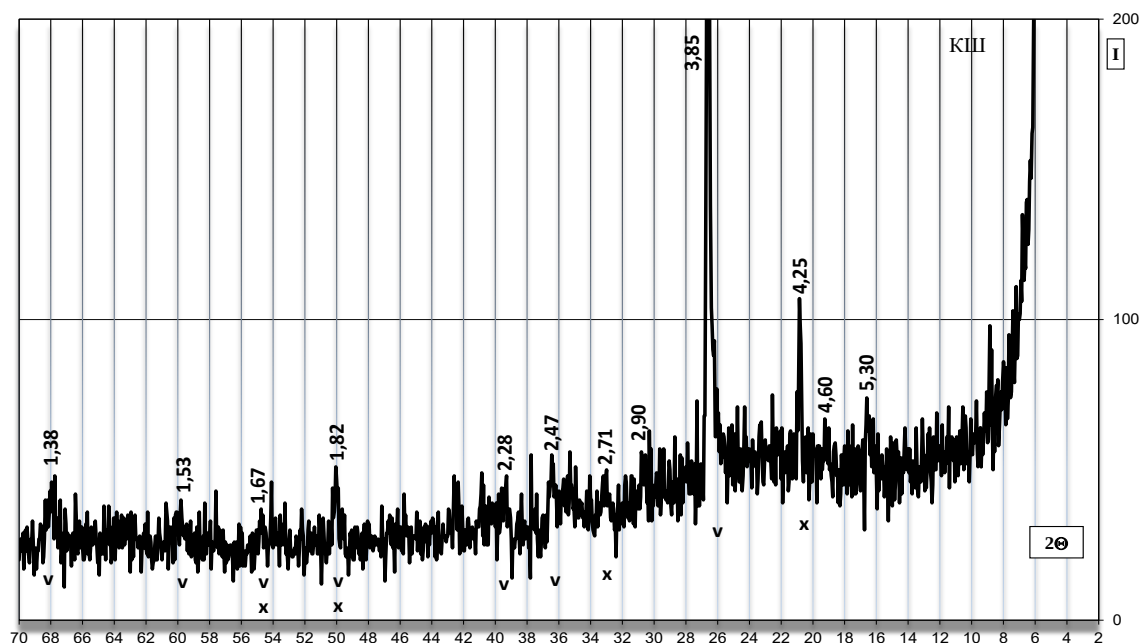


Рисунок 2.9 – Дифрактограма золи винос Курахівської ТЕС: v-кварц, x-гематит

Червоний шлам. В роботі використовували червоний шлам ПАТ «Запорізький алюмінієвий комбінат» (Україна) та він з добавкою 20 мас.% глини (шамот, Ра 2) та їх сумісному випалі за максимальної температури 900 °С. За хімічним складом червоний шлам характеризується високим вмістом Fe_2O_3 , TiO_2 , суми лужноземельних і лужних оксидів типу $\text{RO}+\text{R}_2\text{O}=8,62$ мас.%. Хімічний склад червоного шламу представлений в Табл. 2.8.

Таблиця 2.8 – Хімічний склад червоного шламу та шамоту

Матеріал	Вміст оксидів, мас.%								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	K_2O	в.п.п.
Червоний шлам	7,10	16,60	50,00	5,28	6,34	0,18	0,11	2,10 (Na_2O)	11,7
Шамот (Ра2)	21,98	19,23	44,96	4,82	5,76	0,30	0,13	2,02	0,80

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини показав, що проба червоного шламу (Рис. 2.10) та шамоту (Рис. 2.11) відзначається наявністю гетиту $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гематиту Fe_2O_3 , гідраргіліту $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, рутилу TiO_2 і гільмениту FeTiO_3 [230, 231].

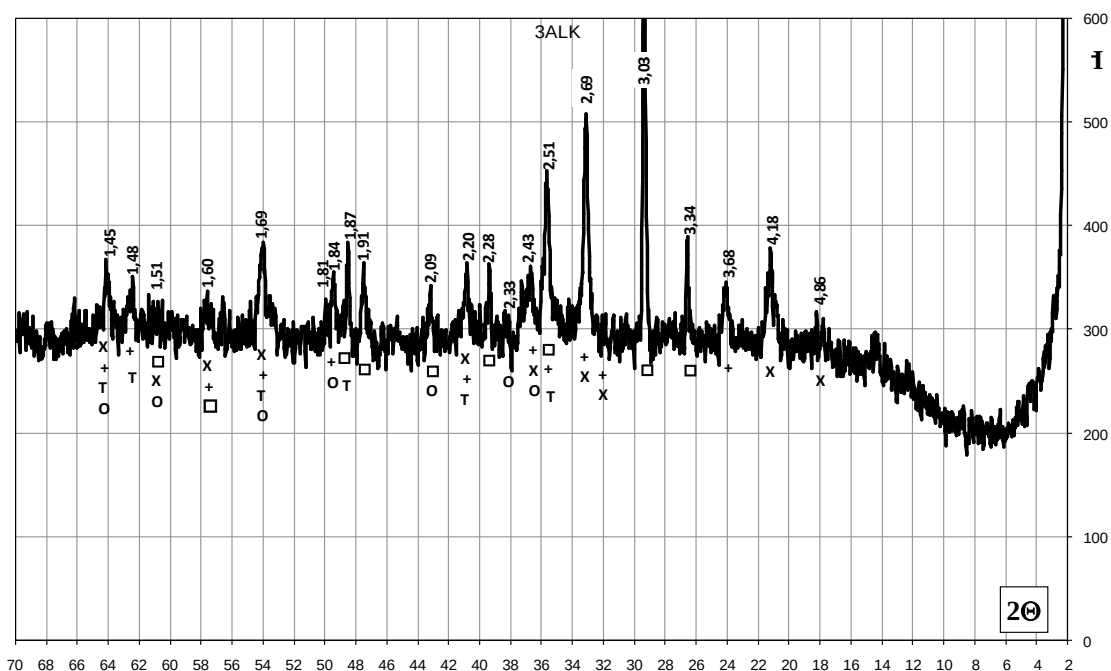


Рисунок 2.10 – Дифрактограма проби червоного шламу: х – гетит;
+ гематит; т – рутил; о – гідраргіліт.

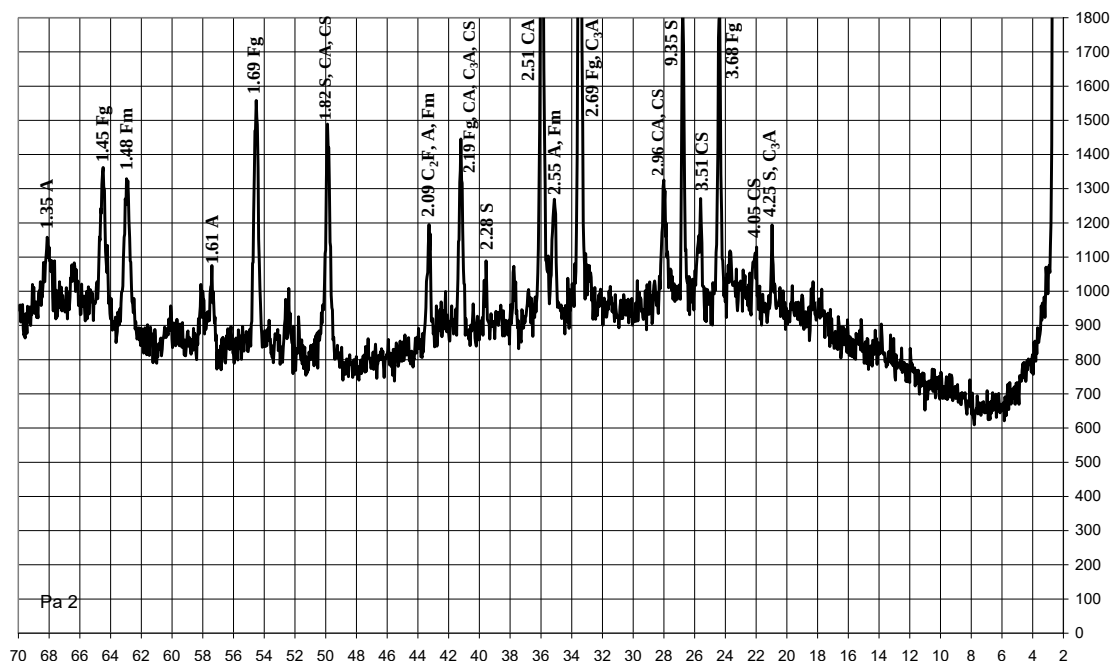


Рисунок 2.11 – Дифрактограма проби шамоту: х – гетит;
+ гематит; т – рутил; о – гідраргиліт.

2.3 Методи дослідження наповнювачів

У сучасних дослідженнях наповнювачів, які застосовуються для створення полімерних композитів, важливе значення мають точність та повнота інформації про структуру, хімічний склад і фізико-хімічні характеристики. Це визначає їх сумісність з полімерними матрицями, властивості кінцевого матеріалу, його стійкість та функціональність.

Таким чином, застосування комплексного підходу до вивчення мінералогічного складу та фізико-хімічних характеристик наповнювачів дозволяє отримати всебічну інформацію про структуру, властивості та поведінку матеріалів у різних умовах. Такі дані є основою для прогнозування сумісності наповнювачів з полімерними матрицями та підвищення ефективності їх використання у композитах, що, в свою чергу, є запорукою отримання матеріалів із заданими властивостями та стабільністю в умовах експлуатації.

2.3.1 Визначення мінералогічного складу та фазового співвідношення методом рентгеноструктурного аналізу

Мінералогічний склад наповнювачів, а також кількісне співвідношення між фазами, визначалося за допомогою методу рентгеноструктурного аналізу (РСА) з використанням дифрактометра ДРОН-3М. Застосовуване випромінювання $\text{Cu K}\alpha$ 1-2 створювалося за умов напруги 40 кВ і струму 20 мА. Швидкість сканування становила 2 градуси на хвилину, що дозволяє отримати оптимальну роздільну здатність для ідентифікації фаз та їх відсоткового складу [232, 233].

Рентгеноструктурний аналіз дозволяє визначати кристалічні фази та їх співвідношення, оскільки кожен мінерал має свій унікальний дифракційний спектр. Такий підхід особливо корисний для комплексних мінеральних наповнювачів, що складаються з кількох фаз. РСА дає можливість вивчати зміну фазового складу в залежності від обробки або умов експлуатації, що важливо для розуміння стабільності матеріалу у складних умовах. При розшифровці фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS) [234].

2.3.2 Оцінка пікнометричної густини

Пікнометрична густина наповнювачів вимірювалася за допомогою пікнометра з використанням гексану. Похибка оцінки густини цим методом становила приблизно 5%, що є прийнятним значенням для даного методу.

Цей показник є важливим, оскільки пікнометрична густина залежить не лише від хімічного складу, але й від структури наповнювача. Вона визначає поведінку часток у полімерній матриці та може впливати на адгезійні властивості та стабільність композиту [235, 236].

2.3.3 Вивчення морфологічних характеристик

Для детального аналізу морфології та мікроструктури поверхні зразків застосовувався растровий електронний мікроскоп (РЕМ) моделі JSM. Цей метод забезпечує високоякісні нанорівневі зображення поверхні зразків, що є надзвичайно важливим для розуміння структури та взаємодії частинок наповнювача з полімерною матрицею [237, 238].

Растровий електронний мікроскоп JSM дозволяє аналізувати ряд морфологічних параметрів:

- Форма та розмір частинок: визначаються середні значення розмірів частинок, а також спостерігаються особливості їхньої форми, що впливає на властивості композитного матеріалу.
- Агломерація частинок: досліджується ступінь агломерації частинок, що є важливим для аналізу сумісності наповнювача з полімером та рівномірності його розподілу.
- Пористість і текстура поверхні: аналізується наявність мікропор і мікропустот, які можуть впливати на адгезійні характеристики та здатність до змочування.

2.3.4 Інфрачервона спектроскопія

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ-аналіз) використовувалася для аналізу функціональних груп і хімічних зв'язків у структурі наповнювачів. Спектри записувалися на спектрофотометрі Specord IR-75 (Carl Zeiss, Німеччина) в інфрачервоній області 400 см^{-1} – 4000 см^{-1} . Для отримання спектрів використовували таблетковий метод, де сухий бромід калію (KBr) служив носієм для дисперсного зразка [239, 240].

Змішування зразка з KBr проводили в кульковому млині за співвідношенням 160:4, а пресування таблеток здійснювалося при тиску 0,6-0,8 МПа. ІЧ-спектроскопія дозволяє ідентифікувати функціональні групи, такі як Si-O, Al-O, які є ключовими для характеристики наповнювачів. Визначення

цих груп важливе для оцінки потенційної реакційної здатності з полімерними матрицями та хімічної стійкості.

2.3.5 Дослідження зразків методом TGA-DTA

Термічний аналіз зразків проводився методами термогравіметричного аналізу (TGA) та диференційного термічного аналізу (DTA), що дозволяють вивчати термостабільність, реакційну здатність та характер змін у матеріалі при його нагріванні. Методика включає одночасне вимірювання втрати маси (TGA) та теплових ефектів (DTA) при нагріванні, що дає змогу отримати комплексну інформацію про фізико-хімічні процеси, які відбуваються в зразку.

Аналіз проводили з використанням дериватографа системи F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey, зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв. Зразки нагрівали в контрольованій атмосфері, що забезпечувало сталі умови протягом всього експерименту. Такий режим нагріву дозволяє поступово вивчати зміни у зразку та реєструвати навіть незначні втрати маси та теплові ефекти з високою точністю.

Дослідження зразків методом TGA-DTA дозволяє отримати детальну інформацію про термостабільність матеріалу, оцінити енергію активації реакцій розкладання та визначити температуру початку та завершення фазових переходів. Цей метод є особливо корисним при розробці матеріалів, де важливо врахувати теплову стабільність, а також для прогнозування їхньої поведінки в умовах високих температур [241].

2.3.6 Визначення питомої поверхні

Визначення питомої поверхні наповнювачів проводилося за допомогою кількох методів, що дозволяє комплексно оцінити цю характеристику та порівняти результати для надійнішого висновку:

- Пневматичний поверхнемір Т-3 (ПСХ): метод заснований на визначенні об'єму повітря, що просочується через шар матеріалу при певному

рівні розрідження. Це забезпечує швидке визначення питомої поверхні для матеріалів з різними фракційними розмірами [242].

- Метод БЕТ (Брунер-Еметт-Теллер): використання адсорбції молекул азоту при температурі мінус 195 °С дозволяє виміряти площу поверхні за рахунок молекулярного прошарку на частинках зразка. Вимірювання проводили за допомогою приладу Quantachrome NOVA-2200e (США). Обробка результатів проводилась з використанням програми ASiQwin™ V 3.0. Цей метод особливо цінний для дрібнодисперсних матеріалів, де кількість активних центрів на поверхні є важливим параметром для оцінки взаємодії з полімерними матрицями [243-245].

- Метод Дерягіна (визначення змочуваності): цей метод передбачає оцінку висоти капілярного підняття рідини в циліндричному капілярі зразка за певний проміжок часу. Розрахунок питомої поверхні здійснюється на основі капілярного діаметра частинок, з урахуванням об'єму поглиненої рідини. Для визначення контактної поверхні використовували воду (полярну рідину) та бензол (неполярну), що дозволяє аналізувати адгезійні властивості матеріалу як з полярними, так і з неполярними середовищами [246, 247].

2.3.7 Визначення гранулометричного складу

Гранулометричний склад наповнювачів визначався за допомогою ситового методу, що дає змогу оцінити розподіл розмірів частинок у зразку. Ситовий аналіз забезпечує точний поділ зразків на фракції, що дозволяє зрозуміти, як саме розмір частинок вплине на змішуваність та дисперсність наповнювача у полімерній матриці. Розмір та форма частинок є ключовими параметрами, що визначають структурні та механічні властивості композитів, тому знання гранулометричного складу є важливим для оптимізації складу матеріалу [248, 249].

2.3.8 Оцінка крайового кута змочування

Крайовий кут змочування визначався у відповідності до методу Уошберна. Методика визначення наведена в (Додаток Д) [250, 251].

2.3.9 Пористість і коефіцієнт ліофільності

Пористість і коефіцієнт ліофільності визначали за методом Дерягіна з використанням води та бензолу. Метод Дерягіна дозволяє вимірювати пористість, а також визначати здатність до змочування полярними та неполярними рідинами, що є критичним для передбачення стабільності композитів при взаємодії з різними середовищами. Пористість зразків є важливим параметром для композитів, оскільки від неї залежить, як ефективно наповнювачі зможуть взаємодіяти зі зв'язуючим [246].

2.4 Методи дослідження полімерних композитів

2.4.1 Дослідження поверхні зразків ПКМ

Поверхневі особливості полімерних композитів аналізували за допомогою оптичного мікроскопа Konus Academy, обладнаного об'єктивами з кратністю збільшення x10 (оглядовий), x40 та x100, а також камерою Delta Optical HDCE 5 (Delta Optical, Шанхай, Китай), яка працювала в поєднанні з програмним забезпеченням «ScopeTek View» (версія 1.0.0.1, ScopeTek Optics Electronics, Ханчжоу, Китай). Вбудовані лінзи камери забезпечують збільшення x12, що дозволяло отримувати зображення текстурних елементів мінімальним розміром у межах 0,6-0,3 мкм [252].

2.4.2 ІЧ-спектроскопія зразків ПКМ та TGA-DTA аналіз

ІЧ-спектроскопію проводили у відповідності до п.2.2.4.

TGA-DTA аналіз у відповідності до п.2.2.5.

2.4.3 ЯМР-аналіз

Ядерно-магнітний резонанс (ЯМР) є одним із основних методів дослідження структури полімерів і композитів, дозволяючи отримувати докладну інформацію про молекулярну будову, динаміку та взаємодію компонентів у матеріалі.

ЯМР-аналіз базується на резонансній взаємодії між магнітним моментом ядер певних ізотопів і зовнішнім магнітним полем, яке використовується для дослідження структурних особливостей макромолекул, таких як полімери [253]. Метод дозволяє визначити типи зв'язків між атомами, хімічне оточення ядер, конфігурацію та конформацію молекул, що робить його незамінним інструментом у дослідженнях полімерних матеріалів [254].

Зокрема, ЯМР-спектроскопія широко використовується для ідентифікації основного каркасу полімерної матриці, виявлення типів мономерів, аналізу їхньої послідовності та розподілу в полімерній сітці [255].

ЯМР-аналіз також є ефективним методом для вивчення взаємодії полімерної матриці з наповнювачами. Завдяки ^1H -ЯМР можна визначити зміни у рухливості полімерних ланцюгів при введенні наповнювачів, що є критично важливим для прогнозування механічних характеристик композиту отриманих методом *in situ* [256]. Дослідження за допомогою ЯМР також дозволяють вивчити зміни у хімічних зсувних сигналах, що вказує на взаємодію наповнювачів із полімерною матрицею. Це особливо корисно для оптимізації складу матеріалу та поліпшення адгезійних властивостей композитів [257].

Аналіз проводили у відповідності до ASTM E2977-15 (2023) Стандартна практика вимірювання та звітування про продуктивність спектрометрів ядерного магнітного резонансу з перетворенням Фур'є (FT-ЯМР) для рідких зразків.

2.4.4 Метод визначення пористості

Однією з ключових характеристик композиційних матеріалів є їхня пористість. Оскільки стандартизованого методу для визначення цього параметра поки не існує, як основу було обрано методику визначення пористості для бетонів [258]. Цей метод базується на вимірюванні пористості через поглинання води.

Крім безпосереднього вимірювання, пористість зразків також можна обчислити, використовуючи відомі значення густини наповнювачів та полімерних зв'язуючих за формулою:

$$\rho_{KM} = \frac{\rho_n \cdot \rho_L}{C_n \cdot \rho_L + (1 - C_n) \cdot \rho_n}$$

де C_n – масова частка графіту в композиції, %(мас.);

ρ_L, ρ_n – питома густина латексу і наповнювача, г/см³, відповідно.

Загальну пористість ПКМ можна визначити за формулою:

$$P = \frac{V_{por}}{V_{KM}} = 1 - \frac{\rho_{KOM}}{\rho_{KM}}$$

де V_{por}, V_{KM} – об'єм, який займають пори і об'єм зразку, см³;

ρ_{KOM} – питома густина ПКМ, г/см³, визначена при вимірюванні маси і об'єму зразка.

2.4.5 Дослідження температурної залежності теплопровідності композиційних матеріалів

Визначення теплопровідності матеріалів базується на використанні рівняння Фур'є для теплопровідності, яке описує процес теплопередачі в матеріалах. Це рівняння виражає потік тепла через матеріал у залежності від його теплопровідності, температурного градієнта та площі, через яку проходить тепло. Теплова схема вимірювань теплопровідності за допомогою

динамічного λ -калориметра, методика проведення вимірювань та порядок розрахунку наведені в Додатку Е.

2.4.6 Дослідження механічних властивостей композиційних матеріалів

Дослідження механічних властивостей – діаграми «навантаження-розвантаження» проводили за допомогою автоматизованої установки, яка складається з ИМАШ-20-78, аналого-цифрового перетворювача (АЦП), персонального комп'ютера (ПК), з'єднувальних кабелів. Вимірювання проводили у вакуумі 10^{-5} Торр. Схема установки, її характеристики та принцип вимірювання наведені в Додатку Ж [260].

2.4.7 Абразивну стійкість

Абразивну стійкість зразків визначали у відповідності до [261] на крузі стирання типу Беме. Суть методу полягає у вимірюванні кількості матеріалу, що зношується з поверхні зразка під дією абразивних сил. Для цього зразок піддається обертальному тертю на спеціальному крузі стирання типу Беме, що дозволяє визначити ступінь зносостійкості матеріалу. Результати тесту виражаються у вигляді кількості стертої маси, що є показником абразивної стійкості зразка за формулою:

$$K = \Delta m / A$$

де: K – коефіцієнт стираності, г/см^2 ; Δm – маса матеріалу, що стерлася, г ; A – площа поверхні зразка, см^2 .

2.4.8 Вимірювання крайового кута змочування

Для характеристики поверхні твердих тіл широко застосовується явище змочування, яке зручно описувати величиною крайового кута змочування на межі поділу фаз. Серед різноманітних методів визначення цього кута найбільш відповідним є метод вибіркового змочування, розроблений П.А. Ребіндером.

У даній роботі використовували метод визначення крайового кута змочування за допомогою кутомірної головки інструментального мікроскопа БМІ з призмою, що заломлює [262, 263].

Вимірювання проводиться в світлі, що проходить (збільшення в 10 разів). Точність вимірювання таким чином складає $\pm 1^0$.

2.4.9 Визначення міцності покриття при ударі

Метод визначення міцності плівок при ударі базується на миттєвій деформації металевої пластинки з покриттям при вільному падінні вантажу на зразок.

Визначення міцності при ударі проводилось по методиці [264], для цього використовували прилад У-1А (Німеччина).

2.5 Статистична обробка результатів та оцінка їх достовірності

Статистичні методи при проведенні статистичної обробки передбачають проведення розрахунків наступних характеристик:

- математичне очікування $\bar{X}$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (2.1)$$

де X_i – значення i -того виміру даної величини;

n – число вимірів.

- дисперсія S^2 :

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1} \quad (2.2)$$

- стандартне відхилення S :

$$S = \sqrt{S^2} \quad (2.3)$$

- стандартне відхилення математичного очікування S_m :

$$S_m = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.4)$$

У зв'язку з невеликим числом вимірів для визначення довірчих інтервалів застосовували t-розподіл Стюдента; t-значення вибране, виходячи з довірчого рівня, що дорівнює 95 % і складає 2,306. Звідси довірчий інтервал математичного очікування складає $X \pm S_m \cdot 2,306$.

Апроксимацію отриманих експериментальних даних, які з достатньою достовірністю характеризують зміну технологічних та експлуатаційних властивостей покриттів і компаундів залежно від їх складу, здійснювали з використанням багатовимірного методу найменших квадратів [265]. В якості апроксимуючих функцій застосовували поліноми першого та другого ступеня. Конкретний вигляд залежності обирали по результатам кореляційного аналізу [266].

Багатокритеріальна оптимізація проводилась методом послідовних поступок [267] при допомозі розробленої комп'ютерної програми на мові BASIC (додаток К).

2.6 Технологія виготовлення композиційного матеріалу

2.6.1 Виготовлення високонаповнених композитів у формі таблеток

Процес виготовлення композиційного матеріалу базується на поєднанні водної полімерної дисперсії з мінеральним наповнювачем і включає кілька ключових стадій, що забезпечують оптимальні характеристики кінцевого продукту:

- механоактивація наповнювача та полімерної матриці в кульовому млині протягом 20 хвилин, що сприяє рівномірному розподілу мінеральної

фази у водній дисперсії полімеру. Це покращує зчеплення з плівкоутворювачем і забезпечує глибшу інтеграцію наповнювача в полімерну структуру, підвищуючи фізико-механічні властивості, зносостійкість, твердість і стабільність матеріалу.

- формування заготовок відповідно до об'ємних параметрів виробу з подальшим визріванням при кімнатній температурі (48 годин) для поступового видалення вологи та часткового желатинування системи.

- термообробка, що включає поступове підвищення температури та витримку при 80 °С протягом 1 години, що завершує процес желатинування та сприяє зміцненню структури матеріалу.

- компактування за допомогою гідравлічного пресу та прес-форми круглого перерізу (діаметр 16 мм, Рис. 2.12) при тиску 5-10 МПа, що забезпечує високу щільність та механічну стійкість отриманого композиту.

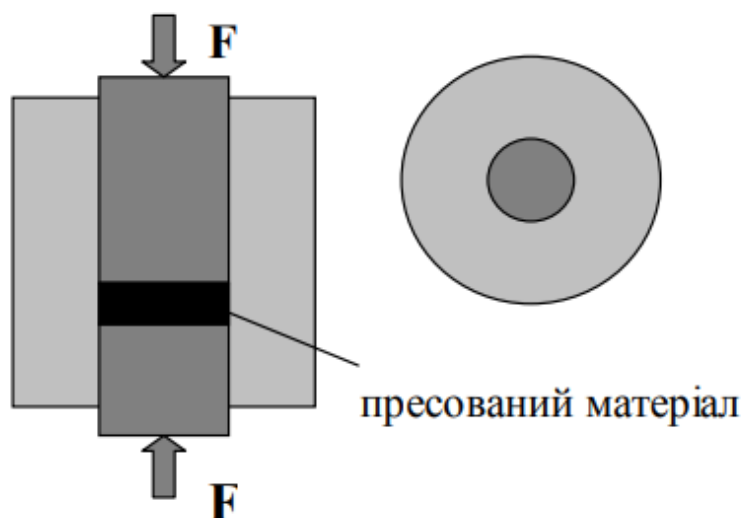


Рисунок 2.12 – Прес-форма для виготовлення зразків – таблеток

В отриманих зразках концентрація наповнювача варіювалась від 65 до 90 мас.%. При використанні даної технології отримували зразки з наступними властивостями (Табл. 2.9).

Таблиця 2.9 – Характеристики об'ємних зразків отриманих шляхом пресування

Система	Концентрація, мас. %	Середня густина, г/см ³	Загальна пористість, %
1	2	3	4
Policril 590+ Цеоліт	65	1,44	11,49
	75	1,51	20,61
	85	1,61	30,01
	90	1,67	34,03
UCAR Latex 2012+ Цеоліт	65	1,35	7,23
	75	1,46	19,76
	85	1,47	24,70
	90	1,51	28,79
Policril 590+ Перліт	65	1,36	5,42
	75	1,40	13,87
	85	1,50	24,43
	90	1,64	32,84
UCAR Latex 2012+ Перліт	65	1,37	7,67
	75	1,43	17,69
	85	1,61	30,99
	90	1,67	35,72
Policril 590+ Андезит	65	1,43	9,89
	75	1,71	29,78
	85	1,89	40,11
	90	1,94	43,54
UCAR Latex 2012+ Андезит	65	1,55	18,55
	75	1,63	35,78
	85	1,74	36,45
	90	1,93	44,23
Policril 590+ЧШ	65	1,62	15,97
	75	1,76	28,91
	85	2,12	45,49
	90	2,30	51,59
UCAR Latex 2012+ЧШ	65	1,52	10,46
	75	1,76	29,17
	85	1,95	40,84
	90	2,13	47,56
Policril 590+ Зола Б	65	1,44	18,04
	75	1,54	21,19
	85	1,56	21,74
	90	1,57	22,06

Продовження Табл. 2.9

1	2	3	4
UCAR Latex 2012+ Зола Б	65	1,28	13,74
	75	1,52	17,17
	85	1,59	18,21
	90	1,68	22,62
Policril 590+ Зола К	65	1,33	12,52
	75	1,35	15,79
	85	1,59	21,90
	90	1,68	23,19
UCAR Latex 2012+ Зола К	65	1,36	16,92
	75	1,53	27,57
	85	1,55	30,54
	90	1,56	32,01
Policril 590+Pa2	65	1,33	12,205
	75	1,35	15,62
	85	1,59	19,39
	90	1,69	22,77
UCAR Latex 2012+Pa2	65	1,42	22,74
	75	1,47	28,19
	85	1,54	35,78
	90	1,58	40,23

2.6.2 Технологія виготовлення композитів *in situ*

Багато дослідників повідомляють про роль наповнювачів у регулюванні властивостей одержаних композитів [268]. У методі *in situ* або мініемульсійній полімеризації краплі мономеру диспергуються у розчині з наночастинками наповнювача. Схематичне зображення методу виготовлення полімерних нанокомпозитів наведено на Рис. 2.13. Серед переваг цього методу – можливість контролювати морфологію частинок, забезпечення доброго зчеплення між фазами, а також досягнення високої прозорості матеріалу. Цей підхід дозволяє додавати значну кількість наповнювачів без утворення агломератів.

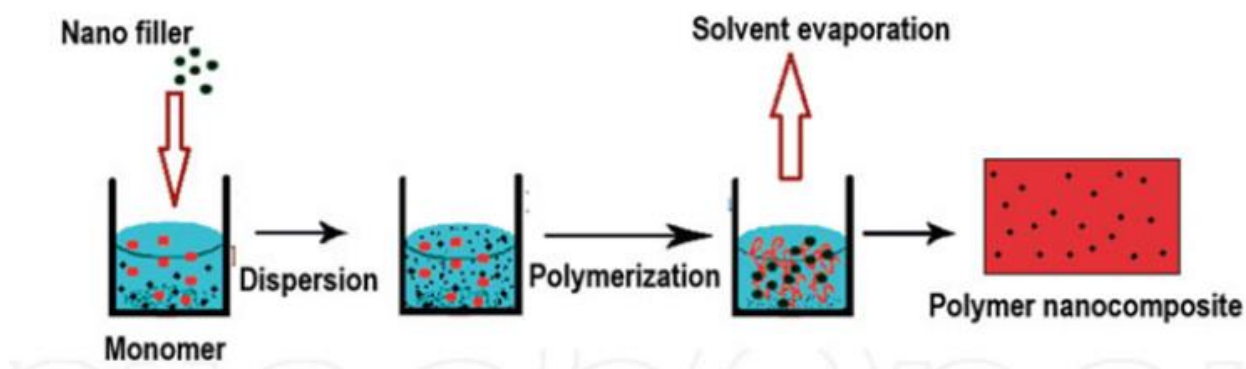


Рисунок 2.13 – Схема виготовлення ПКМ методом полімеризації *in situ* [269]

Повідомляється про дослідження епоксидних композитів із ценосферою, отриманих даним методом, що забезпечує кращу термічну та електричну стабільність зі зниженим питомим електричним опором. Кристалічність, спричинена кращою взаємодією між ценосферою та епоксидною смолою, а також зшитий стан сприяє підвищенню деяких ізоляційних властивостей [267]. Спостерігається зниження міцності на вигин і удару понад 50 мас.%, через проблеми несумісності [270, 271].

Тому було цікавим прослідкувати як впливає технологія виготовлення композитів на міцнісні властивості ПКМ. Дана технологія проведена в процесі синтезу гліфталевої смоли з використанням червоного шламу при концентрації 7-56 мас% [272]. Гліфталеву смолу на основі фталевого ангідриду та гліцерину синтезувалася двома способами:

- у першому випадку проводили синтез фталевого ангідриду з гліцерином без добавок.
- у другому до суміші додавали червоний шлам у концентрації 7-56 мас.%.

Реакцію проводили при постійній температурі 180 °C у реакторі, оснащеному механічною мішалкою та термометром, що дозволяло досягти оптимальної гомогенізації компонентів. Співвідношення гліцерину до

фталевого ангідриду становило 1:1,65. Червоний шлам попередньо подрібнювався за допомогою ультразвуку.

Для виготовлення композиційних матеріалів у формі покриттів використовували два підходи:

1. Механічне змішування – червоний шлам додавали до готової гліфталевої смоли з використанням валкової фарботертки.
2. Змішування в процесі синтезу – червоний шлам попередньо змішували з гліцирином, після чого додавали фталевий ангідрид і проводили синтез полімеру за описаною вище процедурою.

Синтез тривав 8 годин, з відбором аліквот на ЯМР-аналіз (Рис. 2.14, 2.15) через певні проміжки часу. Спектральний аналіз аліквоти, взятої на 8-й годині, збігався з попередніми, що свідчило про завершення реакції.

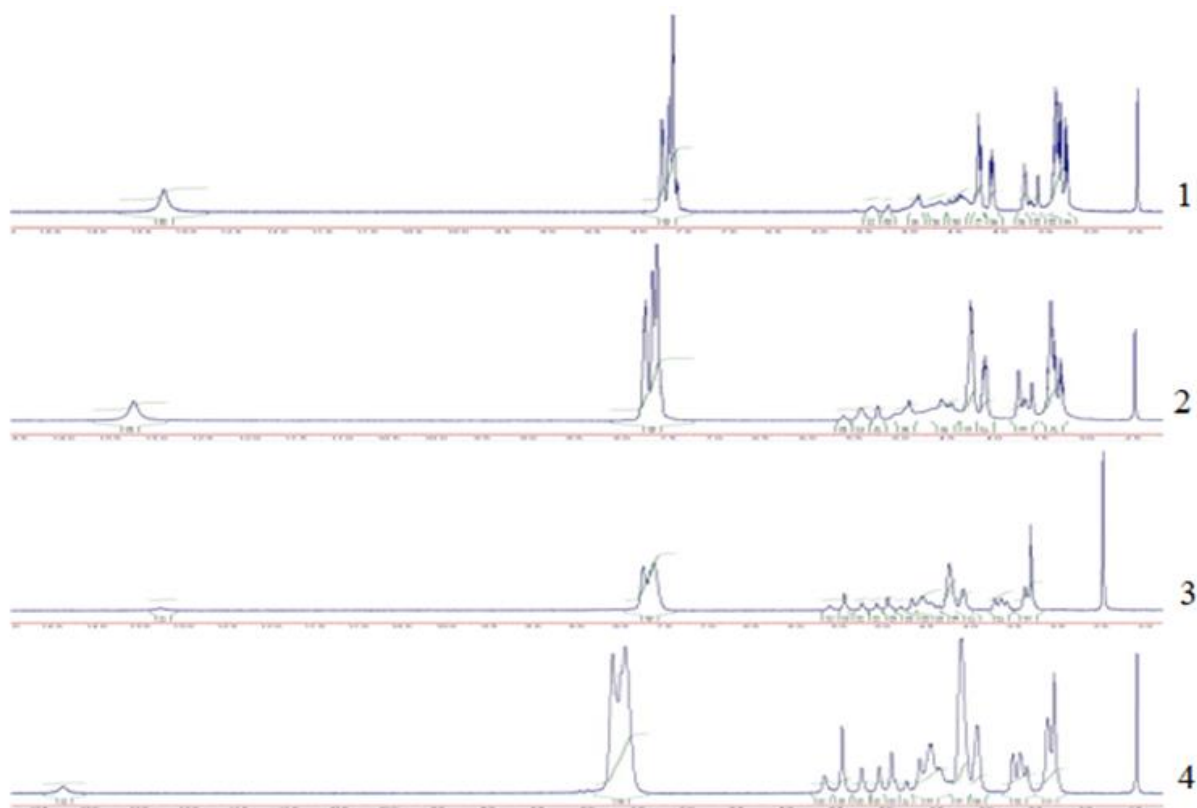


Рисунок 2.14 – ЯМР-спектр аліквот синтезу фталевого ангідриду з гліцирином через: 1 – 30 хв проходження синтезу, 2 – 180 хв, 3 – 305 хв, 4 – 480 хв. ^1H NMR spectrum (400 MHz, DMSO- d_6) of AAR: δ 12.75-14 (COOH), m 7.57(Ar-H), m 5-5.7 (CHOOC), m 4-5 (CH₂OOC, CHOH), m 3.4-3.8 (CH₂OH).

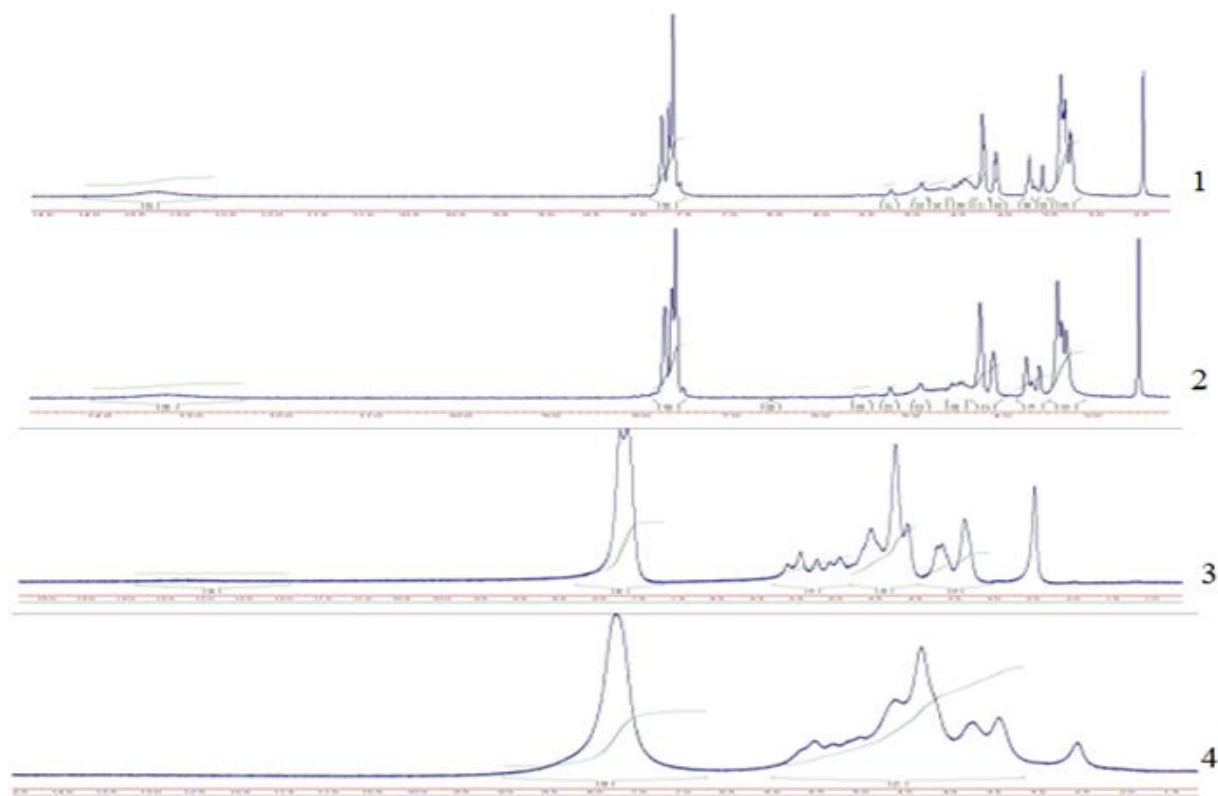


Рисунок 2.15 – ЯМР-спектр аліквот синтезу фталевого ангідриду, гліцерину з додаванням 7% червоного шламу, через: 1 – 30 хв проходження синтезу, 2 – 180 хв, 3 – 305 хв, 4 – 480 хв. ^1H NMR spectrum (400 MHz, DMSO- d_6) of AAR: δ 12.75-14 (COOH), m 7.57(Ar-H), m 5-5.7 (CHOOC), m 4-5 (CH_2OOC , CHOH), m 3.4-3.8 (CH_2OH).

Перша проба, взята через 30 хвилин після витримування реакційної суміші при 180 °C, за результатами ЯМР-спектроскопії, не виявила наявності вихідних фталевого ангідриду та гліцерину. Спектри показали наявність кислотних сигналів (^1H NMR спектр, 400 МГц, DMSO- d_6 : δ 12.75-14), що свідчить про проходження реакції ацилювання гліцерину фталевим ангідридом, а також про неповний перебіг реакції естерифікації [273, 274].

У випадку синтезу з додаванням червоного шламу інтегральна інтенсивність карбоксильних протонів була дещо нижчою, ніж у синтезі без його використання. Оскільки інтенсивність інших сигналів майже не змінилася, це може пояснюватися основними властивостями червоного шламу, який частково нейтралізує кислотні центри продуктів реакції. З часом

співвідношення інтегральної інтенсивності сигналу кислотних груп до решти протонів зменшувалося, що вказує на продовження реакції етерифікації між карбоксильними групами, утвореними в процесі реакції, та гідроксильними групами гліцеринових фрагментів.

Зразки композицій для дослідження формували шляхом нанесення пензлем на підготовлені підкладки (скляні, металеві або керамічні), після чого проводили їхнє затвердіння при кімнатній температурі протягом 24 годин. Для прискорення процесу застосовували термообробку при 60 °C протягом 1-2 годин.

Коалесценція частинок під час утворення плівки з полімерних дисперсій відбувається лише за температури, вищої за мінімальну температуру плівкоутворення (МТП). Нижче цієї температури полімер перебуває в склоподібному стані та не здатен формувати плівку. Зазвичай, МТП полімерних дисперсій знаходиться в діапазоні від -5 до 25 °C, проте для водних дисперсій, що використовуються в складі водно-дисперсійних фарб, МТП значно вища. Низька МТП вказує на еластичність полімеру, що спричиняє утворення покриттів із нижчими фізико-механічними властивостями. Дисперсії з температурою склування полімеру вище кімнатної умовно вважаються такими, що не коалесціюють. Для таких дисперсій необхідна зовнішня пластифікація або додавання коалесцентів (органічних розчинників із високою температурою випаровування), що допомагають знизити температуру плівкоутворення [275].

Висновки до розділу 2

1. Для розробки полімерних композитних матеріалів поліфункціонального призначення як полімерну матрицю обрано водні дисперсії стирол-акрилових, акрилових та стирол-бутадієнових полімерів, які забезпечують високу адгезію, еластичність, вологостійкість та екологічну безпечність.

2. З метою дослідження впливу типу та концентрації наповнювача на властивості високонаповнених ПКМ у якості дисперсної фази використано відходи природного (відсіви цеоліту, перліту, андезиту) та техногенного (золи виносу ТЕС, червоний шлам) походження, що забезпечують покращення механічних, теплофізичних та експлуатаційних характеристик матеріалів.

3. Вибрано методи дослідження властивостей наповнювачів, та наповнених ПКМ на основі загальновідомих методик лабораторних досліджень пігментів і наповнювачів, та наповнених лакофарбових матеріалів, а також за допомогою спеціально розроблених методів і методик.

4. Створено математичну модель на основі методів розпізнавання образів для встановлення взаємозв'язку між складом і властивостями композитів, що дозволило оптимізувати склади для всіх дослідних систем.

5. Запропонована технологія виготовлення композитів у формі об'ємних зразків (таблеток) так і в формі покриттів методом *in situ*.

Результати теоретичних та експериментальних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях: [223, 224, 226, 227, 228, 229, 230, 231]

РОЗДІЛ 3

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ НАПОВНЮВАЧ – ВОДНА ДИСПЕРСІЯ ПОЛІМЕРУ

Розробка нових видів композиційних матеріалів на основі системи водна дисперсія полімерів – наповнювач передбачає ефективне використання цінних в технічному відношенні властивостей кожного з інгредієнтів згаданої системи. Забезпечення такого використання можливе на базі раціонального поєднання відходів техногенного та вулканічного походження з водними дисперсіями полімерів різної хімічної будови. В свою чергу вибір методу поєднання потребує спеціальної інформації по фізико-хімічним властивостям інгредієнтів і зокрема наповнювачам. Відомо [276], що основні процеси взаємодії при отриманні композиційних матеріалів різноманітного призначення в першу чергу пов'язані з участю функціональних груп поверхні їх компонентів. Важливу роль при цьому відіграють хімічний склад та структура останніх, а також форма частинок наповнювача та енергетичний стан їх поверхні. Підбір цих умов є складним завданням, оскільки міцність матеріалу залежить від різниці між поверхневими енергіями матриці та наповнювача, а також від їхніх механічних властивостей. Перша призводить до агрегації твердих частинок, а друга – до напружень у міжфазних шарах, що може погіршувати фізико-механічні та експлуатаційні характеристики композиту. Вважається, що для досягнення високої міцності необхідне ефективне передавання напружень у всій масі композиту і на межі розподілу фаз наповнювач – матриця [277].

Стосовно наповнювачів у вигляді відходів вулканічного та техногенного походження така інформація дуже обмежена. Тому для вибору ефективних методів поєднання вказаних матеріалів з водними дисперсіями полімерів необхідно в першу чергу визначитись зі структурними особливостями та фізико-хімічними властивостями поверхні різних видів дослідних наповнювачів.

3.1 Структура та фізико-хімічні властивості відходів вулканічного походження

З метою встановлення придатності для використання як наповнювачів у полімерних композитах відходів видобутку матеріалів вулканічного походження, зокрема, перліту, цеоліту та андезиту був проведений аналіз їх фізико-хімічних властивостей.

Розгорнутий ІЧ-спектральний аналіз досліджуваних природних матеріалів виявив у їхньому складі наявність простих сполук, функціональних груп і хімічних зв'язків (Рис. 3.1-3.3).

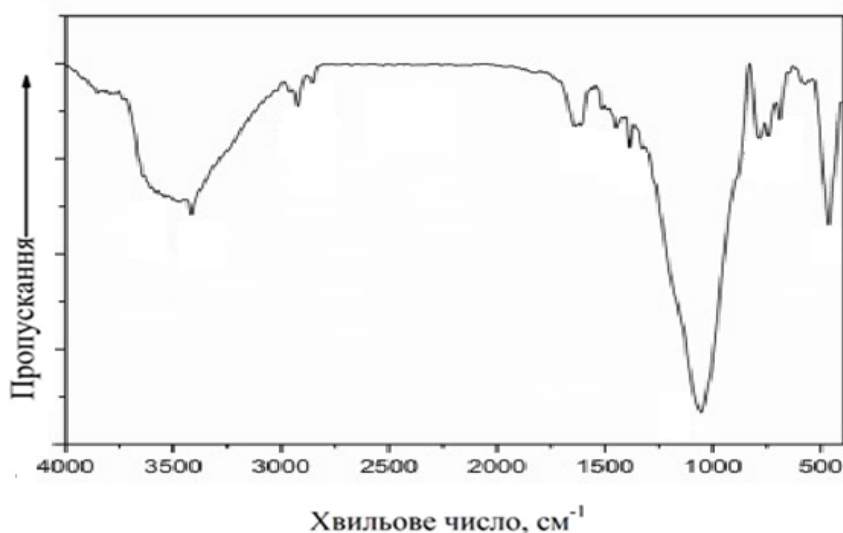


Рисунок
3.1 – ІЧ-
спектр
частинок
перліту

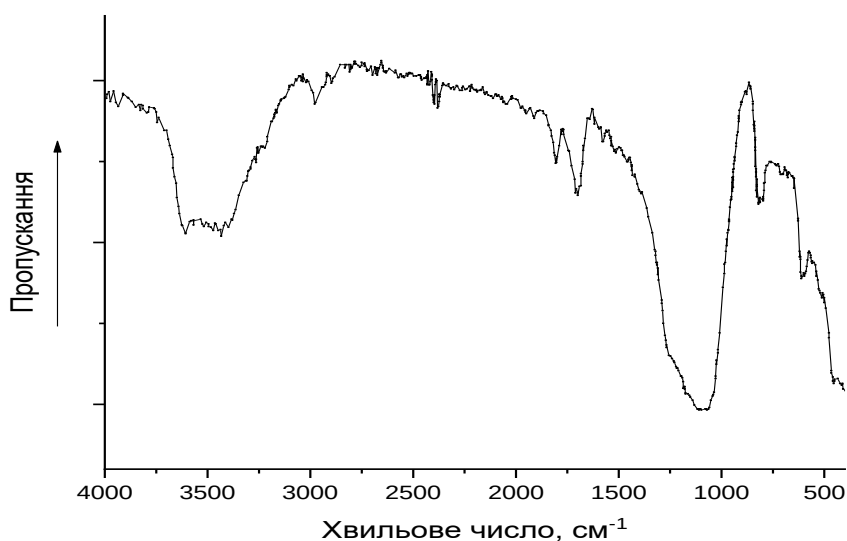


Рисунок
3.2 – ІЧ-
спектр
частинок
цеоліту

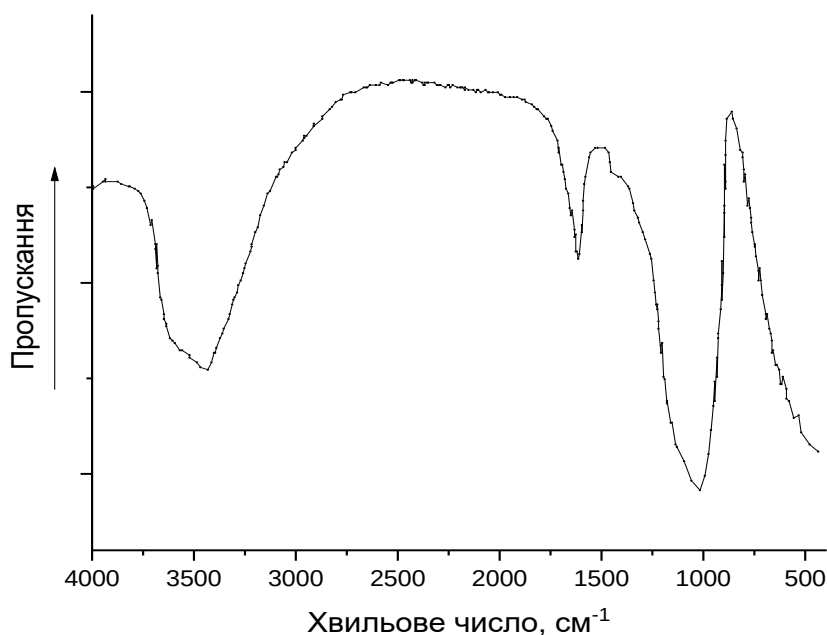


Рисунок
3.3 – ІЧ
спектр
частинок
андезиту

Серед виявлених коливань слід особливо зазначити структуроутворюючі зв'язки Si-O-Al ($710\text{--}780\text{ cm}^{-1}$) у перліті, тоді як для цеоліту максимум спостерігається при 773 cm^{-1} . Також зафіксовано характерні смуги поглинання, що відповідають деформаційним коливанням зв'язків Si-O⁻ ($440\text{--}436\text{ cm}^{-1}$) та O-Al-O ($507\text{--}593\text{ cm}^{-1}$).

Аналіз положення піків, що відображають асиметричні деформаційні коливання Si-O-Si, показав їхній відносно вузький інтервал – $1000\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ для перліту, у цеоліту ці коливання спостерігаються в ширшому діапазоні $980\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, а для андезиту – у межах $913\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ [278].

Смуга з максимумом при 3585 cm^{-1} вказує на валентні коливання ОН-групи води, а смуга при 3416 cm^{-1} , ймовірно, пов'язана з адсорбованою водою. Деформаційні коливання О-Н, спричинені наявністю молекул адсорбованої води, зареєстровані в діапазоні $1620\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$.

Коливання зв'язків С-Н виявлено в інтервалі $2852\text{--}2923\text{ cm}^{-1}$, за винятком андезиту [279].

Для комплексного фізико-хімічного аналізу в доповнення до ІЧ-спектроскопії був проведений дериватографічний аналіз (Рис. 3.4) [280].

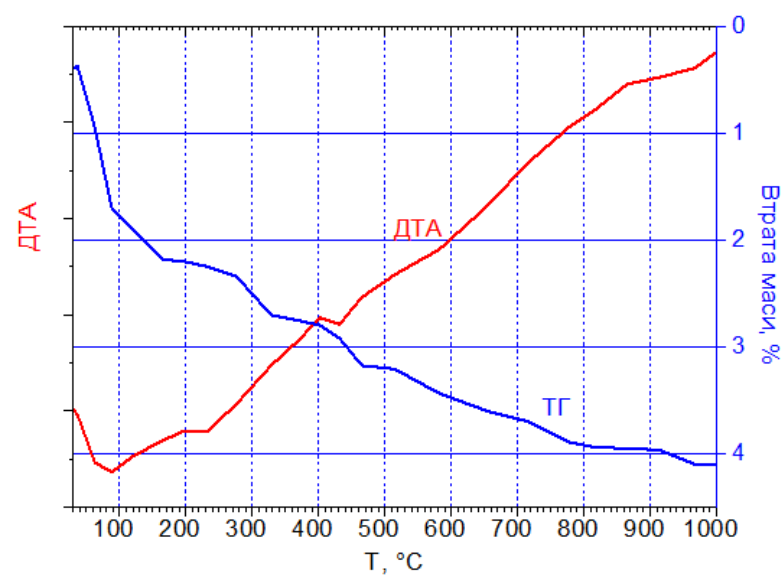
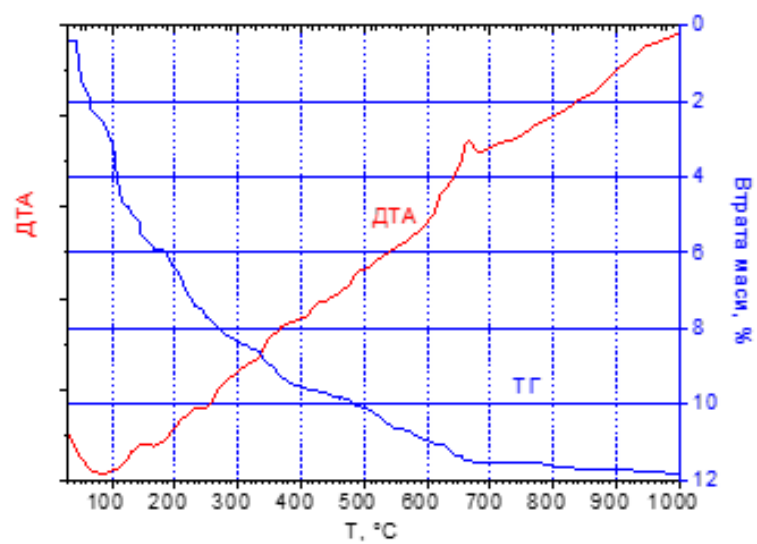
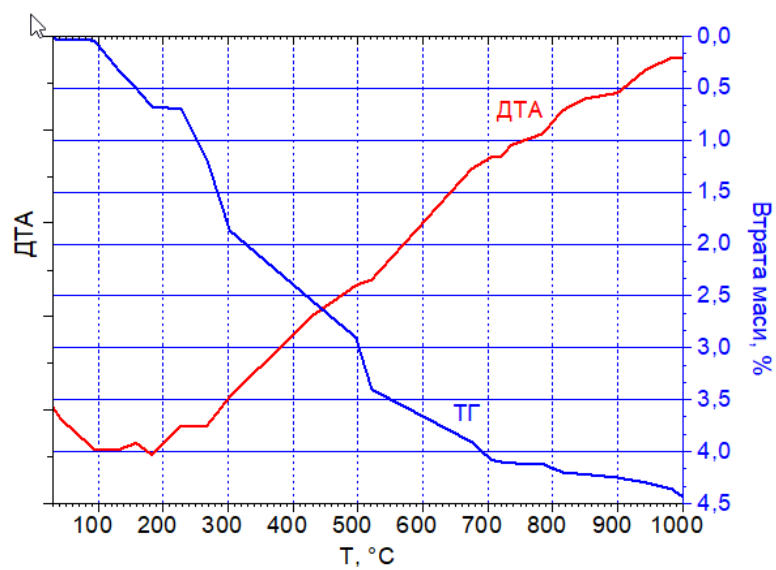


Рисунок 3.4 – ДТА-ТГ аналіз відсівів природного: а – перліту, б – цеоліту, в – андезиту

Аналіз термогравіметричних (ТГ) і диференційно-термічних (ДТА) графіків для зразків природного перліту, цеоліту та андезиту дає змогу детально оцінити їхню термічну стабільність та поведінку при нагріванні. Кожен графік розглянуто з акцентом на втрату маси, температурні інтервали змін, ендо- та екзотермічні ефекти.

Перліт (Рис. 3.4, а) демонструє загальну втрату маси на рівні 4,4% у діапазоні температур 200-650 °С. Ця втрата маси обумовлена виходом адсорбованої води, а також води, яка хімічно зв'язана в структурі матеріалу. При цьому Основний ендотермічний пік спостерігається в діапазоні близько 400-600°C, що відповідає дегідратації матеріалу. Інтенсивність цього піка може свідчити про насиченість перліту молекулами H_2O , що є типовим для природного перліту, який зазвичай містить 1,5-5 % зв'язаної води [281]. Значних екзотермічних піків не спостерігається, що вказує на відсутність органічних домішок або матеріалів, які могли б окислюватися в процесі нагрівання.

Що стосується цеоліту (Рис. 3.4, б), то він демонструє значну втрату маси, яка складає 12,0 % і відбувається в температурному діапазоні 150-650 °С. Така значна втрата маси свідчить про високу гігроскопічність цеоліту, який містить велику кількість адсорбованої води.

На ДТА-графіку видно кілька ендотермічних піків. Основний пік спостерігається приблизно при 300-500 °С, що відповідає інтенсивному виділенню адсорбованої води. Додаткові піки при нижчих температурах можуть бути пов'язані з виходом слабше зв'язаної поверхневої води. Подібно до перліту, значних екзотермічних ефектів на графіку цеоліту не спостерігається, що також свідчить про відсутність органічних речовин або матеріалів, здатних до окислення при нагріванні.

Для андезиту втрата маси є помірною і складає 4,2% у температурному діапазоні 200-650 °С. Це вказує на меншу гігроскопічність матеріалу порівняно з цеолітом, але наявність невеликої кількості зв'язаної води все ж фіксується.

Основний ендотермічний пік спостерігається приблизно при 500 °С, що вказує на виділення зв'язаної води. Це узгоджується з загальною стабільністю андезиту та його нижчою здатністю до утримання адсорбованої води порівняно з цеолітом і перлітом.

Як і у випадку з перлітом та цеолітом, екзотермічні ефекти на графіку андезиту відсутні, що підтверджує мінімальну присутність органічних домішок або речовин, які можуть згорати.

Проводячи порівняльний аналіз, слід відмітити що: цеоліт демонструє найбільшу втрату маси, що обумовлено високою гігроскопічністю і здатністю утримувати значну кількість води. Перліт і андезит мають нижчу гігроскопічність, що проявляється меншою втратою маси при нагріванні.

Усі три матеріали демонструють основні ендотермічні ефекти у діапазоні 200-650 °С, що свідчить про схожість у виділенні зв'язаної води. Проте інтенсивність цих піків різниться, причому найбільш виражені піки спостерігаються у цеоліту, а найменш виражені – у андезиту.

Щодо термічної стабільності, то серед трьох матеріалів, андезит показує найвищу, оскільки втрачає менше маси та має менш виражені ендотермічні ефекти, що свідчить про його більш стабільну структуру. Цеоліт, навпаки, є найбільш гігроскопічним і найменш стабільним при нагріванні.

І якщо розмістити розглянуті матеріали в порядку спадання їх термічної стабільності, то отримаємо наступний ряд: андезит > перліт > цеоліт.

Природні матеріали вулканічного походження демонструють особливі хіміко-мінералогічні властивості, включаючи специфічні структурні зв'язки, наявність гідроксильних груп, адсорбовану воду та С-Н групи, що певною мірою впливають на їхній склад і енергетичний стан поверхні.

Зважаючи на потенційне використання цих відсівів як наповнювачів у полімерних композитах, у дослідженні було застосовано метод оцінки енергетичного стану поверхні частинок за змочуваністю при натіканні [282]. Цей метод дозволяє визначити ступінь змочування частинок наповнювача

полярною та неполярною рідинами (відповідно вода і бензол), коефіцієнти фільтрації, ліофільності та питому ефективну поверхню.

Згідно з отриманими експериментальними даними (Табл. 3.1), можна зробити висновок, що змочуваність та енергетичний стан досліджуваних матеріалів різняться, залежно від їхньої здатності взаємодіяти з полярними і неполярними середовищами.

Частинки досліджуваних матеріалів мають вищу змочуваність неполярною рідиною. За коефіцієнтами змочування матеріали розташовуються в ряду: андезит (1,02) > перліт (0,87) > цеоліт (0,52). Ця послідовність зберігається і для поверхневої енергії, але є зворотною для кута змочування та коефіцієнта ліофільності [283].

Таблиця 3.1 – Енергетичний стан поверхні відсівів вулканічного походження

Матеріал	Коефіцієнт змочування при натіканні		Коефіцієнт ліофільності	Кут змочування, град	Поверхнева енергія, Дж/м ²
	вода	бензол			
Перліт	0,17	0,87	0,189	70	50,12
Цеоліт	0,16	0,52	0,318	77	33,07
Андезит	0,19	1,02	0,184	67	53,14

Найменший кут змочування спостерігається у андезиту (67 °), що підтверджує його високу змочуваність. Перліт має кут 70 °, а цеоліт – 77 °, що вказує на дещо гіршу змочуваність цеоліту. Найвища поверхнева енергія у андезиту (53,14 Дж/м²), за ним слідує перліт (50,12 Дж/м²), а цеоліт має найнижчу поверхневу енергію (33,07 Дж/м²).

Ефективна питома поверхня, загальний об'єм пор та середній діаметр пор визначалися для оцінки адсорбційної здатності матеріалів (Табл. 3.2). Ці параметри є важливими при виборі наповнювача для композиту, оскільки впливають на взаємодію матеріалу з полімерною матрицею [284].

Таблиця 3.2 – Ефективна питома поверхня і коефіцієнт фільтрації відсівів вулканічного походження

Матеріал	Площа поверхні, м²/г				Загальний об'єм пор, см³/г	Середній діаметр пор, нм
	БЕТ	ПСХ	За Дерягіним			
			вода	бензол		
Перліт	2,20	2,764	7,22	11,36	0,001	2,65
Цеоліт	11,68	10,91	4,84	9,32	0,007	2,33
Андезит	11,91	10,10	4,87	9,98	0,007	2,34

Площа поверхні визначена методом БЕТ показала, що найбільшу має андезит (11,91 м²/г), що перевищує показник для цеоліту (11,68 м²/г), а перліт має значно меншу площу поверхні – 2,20 м²/г. Високі значення площі питомої поверхні андезиту та цеоліту сприяють кращій адгезії до полімерної матриці.

Загальний об'єм пор та середній діаметр пор у цеоліту та андезиту майже однакові, так, загальний об'єм пор, для обох матеріалів, становить 0,007 см³/г, що перевищує показник для перліту (0,001 см³/г). Середній діаметр пор у перліту (2,65 нм) дещо більший, ніж у цеоліту та андезиту, де він становить 2,33 нм та 2,34 нм відповідно.

Гранулометричний склад і морфологічні характеристики частинок досліджуваних матеріалів відіграють значну роль у визначенні їх здатності до рівномірного розподілу в полімерній матриці і, відповідно, значно впливають на технологічні та експлуатаційні властивості композитів. Були проведені гранулометричний та електронно-мікроскопічний аналізи відсівів матеріалів вулканічного походження. Як свідчать результати досліджень (Рис. 3.5) отримана крива розподілу частинок за розміром має бімодальне представлення.

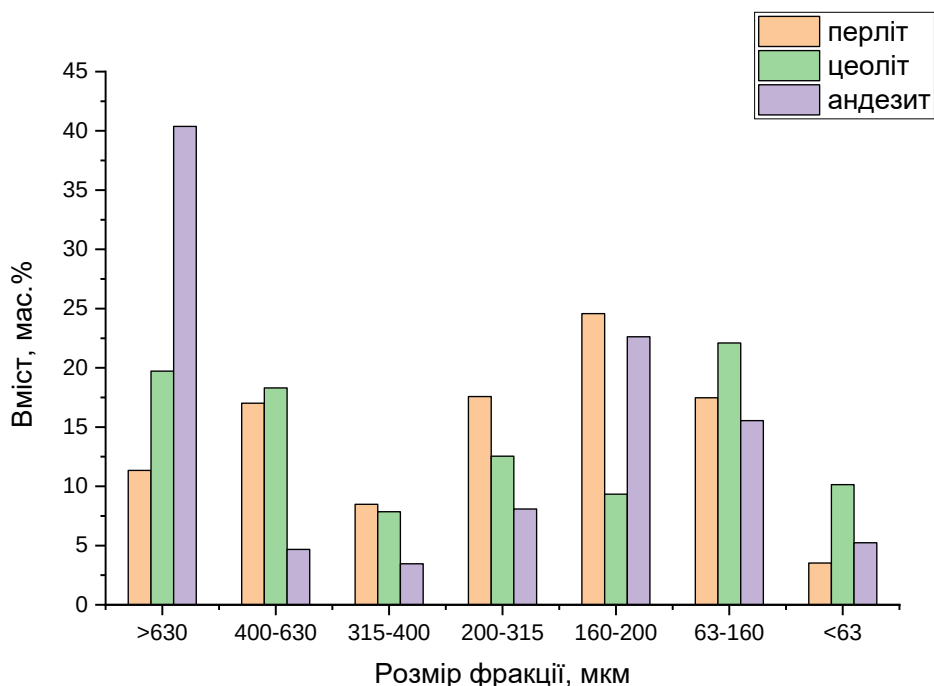


Рисунок 3.5 – Гранулометричний склад досліджуваних зразків

Так, наприклад, основна фракція перліту складається з частинок розміром 160-200 мкм (24,7 %), також наявна значна кількість частинок у фракціях < 63 мкм і > 630 мкм.

Цеоліт має основний вміст частинок у фракції 63-160 мкм (22,1 %), тоді як у андезиту більшість частинок зосереджена у фракції > 630 мкм, що становить понад 40 %. Такий розподіл розмірів частинок може впливати на здатність до обробки та механічні властивості композитів.

За даними електронної мікроскопії (Рис. 3.6) частинки відсівів перліту характеризуються неправильною скольчатою формою, а їх розміри корелюються з наведеними даними гранулометрії. При цьому спостерігається певна кількість частинок, близьких до нанорозмірів [285].

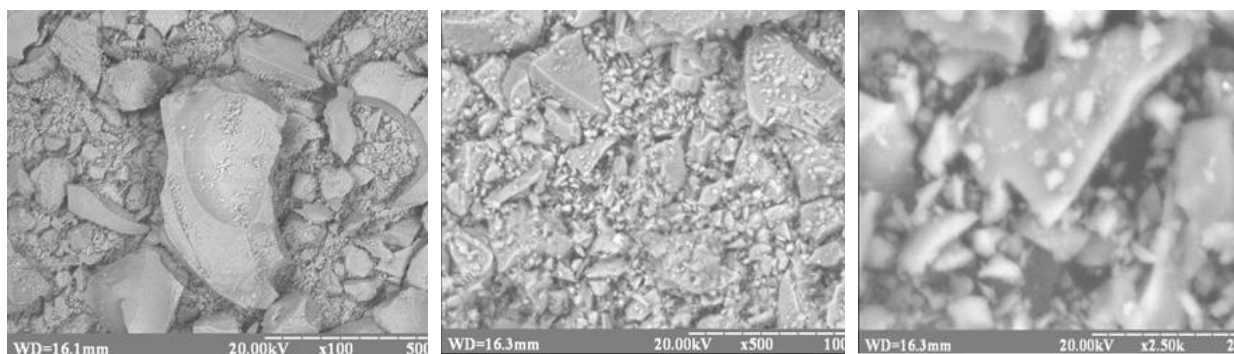


Рисунок 3.6 – Електронна мікроскопія зразку відсівів природного перліту

Те ж стосується і андезиту (Рис. 3.7)

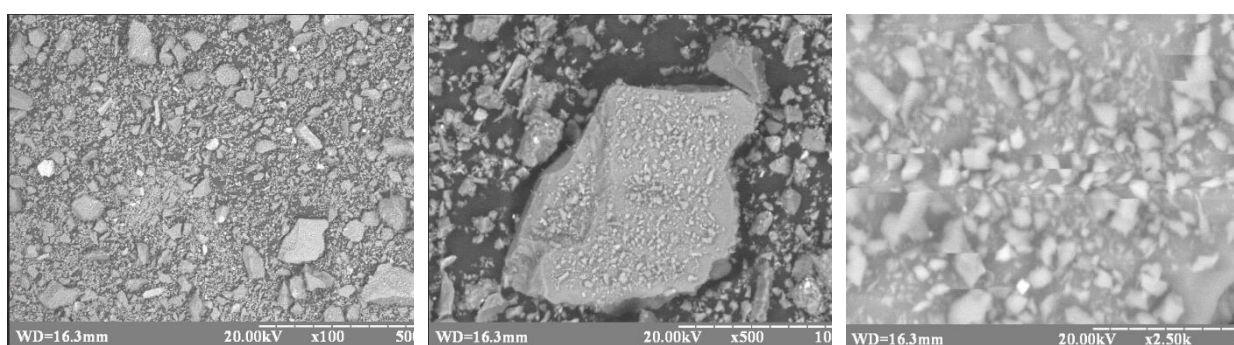


Рисунок 3.7 – Електронна мікроскопія зразку відсівів природного андезиту

Частинки відсівів природного цеоліту характеризуються більш сферичною формою часток (Рис. 3.8)

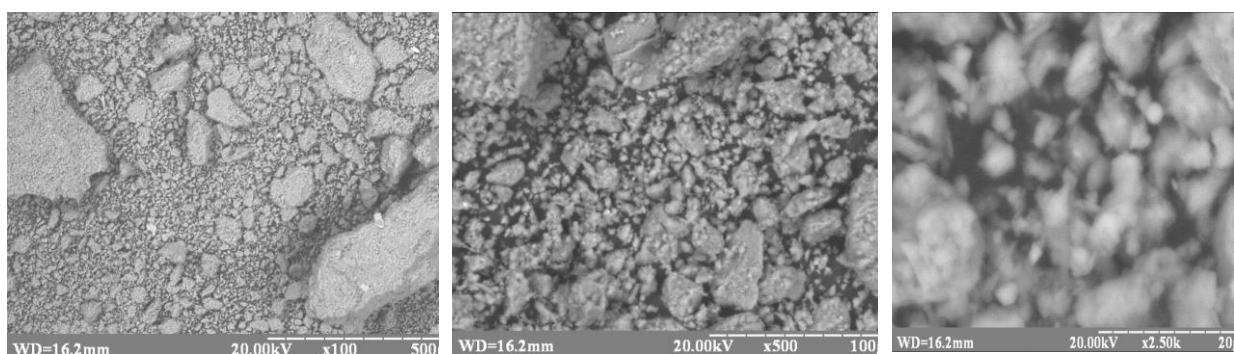


Рисунок 3.8 – Електронна мікроскопія зразку відсівів природного цеоліту

Одже скольчаста форма частинок перліту і андезиту, сприятиме підвищенню їх адгезійної взаємодії з матрицею, тоді як частинки цеоліту з більш округлою формою, можуть забезпечувати рівномірний їх розподіл у композиті.

3.2 Структура та фізико-хімічні властивості відходів техногенного походження

3.2.1 Золи

Аналіз хімічного та мінералогічного складу (див. Розділ 2) використаних в роботі зол виносу Бурштинської (Зола Б) та Курахівської (Зола К) ТЕС, дає підставу вважати, що їхні властивості схожі між собою, однак певні відмінності присутні й зумовлені мінералогічним складом. Для забезпечення повноти характеристики даних матеріалів, у дослідженні розглянуті такі параметри: хімічний та гранулометричний склад, енергетичний стан поверхні, питома поверхня та мікроструктура частинок золи.

Інфрачервоний аналіз був проведений для виявлення основних функціональних груп, присутніх у зольних мікросферах, що дозволяє оцінити їхній потенціал як наповнювачів для полімерних композитів. Спектри ІЧ-поглинання для проб золи Бурштинської (Зола Б) та Курахівської (Зола К) ТЕС наведені на Рис. 3.9.

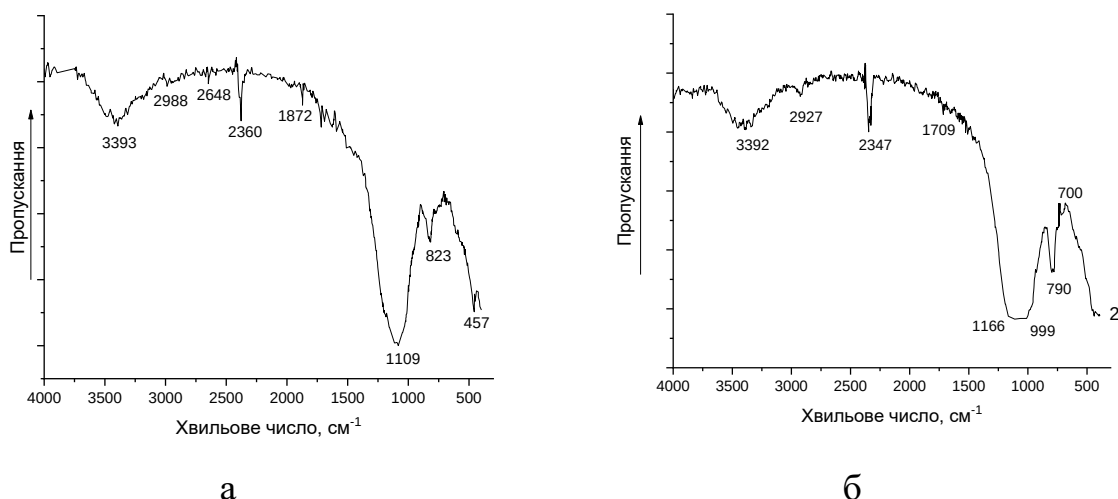


Рисунок 3.9 – ІЧ-спектри проб золи Бурштинської (Зола Б) та Курахівської (Зола К) ТЕС

Очевидно, що суттєвих відмінностей між спектрами досліджуваних зразків немає. Серед основних особливостей ІЧ-спектрів слід відмітити широку смугу поглинання води у діапазоні $3400\text{--}3300\text{ см}^{-1}$. Це свідчить про наявність залишкової вологи в зольних частинках, яка може бути пов'язана з їхньою гігроскопічністю та пористістю.

Також відмічено смуги поглинання в діапазоні $2923\text{--}2990\text{ см}^{-1}$, які відповідають коливанням зв'язків С-Н. Такі смуги можуть бути пов'язані з вуглецевими домішками або органічними залишками, що виникають внаслідок неповного згоряння вугілля.

У діапазоні $2360\text{--}2325\text{ см}^{-1}$ спостерігаються смуги поглинання, що належать до коливань карбон(IV) оксиду (CO_2), імовірно, адсорбованого з атмосфери. Наявність CO_2 може впливати на властивості поверхні мікросфер і їхню взаємодію з полімерними компонентами [286].

Широка смуга поглинання в діапазоні $1000\text{--}1170\text{ см}^{-1}$ відповідає валентним коливанням зв'язків Si-O-Si у кварцових кристалах, що є основною структурною особливістю зольних мікросфер [287]. В цій смузі також простежується індивідуальні сигнали від зв'язків Si-O-Al та Al-O-Al, що вказує на наявність алюмосилікатів у структурі золи [288, 289].

У нижчому діапазоні, $420\text{--}457\text{ см}^{-1}$, спостерігаються коливання тетраедрів SiO_2 в структурі мікрокристалітів і скловидної матриці. Це свідчить про наявність кристалічних модифікацій SiO_2 , таких як коесит, кварц, кристобаліт і тридиміт, що можуть впливати на міцнісні та термічні властивості композиту [288, 289].

Смуги при 1709 см^{-1} і 1872 см^{-1} вказують на коливання атомів вуглецю в гексагональних структурах графенових мостиків [290].

Також зареєстровані смуги при 823 см^{-1} і 790 см^{-1} , характерні для решітки $\alpha\text{-FeOOH}$, що відповідають вібраційним коливанням зв'язків Fe-O у структурі гетиту. Це свідчить про те, що основна маса силікатів у структурі зольних мікросфер представлена кільцевими силікатами відповідної конфігурації [291].

Таким чином, ІЧ-спектри зольних мікросфер показують наявність основних функціональних груп, притаманних кварцу та алюмосилікатам, а також незначних домішок, що можуть впливати на поверхневу активність золи та її здатність до взаємодії з полімерною матрицею.

Диференційно-термічний аналіз (ДТА) та термогравіметричний аналіз (ТГ) були виконані для визначення термічної стабільності та характеристик втрати маси зольних мікросфер при нагріванні. Результати досліджень ДТА-ТГ для Бурштинської та Курахівської зол представлені на Рис. 3.10, 3.11.

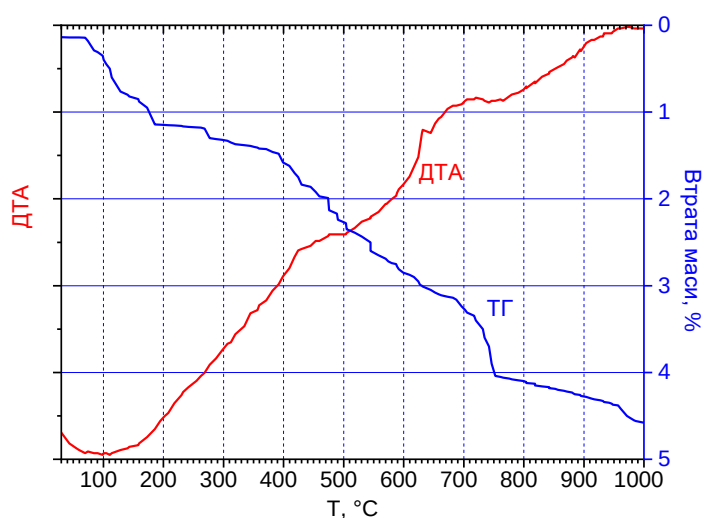


Рисунок 3.10 – ДТА-ТГ аналіз золи виносу Бурштинської ТЕС

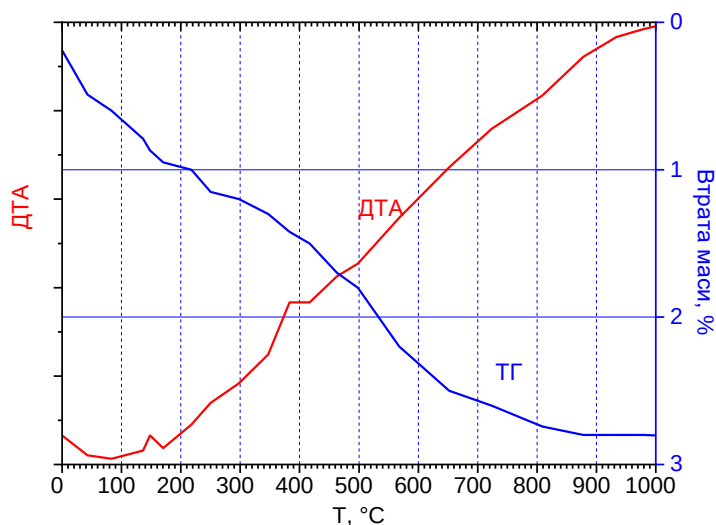


Рисунок 3.11 – ДТА-ТГ аналіз золи виносу Курахівської ТЕС

Аналіз ДТА-ТГ показав, що для Бурштинської золи загальна втрата маси становить близько 4,6%, тоді як для Курахівської – 2,85%. Це може вказувати на різну кількість органічних залишків або адсорбованої вологи. Зольні мікросфери Бурштинської ТЕС, імовірно, містять більше органічних домішок, що може вплинути на термічну стійкість матеріалу.

На кривих ДТА спостерігаються ендотермічні піки, що відповідають випаровуванню адсорбованої вологи та розкладанню органічних компонентів. Такі піки з'являються в інтервалі температур від 100 до 400 °С. Для золи Курахівської ТЕС ці піки менш виражені, що може свідчити про вищу термічну стабільність цього матеріалу.

Екзотермічні піки можуть бути пов'язані з окисненням вуглецевих залишків або кристалізацією аморфних фаз. У зразках золи Бурштинської ТЕС ці процеси активніші, що підтверджує її більш складний склад з наявністю органічних домішок.

Від 800 °С і вище спостерігається стабільна поведінка обох зразків, що свідчить про термічну стійкість алюмосилікатної матриці. Втрата маси на цьому етапі практично не відбувається, що підтверджує наявність стабільних кристалічних силікатів.

Отже, результати ДТА-ТГ аналізу показують, що Бурштинська зола є менш термічно стабільною порівняно з Курахівською через наявність більшої кількості органічних залишків та вологи. Ця інформація може бути корисною при виборі золи виносу як наповнювача для полімерних композитів, що експлуатуватимуться при високих температурах [292].

Важливим фактором, що впливає на властивості зольних мікросфер як наповнювачів, є розмір частинок і їх гранулометричний склад (Рис. 3.12).

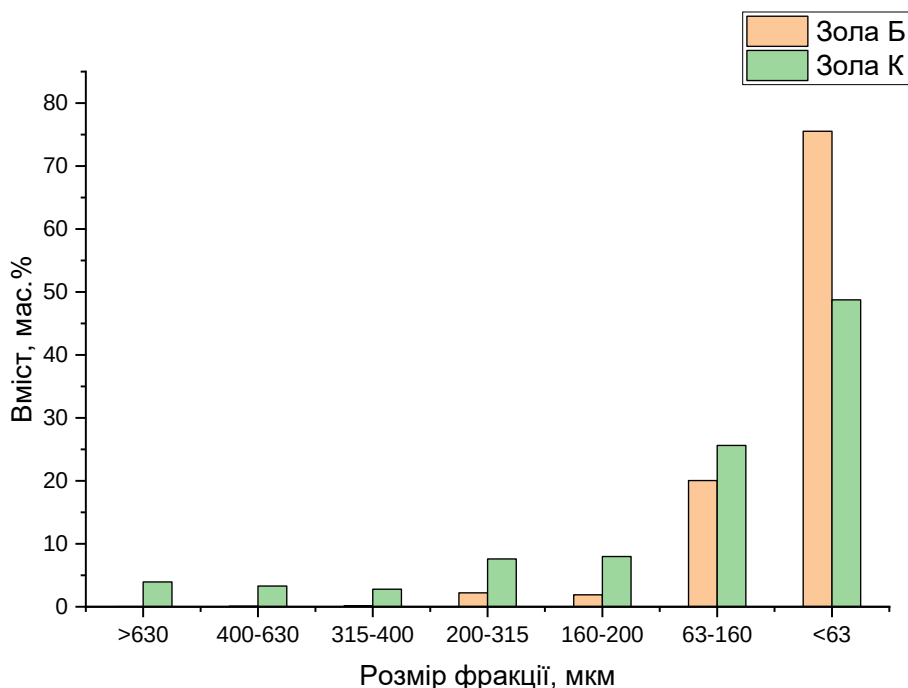


Рисунок 3.12 – Розподіл частинок за фракціями проб золи Бурштинської (Зола Б) та Курахівської (Зола К) ТЕС

Бурштинська зола має високу частку частинок розміром менше 63 мкм – 75,5 мас.%, у той час як для Курахівської золи ця частка становить 48,7 мас.%. Вміст фракції зольних мікросфер 63-160 мкм знижується і складає 20 мас.% для Бурштинської та 25,6 мас.% Курахівської зол [229].

Вміст фракцій більших за 160 мкм для Бурштинської золи не перевищує 2 мас.%. В той час як для Курахівської досягає 8 мас.%, з яких вміст найкрупнішої фракція >630 мкм сягає майже 4 мас.%.

Такий розподіл частинок у Бурштинській золі свідчить про її вищу дисперсність, що є важливим фактором для забезпечення ефективного поєднання з полімерною матрицею.

На Рис. 3.13 представлена мікроструктура зольних мікросфер обох зразків зол виносу Бурштинської та Курахівської ТЕС. Зображення демонструють, що частинки золи мають сферичну форму з гладкою поверхнею, яка є типовою для скляних кульок, що утворюються під час спалювання вугілля. Важливим є той факт, що розмір склосфер для

Бурштинської золи в середньому менший, що узгоджується з її гранулометричним складом. Ці сферичні частинки зі скловидною структурою можуть забезпечити кращу розподільність у полімерній матриці, завдяки своїй формі та гладкій поверхні, що сприяє рівномірному розподілу наповнювача в композиті та поліпшенню фізико-механічних властивостей кінцевого матеріалу.

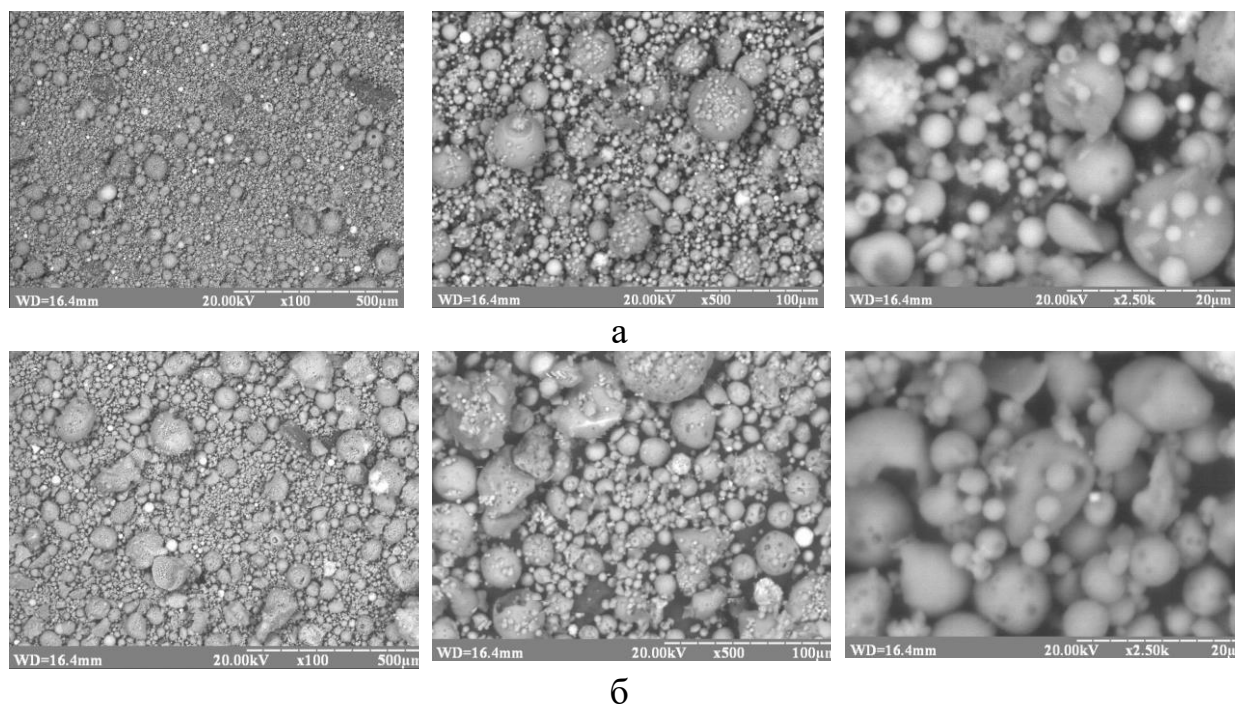


Рисунок 3.13 – Мікроструктура зольних мікросфер: а – Бурштинської;
б – Курахівської ТЭС

З метою встановлення доцільності застосування золи виносу ТЭС як наповнювача для ПКМ, визначали їх енергетичні властивості поверхні, зокрема змочуваність полярною (вода) та неполярною (бензол) рідинами (Табл. 3.3).

Енергетичні властивості поверхні частинок наповнювача були досліджені через аналіз кутів змочування відповідно до рівняння Дюпре-Юнга [293].

Таблиця 3.3 – Енергетичний стан поверхні проб золи виносу ТЕС

Матеріал	Коефіцієнт змочування при натіканні		Коефіцієнт ліофільності	Кут змочування, град	Поверхнева енергія, Дж/м ²
	вода	бензол			
Зола К	0,24	0,69	0,64	79	39,58
Зола Б	0,13	0,53	0,19	69	51,67

Виявлено, що зольні мікросфери значно краще змочуються неполярними рідинами (наприклад, бензолом), ніж полярними, такими як вода, хоча загалом їх змочуваність є низькою. Кути змочування в точці контакту трьох фаз, розраховані за методикою [294] становлять 69° для Бурштинської золи та 79° для Курахівської. Зольні мікросфери Курахівської ТЕС мають кращу змочуваність як водою (0,24), так і бензолом (0,69), тоді як для Бурштинської золи ці показники становлять 0,13 і 0,53 відповідно. Коефіцієнт ліофільності, що вказує на схильність матеріалу взаємодіяти з неполярними середовищами, є вищим у Курахівській золи – 0,64, тоді як у Бурштинської золи він становить лише 0,19.

Крім змочуваності, важливим параметром для характеристики порошкоподібних матеріалів є питома поверхня, яка впливає на їхню взаємодію з полімерною матрицею та залежить від поверхні контакту і розподілу частинок у середовищі. Зольні мікросфери демонструють відносно низьку питому поверхню (Табл. 3.4), що впливає на їх здатність до адсорбції в композитах [295].

Таблиця 3.4 – Ефективна питома поверхня і коефіцієнт фільтрації золи виносу ТЕС

Матеріал	Площа поверхні, м²/г				Загальний об'єм пор, см³/г	Середній діаметр пор, нм
	БЕТ	ПСХ	За Дерягінім			
			вода	бензол		
Зола К	0,68	2,58	3,58	4,69	0,001	2,934
Зола Б	3,45	10,07	5,99	11,10	0,002	2,459

Це обумовлено особливостями гранулометричного та мінерально-фазового складу. Питома поверхня, виміряна різними методами, є вищою для Бурштинської золи порівняно з золою Курахівської ТЕС. Зокрема, за методом БЕТ цей показник становить $3,45 \text{ м}^2/\text{г}$ проти $0,68 \text{ м}^2/\text{г}$; за методом ПСХ – $10,07 \text{ м}^2/\text{г}$ проти $2,58 \text{ м}^2/\text{г}$; при змочуванні водою – $5,99 \text{ м}^2/\text{г}$ проти $3,58 \text{ м}^2/\text{г}$; а при змочуванні бензолом – $11,10 \text{ м}^2/\text{г}$ проти $4,69 \text{ м}^2/\text{г}$.

3.2.2 Червоний шлам і шамот Ра 2

Виходячи з літературних джерел [296] мінеральний склад червоного шламу значно відрізняється залежно від розміру його гранулометричних фракцій. Фракція розміром 100-250 мкм представлена переважно кварцом, гематитом та кальцитом; у фракції 50-100 мкм переважають гематит і алюмогетит, де 5-8 % Fe заміщено на Al. У фракції 10-50 мкм спостерігаються гематит, алюмогематит та алюмогетит із частковим заміщенням Fe на Al у межах 7-12 %, а також підвищується концентрація гідрогранатів. Найдрібніша фракція, менша за 10 мкм, містить гідроалюмосилікати типу канкриніту, гідрогранат, вторинний карбонат, алюмогетит з близько 25 % заміщення Fe на Al, а також дисперсний гематит та рутил.

Зберігання шламу супроводжується хімічними змінами під впливом лужної технічної води ($\text{pH} = 11-13$), діоксиду вуглецю та кисню повітря. Хімічні перетворення в шламі активізуються із підвищенням температури, яка влітку може сягати до 50°C . Основними активними фазами байєрівського шламу є кальцієві гідросилікати, такі як нозеан і канкриніт, які за 1-3 роки під впливом вуглекислого газу розпадаються на гідрокарбоалюмінат кальцію та аморфний кремнезем. На швидкість цього процесу впливає вміст кремнезему в гідросилікатах, який його сповільнює, а також наявність ізоморфних домішок заліза та титану. За підвищених температур гідрокарбоалюмінат кальцію розкладається на карбонат кальцію та гідраргіліт. Водночас, алюмогетит і гематит у шламі, що довго зберігається, практично не змінюються.

Гідроалюмосилікати натрію в умовах шламосховищ зазнають низькотемпературної каустифікації під впливом розчиненого у технічній воді CaO . Процес супроводжується іонним обміном Na на Ca , і припускається, що це може призвести до утворення кальцієвих гідросилікатів типу гідрогранатів, хоча цей процес досі не був зафіксований експериментально. З часом хімічний склад шламу змінюється у напрямку зниження лужності та підвищення вмісту SiO_2 .

Зважаючи на вищесказане необхідно було визначити гранулометричний склад (Рис. 3.14) дослідних зразків та провести їх ІЧ-спектроскопію.

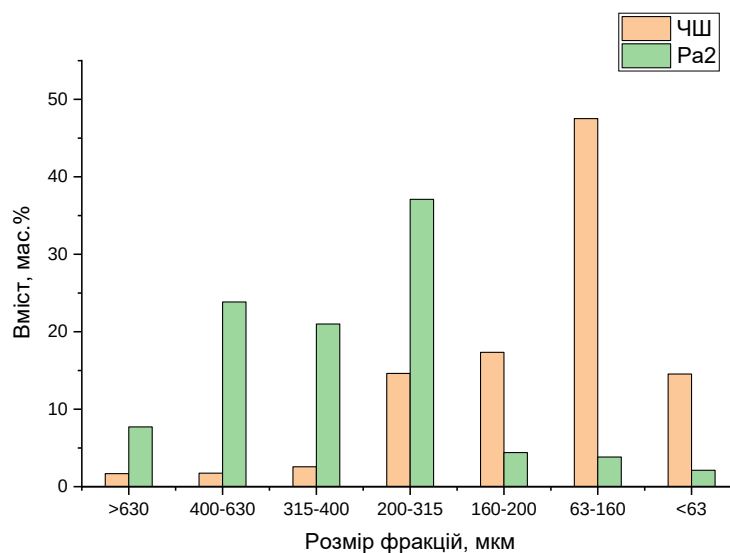


Рисунок 3.14 – Розподіл частинок за фракціями проб червоного шламу та шамоту Ра 2

Аналіз гранулометричного складу (Рис. 3.14) показує, що у червоному шламі основну частку займає фракція розміром 63-160 мкм (48,6 мас.%), що відповідає складу з домінуванням кварцу, гематиту, кальциту та алюмогетиту. Для шамоту Ра 2 найбільша частка припадає на фракцію 200-315 мкм (37,3 мас.%), що може впливати на його взаємодію з полімерною матрицею у композиті.

Морфологічні особливості частинок червоного шламу та шамоту Ра 2 визначені за допомогою електронної мікроскопії (Рис. 3.15). Обидва матеріали

характеризуються нерівною пластинчастою формою, що збільшує їхню активну поверхню. Окремі частинки наближені до нанорозмірів, що також може вплинути на адгезію до полімерної матриці та розподіл у композиті [297, 298].

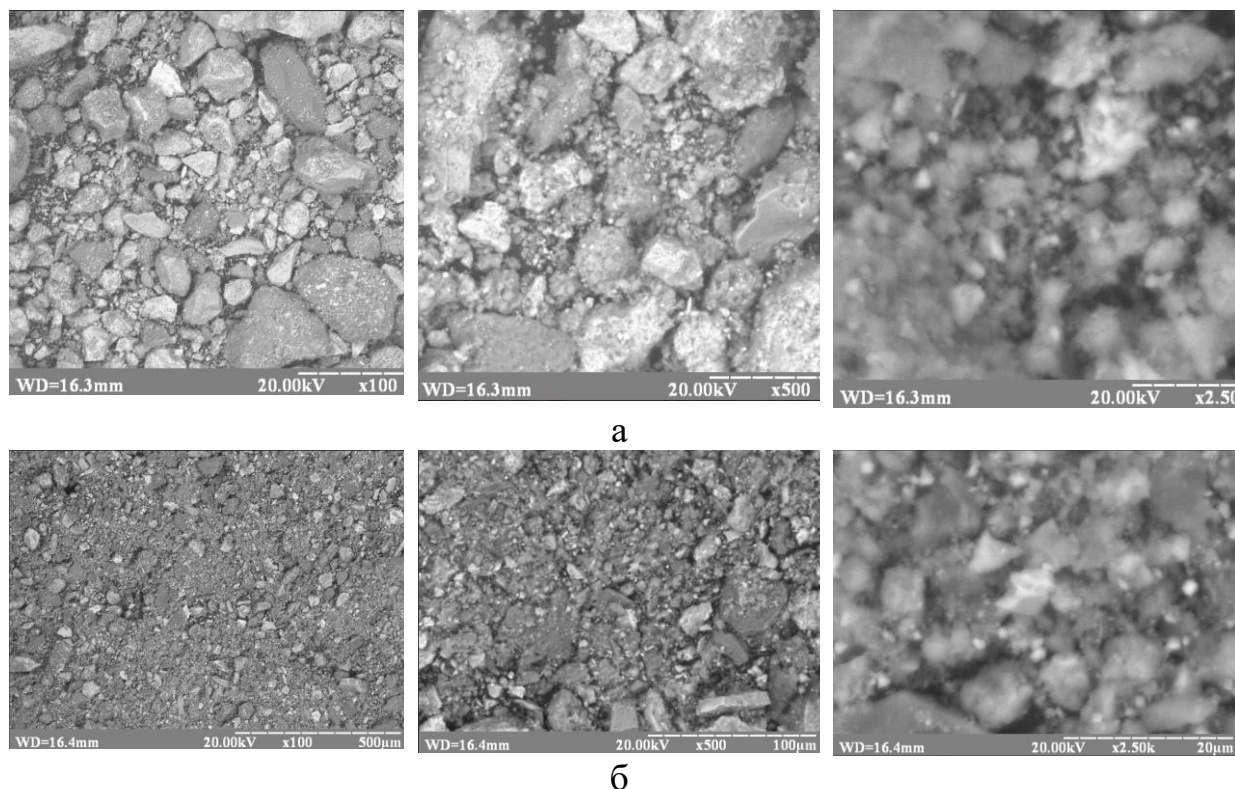


Рисунок 3.15 – Електронна мікроскопія зразку: а – червоного шламу;
б – шамоту Ра2

Відповідно (Рис. 3.16) за даними інфрачервоної спектроскопії визначили, що основними мінералами червоного шламу є гідроалюмосилікат натрію та каолінит. Відмітили наявність в складі червоного шламу вмісту гідроксильних груп, яким відповідає широка смуга в інтервалі $3632\text{--}3457\text{ см}^{-1}$. Вміст алюмінію в гідроксильній формі, що входять в склад гібситу $\text{Al}(\text{OH})_3$, якому відповідає смуга поглинання 537 см^{-1} . Також присутній каолінит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, що підтверджує смуга поглинання при 1068 см^{-1} . Смага з піком при 810 см^{-1} відповідає коливанням Fe-O, що входить в склад гематиту (Fe_2O_3). Si-O коливання зафіксовані в діапазоні $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, що вказує на наявність силікатів або алюмосилікати [299].

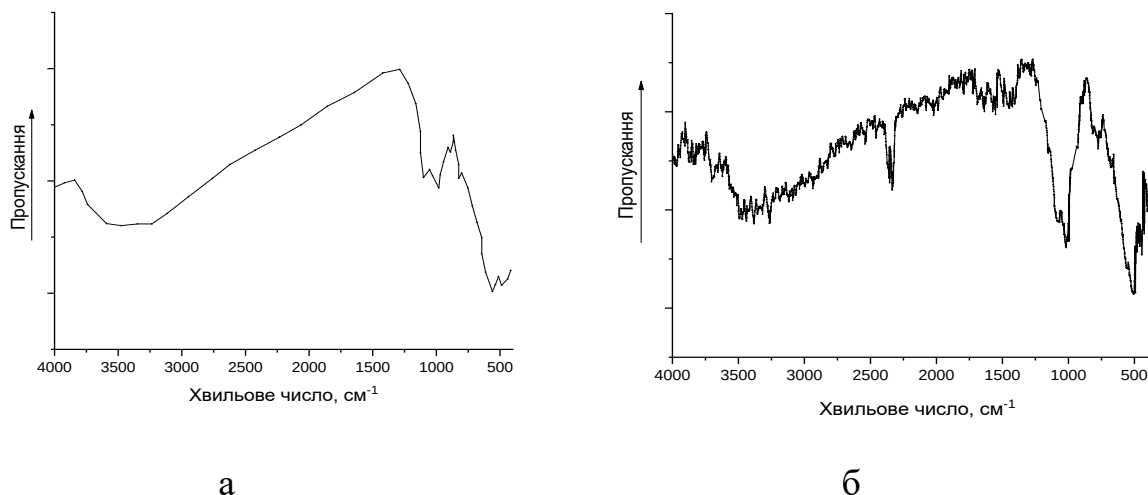


Рисунок 3.16 – ІЧ-спектр частинок червоного шламу (а) та шамоту Ра 2 (б)

При порівнянні ІЧ-спектрів чистого червоного шламу та шамоту Ра 2 слід відмітити, що обидва зразки містять широкі піки в інтервалі 3200-3600 cm^{-1} , що відповідають ОН-групі, однак для Ра 2 пік є ширшим та інтенсивнішим, що вказує на підвищений вміст води або більше гідроксильних груп через вміст глини в шамоті. Також більш інтенсивними є піки при 1100 і 537 cm^{-1} , що характерні відповідно для Si-O та Al-O. Саме введення глини в склад шамоту, багатой на алюмосилікати посилює інтенсивність вказаних піків та представляє більш чітку силікатну та глиноземну основу шамоту.

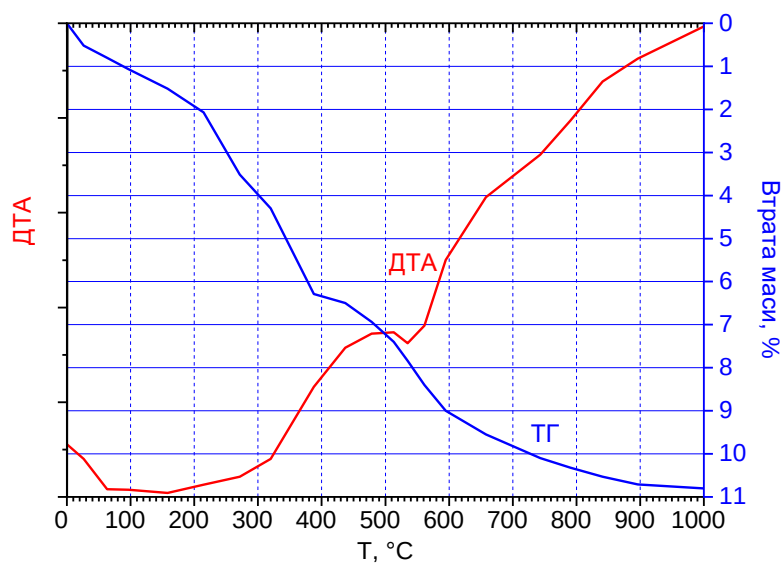
Поява піку при 1600-1650 cm^{-1} вказує на ОН-групу адсорбованої вологи, яка утримується в шаруватій структурі глинистих мінералів.

Це порівняння підкреслює структурний внесок глини в шамот, посилюючи специфічні режими коливальних і посилюючи характерні піки.

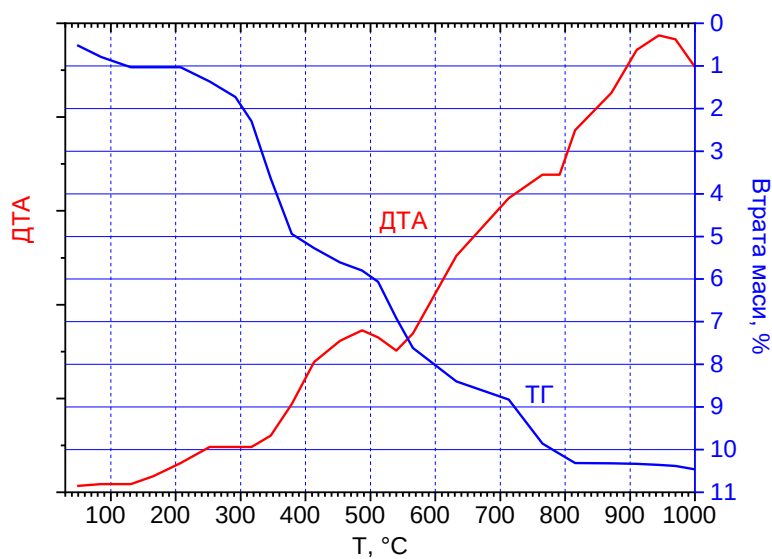
Аналіз ДТА-ТГ червоного шламу та шамоту Ра 2 показав майже однакову втрату маси 10,8 % та 10,2 % відповідно інтенсивність яких припадає на температуру 200-650 $^{\circ}\text{C}$ (Рис. 3.17).

При більш детальному вивченні слід відмітити (Рис. 3.17, а), що поступове зменшення маси з підвищенням температури, може бути викликано випаровуванням фізично зв'язаної води, гідроксильних груп або розклад органічних або карбонатних домішок [300].

На кривій ДТА простежуються як ендо- так і екзотермічні піки. При цьому ендотермічні піки можуть вказувати на втрату адсорбованої води або дегідратацію гідроксильних груп, що характерно для алюмосилікатів, які є основними компонентами червоного шламу. В свою чергу, екзотермічні піки можуть свідчити про кристалізаційні або фазові переходи, наприклад, перетворення Fe_2O_3 (гематиту) або інших оксидних фаз при нагріванні [301].



а



б

Рисунок 3.17 – ДТА-ТГ аналіз червоного шламу (а) та шамоту Ра 2 (б)

У шамоті Ра 2 (Рис. 3.17, б) спостерігаються ті ж процеси, що і в ЧШ. В загальному, цей ДТА-ТГ аналіз демонструє, що червоний шлам як і шамот Ра 2 зазнають значних втрат маси через видалення води (як фізично зв'язаної, так і хімічно зв'язаної у формі гідроксильних груп) та розклад деяких компонентів. Ендотермічні та екзотермічні піки вказують на присутність фазових переходів, характерних для мінералів на основі алюмінію та заліза.

З метою встановлення доцільності застосування даних відходів як наповнювачів для ПКМ, визначались енергетичний стан поверхні та її площа. Результати дослідження наведені в Табл. 3.5 [302].

Таблиця 3.5 – Енергетичний стан поверхні проб ЧШ та шамоту Ра 2

Матеріал	Коефіцієнт змочування при натіканні		Коефіцієнт ліофільності	Кут змочування, град	Поверхнева енергія, Дж/м ²
	вода	бензол			
ЧШ	0,07	1,38	0,049	74	45,02
Ра 2	0,04	0,32	0,125	77	42,49

Дослідження показало, що частинки червоного шламу (ЧШ) та шамоту Ра 2 мають значно кращу змочуваність неполярними рідинами, ніж полярними, що свідчить про їх нижчу змочуваність водою. Зокрема, кут змочування в точці зіткнення трьох фаз визначений у відповідності до методики [303] для ЧШ становить 74°, а для Ра 2 – 77°, що вказує на слабку змочуваність досліджуваних матеріалів. За коефіцієнтом змочування по воді та бензолі, червоний шлам (0,07 для води та 1,38 для бензолу) перевищує шамот Ра 2 (відповідно, 0,04 та 0,32). Також шамот має вищий коефіцієнт ліофільності (0,125) у порівнянні з ЧШ (0,049) [304].

Окрім того, важливою характеристикою порошкових матеріалів є питома поверхня (Табл. 3.6), яка визначає характер їхньої взаємодії наповнювача з матрицею.

Таблиця 3.6 – Ефективна питома поверхня і коефіцієнт фільтрації ЧШ та Ра2

Матеріал	Площа поверхні, м²/г				Загальний об'єм пор, см³/г	Середній діаметр пор, нм
	БЕТ	ПСХ	За Дерягіним			
			вода	бензол		
ЧШ	19,63	1,89	6,12	7,82	0,010	2,29
Ра 2	17,69	1,34	7,75	8,73	0,010	2,29

За результатами вимірювань методом БЕТ, червоний шлам має більшу питому поверхню (19,63 м²/г) порівняно з шамотом Ра 2 (17,69 м²/г). Метод ПСХ також показав вищу питому поверхню для ЧШ (1,89 м²/г проти 1,34 м²/г для Ра 2). Проте загальний об'єм пор та їхній середній діаметр залишаються однаковими для обох матеріалів. Це безпосередньо пов'язано з їх гранулометричним та мінерально-фазовим складом.

3.3 Оцінка ефективності суміщення наповнювачів зі зв'язуючими

3.3.1 Особливості процесів взаємодії в системі співполімер – червоний шлам

Дослідження взаємодії між співполімером і червоним шлагом проводилось за допомогою інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. Отримані дані свідчать, що основними мінеральними компонентами шламу є натрієвий гідроалюмосилікат і каолінит. На спектрограмі червоного шламу (Рис. 3.18, крива 2) чітко простежуються смуги поглинання, що вказують на наявність гідроксильних груп у діапазоні 3632-3457 см⁻¹. Крім того, виявлено гідроксильний алюміній, який є складовою гібситу Al(OH)₃, що проявляється поглинанням на частоті 537 см⁻¹. Наявність каолініту Al₂Si₂O₅(OH)₄ підтверджується смугою на 1068 см⁻¹ [297, 302, 305].

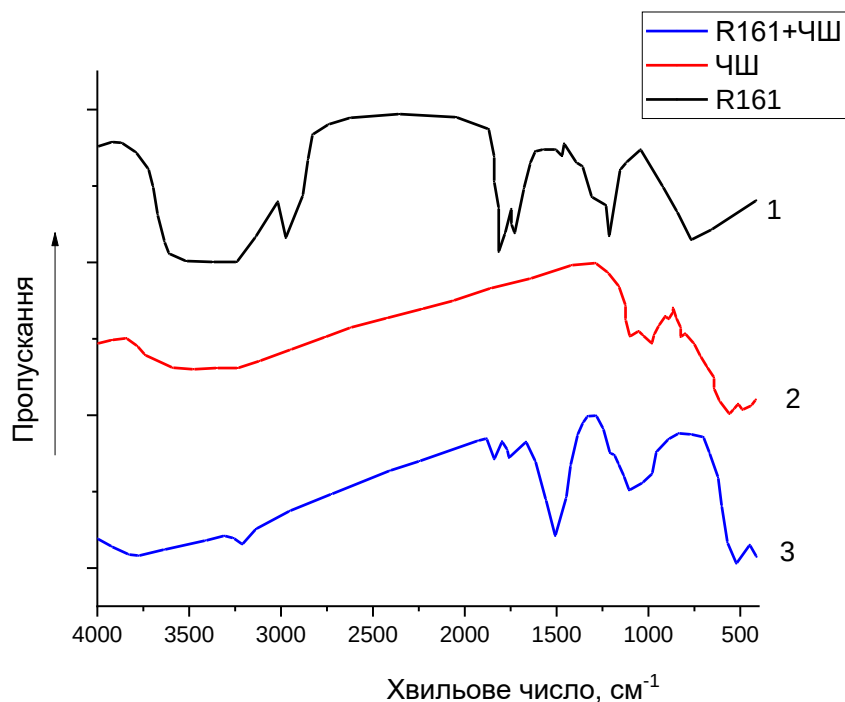


Рисунок 3.18 – Дані інфрачервоної спектроскопії

За літературними джерелами, можна припустити наявність залізовмісних фаз, таких як гетит та алюмогетит, однак їх ідентифікація ускладнюється накладанням смуг поглинання з іншими фазами. Незважаючи на це, смуга при 451 cm^{-1} свідчить про присутність сполук заліза у червоному шламi.

ІЧ-спектр стирол-акрилатної дисперсії Latex R161 (Рис. 3.18, крива 1) показує характерні смуги поглинання характерні для акрилових мономерів, зокрема пік при 1730 cm^{-1} , який відповідає асиметричним і симетричним коливанням $\text{C}=\text{O}$ у карбоксильних групах [306]. Додатково на 1210 cm^{-1} виявлено валентні коливання $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ груп, а на 1380 cm^{-1} – коливання CH_2 груп. А також, для стирольних фрагментів: смуга поглинання на 3020 cm^{-1} вказує на присутність бензольного кільця, а смуга на 695 cm^{-1} є характерною для стирольних фрагментів у зоні «відбитків пальців» [307].

У системі Latex R161 – червоний шлам (Рис. 3.18, крива 3) спостерігається послаблення смуги при 1730 cm^{-1} з її зміщенням до 1640 cm^{-1} , що свідчить про взаємодію між компонентами системи. Подібні зміни

спостерігаються і в системі з акриловою дисперсією марки Policril 590 (Рис. 3.19, крива 1).

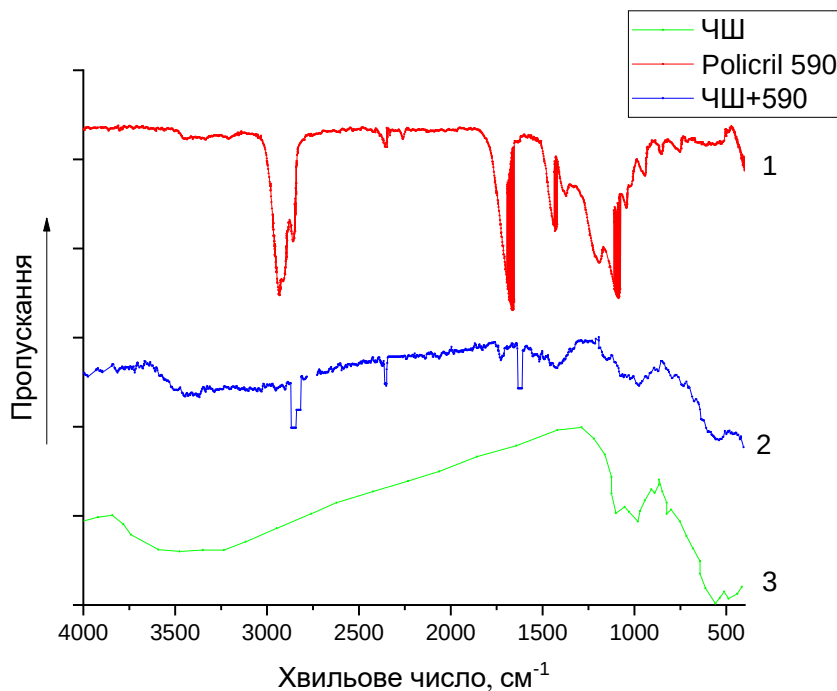


Рисунок 3.19 – Дані інфрачервоної спектроскопії

Слід відмітити, що акрилатна дисперсія Policril 590 має характерну смугу поглинання на 1670 см^{-1} , яка відповідає акриловим мономерним фрагментам і обумовлена асиметричними та симетричними валентними коливаннями $\text{C}=\text{O}$ у карбоксильній групі [308]. Також відмічена смуга на 1100 см^{-1} , що відповідає коливанням $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ зв'язків та на 2850 см^{-1} характерна для $\text{C}-\text{H}$ коливань основного ланцюга [309].

В процесі взаємодії Policril 590 з ЧШ (Рис. 3.19, крива 2) також відмічено незначне зміщення в бік менших хвильових чисел та зменшення інтенсивності піку, що відповідає коливанням $\text{C}=\text{O}$ у карбоксильній групі.

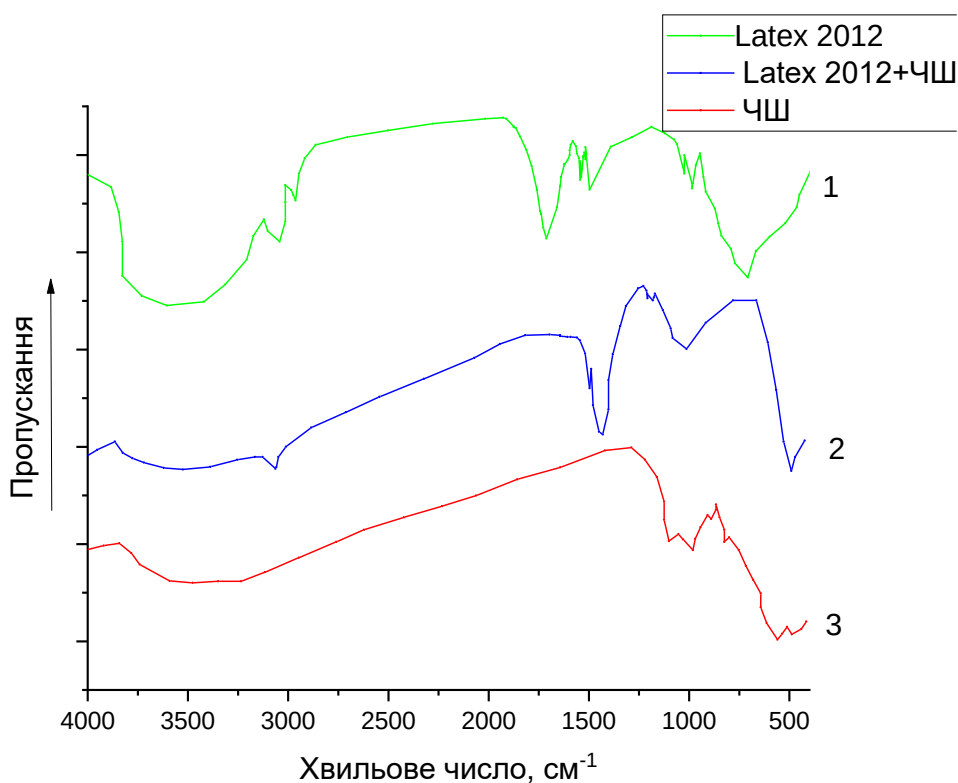


Рисунок 3.20 – Дані інфрачервоної спектроскопії

Аналіз ІЧ-спектра бутадієн-стирольної дисперсії Latex 2012 (Рис. 3.20, крива 1) показав, що смуга поглинання на 2980 cm^{-1} відповідає за валентні коливання $-\text{CH}-$, а смуга на 3020 та 1525 cm^{-1} відповідає коливанням бензольного кільця. Поглинання на 2852 cm^{-1} вказує на присутність CH_2 груп, а на 1500 cm^{-1} – подвійного зв'язку у стиролі, а при 700 cm^{-1} – деформаційним коливанням ароматичного кільця.

Смуга з піком при 960 cm^{-1} відповідає валентним коливанням $=\text{C}-\text{H}$ зв'язків бутадієнового фрагмента.

Для композиційного матеріалу (Рис. 3.20, крива 2) спостерігається зміни в піках, що відповідають валентним коливанням бензольного кільця, а саме: зниження інтенсивності піку при 3020 cm^{-1} з його зсувом до 2910 cm^{-1} , та зміщення піку при 1525 cm^{-1} в бік менших значень. Це підтверджує, що введення наповнювача червоного шламу до співполімеру Latex2012 супроводжується міжмолекулярною взаємодією.

Що стосується систем з використанням шамоту Pa 2, що являє собою поєднання ЧШ та глини (20 мас.%) випалених при 900 °С, то ІЧ-спектри шамоту, та композицій з його використанням представлені на Рис. 3.21.

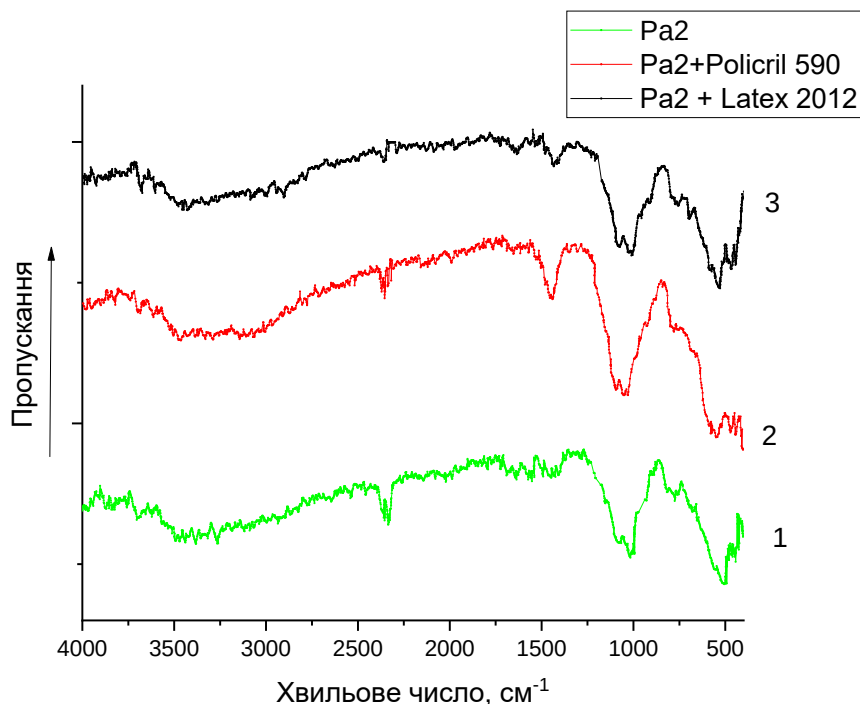


Рисунок 3.21 – Дані інфрачервоної спектроскопії

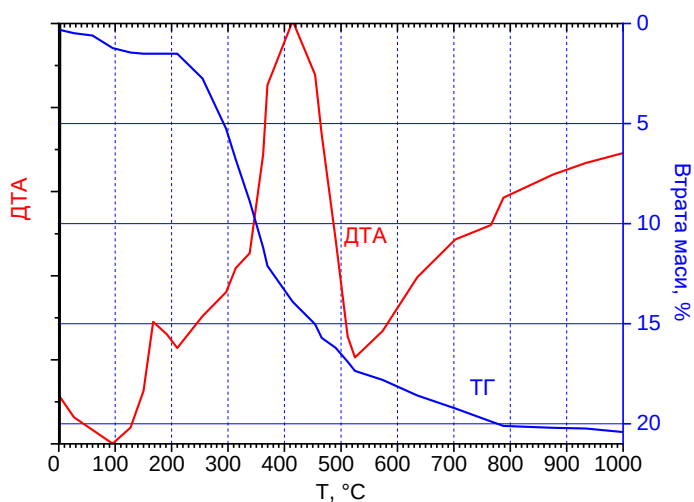
ІЧ-спектр шамоту Pa2 (рис. 3.21, крива 1) демонструє основні піки, що характерні для коливань Si-O-Si та Si-O-Al ($1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$), $800\text{--}600\text{ см}^{-1}$ пов'язані з деформаційними коливаннями Al-O та Fe-O, при 1600 см^{-1} слабке поглинання, що може вказувати на наявність гідратованих фаз у структурі шамоту.

ІЧ-спектр системи Pa2 + Latex 2012 (рис. 3.21, крива 3) показує особливості, характерні для поєднання шамоту та органічної полімерної матриці. Присутність неорганічних оксидів шамоту Pa 2 не змінює основних характеристик полімерної матриці, але взаємодія зі зв'язуючим призводить до зміщення в бік менших значень та зменшення інтенсивності піку при 1600 см^{-1} характерного для коливань ароматичного кільця.

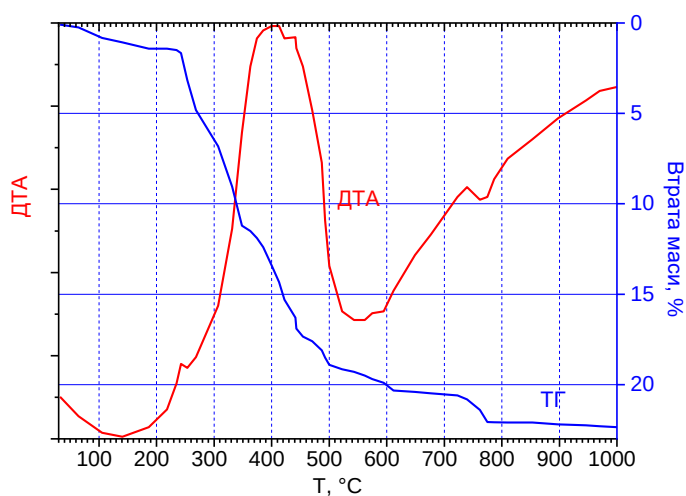
Щодо композитів з використанням акрилової матриці (Policril 590) то спостерігається більш виражене поглинання в області C=O зв'язків, що

свідчить про більшу стабільність та зчеплення з наповнювачем на молекулярному рівні [231].

Для оцінки термічної стабільності та визначення робочих температурних інтервалів розроблених композитів було проведено термогравіметричний (ТГ) та диференційний термічний аналіз (ДТА) систем Latex 2012 + ЧШ та Policril 590 + ЧШ (Рис. 3.22). Отримані результати дозволяють порівняти термічну поведінку полімерних матриць на основі різних латексів з додаванням ЧШ як неорганічного наповнювача та прослідити можливі взаємодії компонентів у дослідних системах.



а



б

Рисунок 3.22 – ДТА-ТГ аналіз системи Latex 2012 + ЧШ (а), та Policril 590 + ЧШ (б)

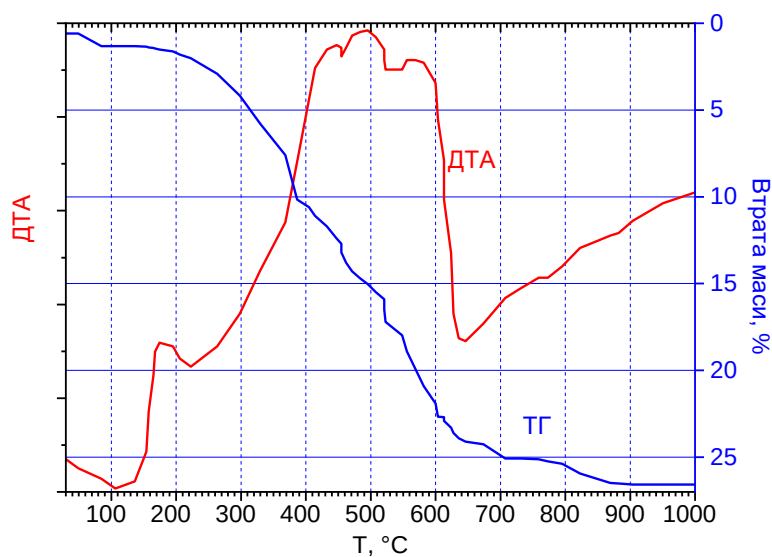
ТГ-крива система Latex 2012 + ЧШ (Рис. 3.22, а) демонструє втрату маси на початкових етапах при нагріванні, що відповідає випаровуванню води та летких компонентів. Основна втрата маси відбувається в діапазоні температур 150-300 °С, що вказує на початок термічної деструкції полімерної матриці на основі латексу. Подальше зниження маси спостерігається до 500 °С, що свідчить про розкладання органічних складових полімеру. На ДТА-кривій відмічається ендотермічний пік, пов'язаний з випаровуванням води, а також екзотермічний пік при 150-200 °С, що відповідає розкладанню органічних компонентів латексу. Більш інтенсивний екзотермічний пік при 350-400 °С вказує на розпад органічних зв'язків у полімерній матриці [229].

ТГ-крива системи Policril 590 + ЧШ (Рис. 3.22, б) також демонструє втрату маси на початкових етапах через випаровування води. Основна втрата маси розпочинається при температурі 200-350 °С, що свідчить про вищу термічну стійкість цієї системи порівняно з системою на основі Latex 2012. Зниження маси триває до 550 °С, що вказує на більш поступовий розпад органічних компонентів. На ДТА-кривій система Policril 590 + ЧШ відмічені екзотермічний пік при 250-300 °С, який відповідає розкладанню полімеру на основі Policril-590, та другий екзотермічний пік при 400-450°С, що вказує на подальшу деструкцію органічних компонентів. Додаткові теплові ефекти можуть бути обумовлені взаємодією полімерної матриці з неорганічним наповнювачем.

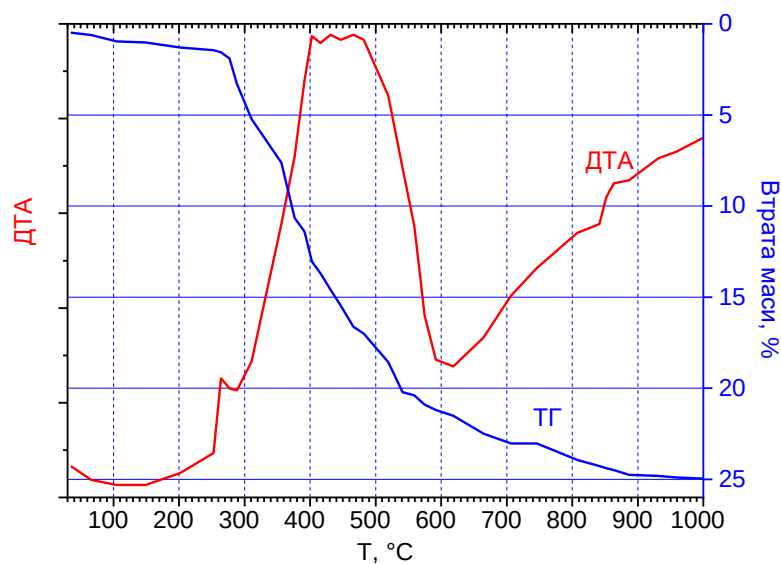
Порівняний аналіз даних термогравіметричного та диференційного термічного аналізу систем показав, що Policril 590 + ЧШ має вищу термічну стійкість у порівнянні з Latex 2012 + ЧШ. Це проявляється у зміщенні температурних інтервалів основної втрати маси та екзотермічних піків розпаду на вищі значення (близько 250-450 °С для Policril 590 + ЧШ проти 150-400 °С для Latex 2012 + ЧШ). Це свідчить про більш стабільну структуру полімерної матриці на основі Policril 590, яка здатна витримувати більш високі температури до початку розкладання.

Однак система Policril 590+ЧШ демонструє дещо вищу загальну втрату маси, що складає 22,4 мас.%, а для системи Latex 2012+ЧШ вона дорівнює 20,2 мас.%.

Що стосується ДТА-ТГ аналізу систем зв'язуюче +Ра 2 (Рис. 3.23), то спостерігається та ж залежність, що і при використанні чистого червоного шламу [297].



а



б

Рисунок 3.23 – ДТА-ТГ аналіз системи системи Latex 2012 + Ра 2 (а), та
Policril 590 + Ра 2 (б)

Система Policril 590 + Pa2 (Рис. 3.23, б), має вищу термостійкість, ніж Latex 2012 + Pa 2 (Рис. 3.23, а), що проявляється у зміщенні основних температурних інтервалів розкладання полімерної матриці на більш високі температури. Втрата маси для системи з акриловою матрицею починається при вищих температурах (200-350 °C) порівняно з системою з Latex 2012 (150-300 °C).

Для системи Latex 2012 + Pa 2 основні екзотермічні піки розташовані в діапазоні 150-400 °C, тоді як для Policril 590 + Pa 2 – у діапазоні 250-450 °C. Це вказує на те, що акрилова матриця має стабільнішу структуру і потребує вищих температур для розкладання.

Загальна втрата маси системи Policril 590 + Pa 2 складає 25,2 мас.%, а для системи Latex 2012 + Pa 2 дорівнює 26,8 мас.%.

3.3.2 Особливості процесів взаємодії в системі співполімер – золи

Під час дослідження взаємодії між наповнювачем і зв'язуючим методом ІЧ-спектроскопії (Рис. 3.24, крива 1) було встановлено, що акриловій дисперсії Policril 590 відповідають характерні смуги, описані раніше, серед яких варто виділити смугу поглинання при 1670 см^{-1} , що відповідає мономерним ланкам акрилату [310]. Ця смуга є результатом асиметричних і симетричних валентних коливань C=O в карбоксильній групі.

Щодо системи Policril 590 + Зола Б (крива 3), то форма кривої більше відповідає спектру поглинання, характерному для золи Бурштинської ТЕС, але присутні деякі особливості: зокрема, з'являється незначна смуга поглинання при 1720 см^{-1} , яка відповідає зв'язку C=O. Проте інтенсивність цієї смуги порівняно з початковим Policril 590 є невеликою і демонструє деяке зміщення, що вказує на взаємодію в системі.

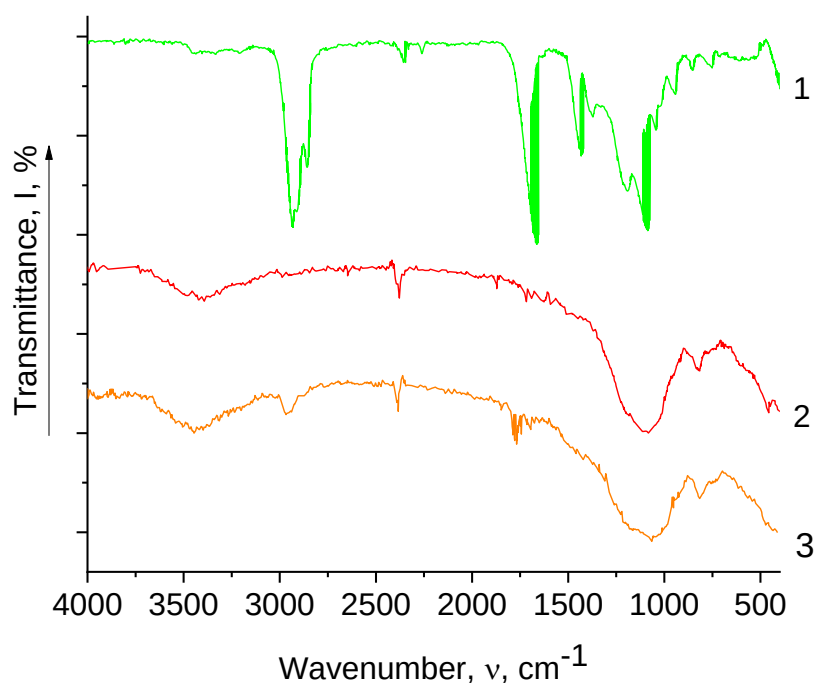


Рисунок 3.24 – ІЧ-спектроскопія зразків: 1 – Policril 590, 2 – Зола Б, 3 – Зола Б + Policril 590

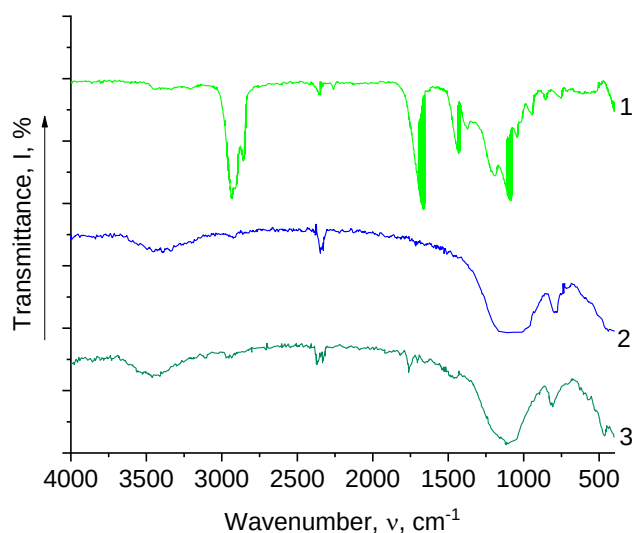


Рисунок 3.25 – ІЧ-спектроскопія зразків: 1 – Policril 590, 2 – Зола К, 3 – Зола К + Policril 590

Схожі закономірності відзначаються і при використанні золи Курахівської ТЕС (Рис. 3.25, крива 3).

Що стосується ІЧ-спектра стирол-бутадієнової дисперсії Latex 2012

(Рис. 3.26, крива 1), характеристичні смуги цього латексу вже були описані вище; серед них варто виділити піки при 3020 см^{-1} та 1525 см^{-1} , які відповідають коливанням бензольного кільця [311].

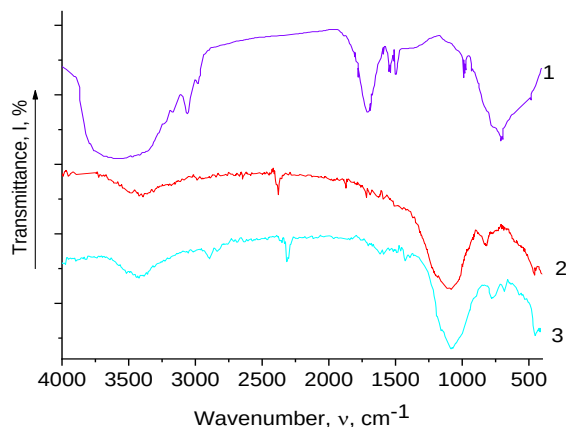


Рисунок 3.26 – ІЧ-спектроскопія зразків: 1 – Latex 2012, 2 – Зола Б;
3 – Зола Б + Latex 2012,

У композиційному матеріалі на основі системи Latex 2012 + Зола Б (Рис. 3.26, крива 3) спостерігається зниження інтенсивності цих піків і їх зміщення в область менших хвильових чисел, що свідчить про міжмолекулярну взаємодію при введенні наповнювача в Latex 2012. Подібні процеси спостерігаються і при використанні золи Курахівської ТЕС (Рис. 3.27, крива 3).

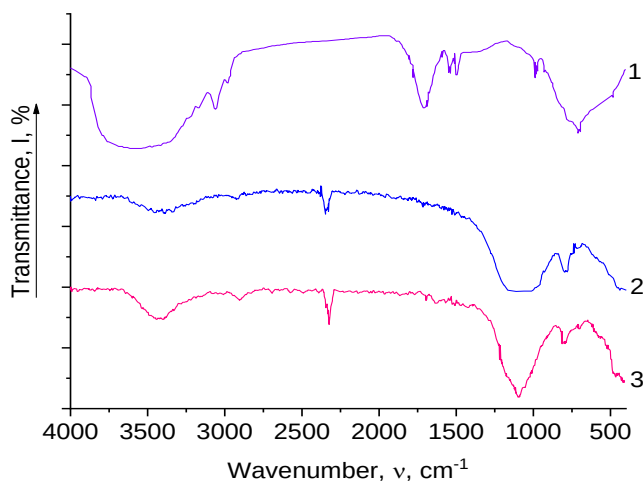
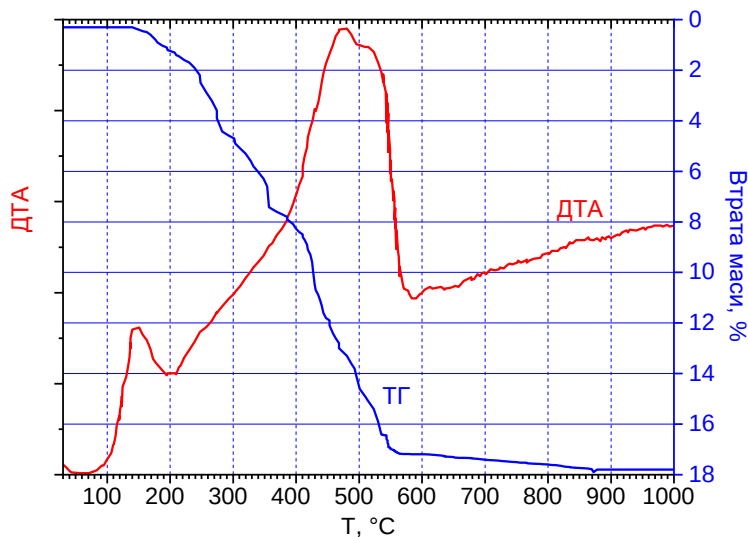
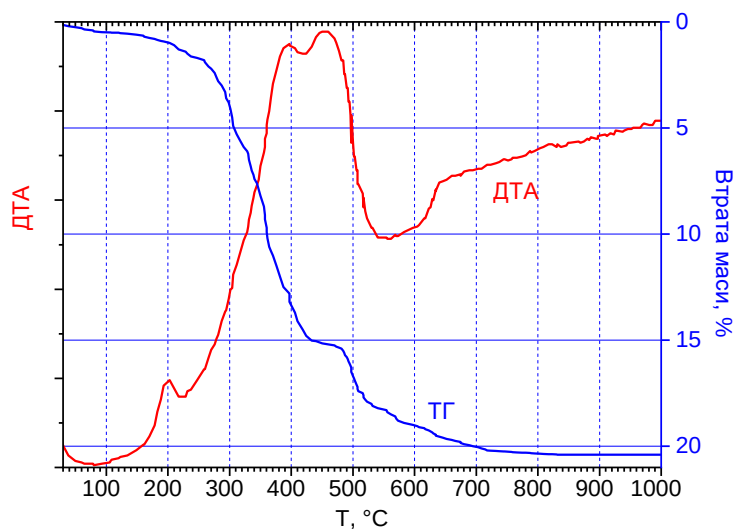


Рисунок 3.27 – ІЧ-спектроскопія зразків: 1 – Latex 2012, 2 – Зола К,
3 – Зола К + Latex 2012

За результатами диференційного термічного аналізу (Рис. 3.28, 3.29) для системи «зола – сополімер» фіксуються ендотермічні ефекти з максимумами при 110, 220, 395 і 520 °С, що узгоджуються з кривою втрати маси (ТГ).



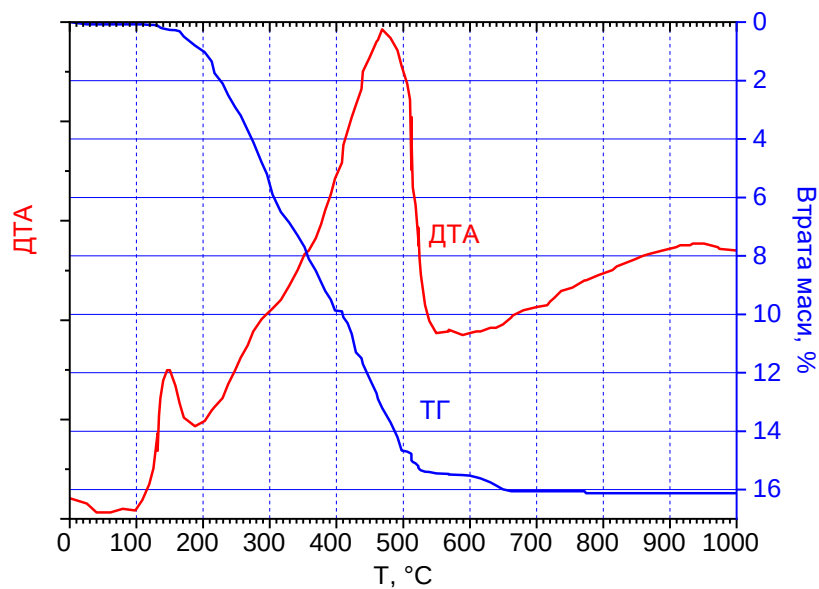
а



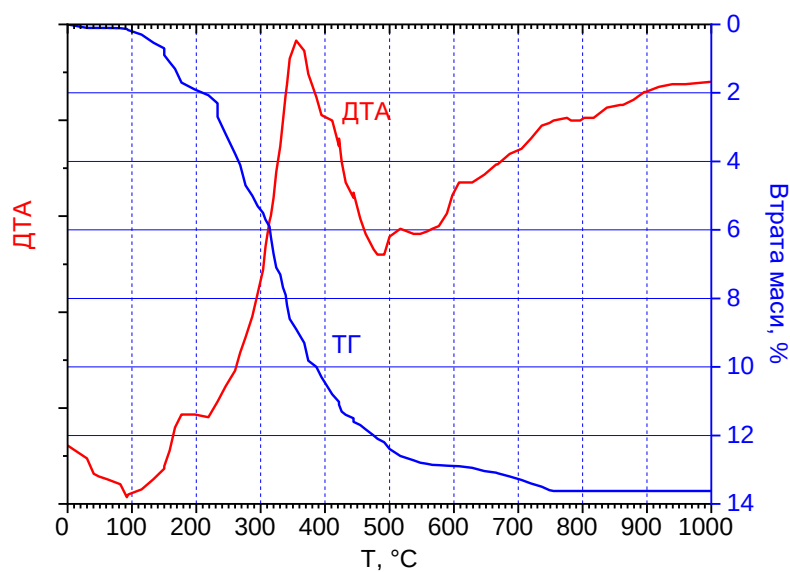
б

Рисунок 3.28 – ДТА-ТГ аналіз системи системи Latex 2012 + Зола Б (а), та Policril 590 + Зола Б (б)

Загальна втрата маси системи Policril 590 + Зола Б становить 20,4 мас.%, тоді як для системи Latex 2012 + Зола Б цей показник дорівнює 17,8 мас.%.



а



б

Рисунок 3.29 – ДТА-ТГ аналіз системи системи Latex 2012 + Зола Б (а), та
Policril 590 + Зола Б (б)

Щодо систем із використанням золи Курахівської ТЕС (Рис. 3.29), то втрата маси для системи Policril 590 + Зола К складає 13,6 мас.%, а для системи Latex 2012 + Зола К – 16,4 мас.%.

3.3.3 Особливості процесів взаємодії в системі співполімер – відсіви вулканічних порід

При дослідженні взаємодії між наповнювачем і зв'язуючим за допомогою ІЧ-спектроскопії з врахуванням особливостей ІЧ-спектрів зв'язуючих і вулканічних наповнювачів, слід відмітити, що характерні ІЧ-спектру системи Policril 590 + перліт (Рис. 3.30, крива 3) більш відповідає кривій поглинання характерній для перліту, однак є певні нюанси: зокрема, з'явилися незначна смуга поглинання при 2880 см^{-1} , що відповідає зв'язку С-Н та при 1740 см^{-1} характерна для $\text{C}=\text{O}$ зв'язку полімеру, однак інтенсивність вказаних смуг в порівнянні з вихідним Policril 590 незначна з їх деяким зміщенням, що може слугувати підтвердженням наявності взаємодії в системі.

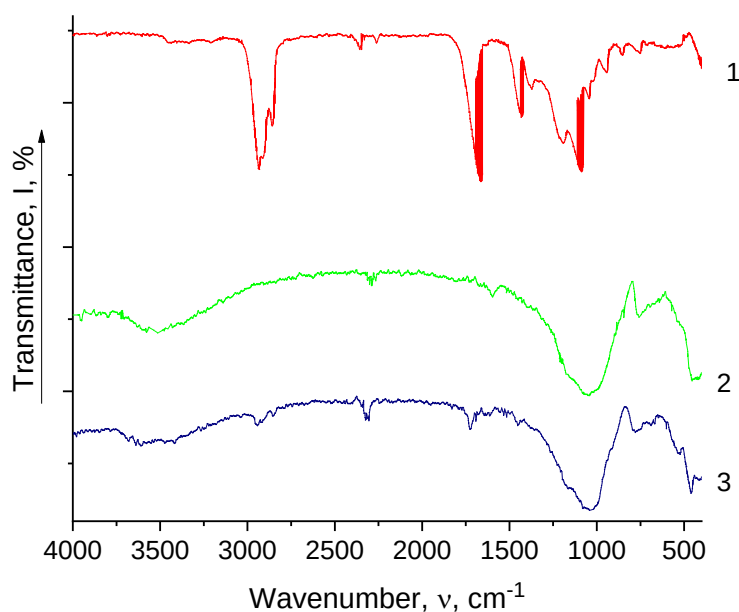


Рисунок 3.30 – ІЧ-спектроскопія зразків: 1 – Policril 590, 2 – Перліт, 3 – Перліт + Policril 590

Ті ж закономірності спостерігаються і при використанні цеоліту (Рис. 3.31. крива 3).

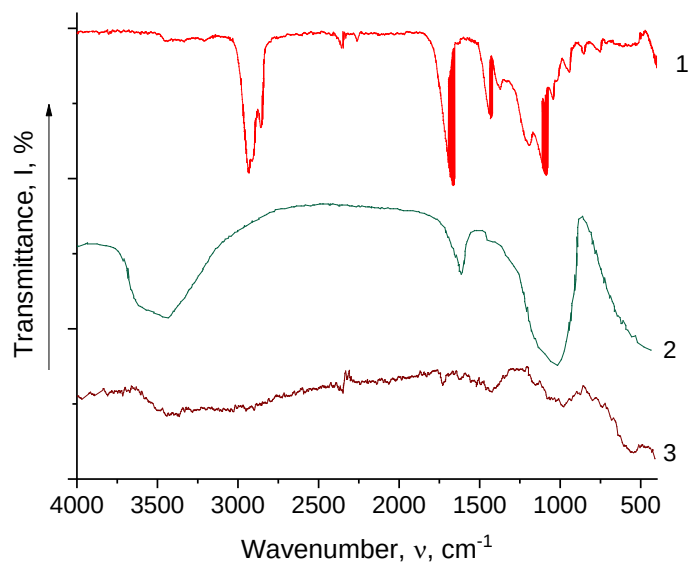


Рисунок 3.31 – ІЧ-спектроскопія зразків: 1 – Policril 590, 2 – Перліт,
3 – Перліт + Policril 590

Що стосується стирол-бутадієнової дисперсії Latex 2012 (рис. 3.32, крива 1), то смуга насичення при 2980 cm^{-1} відповідає за СН- з'єднання в ароматичному кільці, а смуга насичення при 1525 cm^{-1} безпосередньо відповідає за наявність самого кільця.

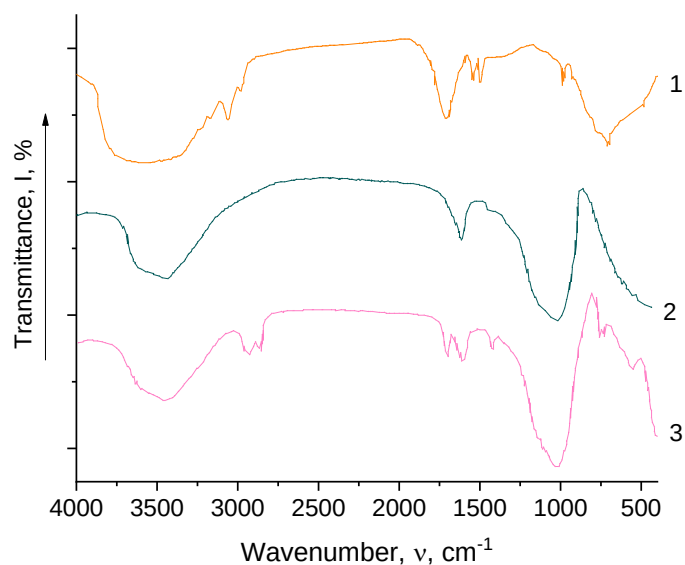


Рисунок 3.32 – ІЧ-спектроскопія зразків: 1 – Latex 2012, 2 – Цеоліт,
3 – Цеоліт + Latex 2012

Для композиційного матеріалу на основі системи Latex 2012 + цеоліт (Рис. 3.32, крива 3) допускаємо, що відбувається фізична сорбція, про що свідчить поява відмічених смуг хоча і з незначною інтенсивністю та їх незначне зміщення.

Аналогічні закономірності спостерігаються і при використанні перліту (Рис. 3.33, крива 3).

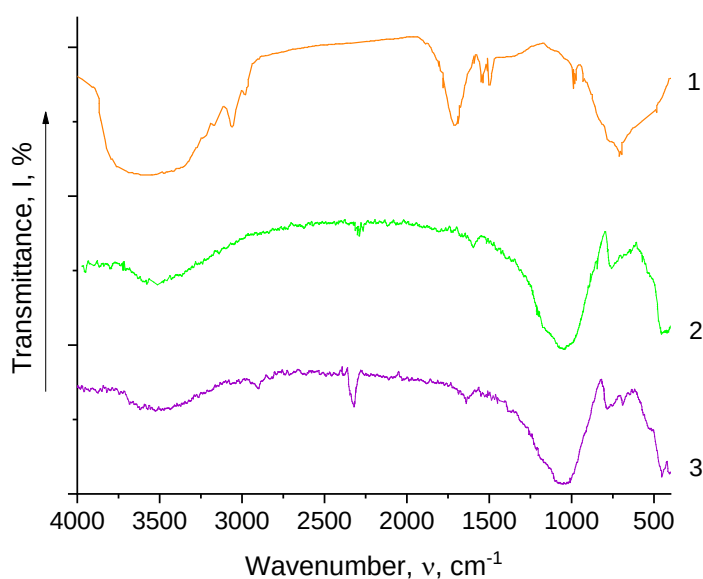


Рисунок 3.33 – ІЧ-спектроскопія зразків: 1 – Latex 2012, 2 – Перліт;
3 – Перліт + Latex 2012

Під час дослідження взаємодії між андезитом і зв'язуючими методом ІЧ-спектроскопії (Рис. 3.34) були враховані всі попередні особливості [312].

Слід відмітити, що всі особливості, що стосуються перліту і цеоліту зберігаються і для андезиту.

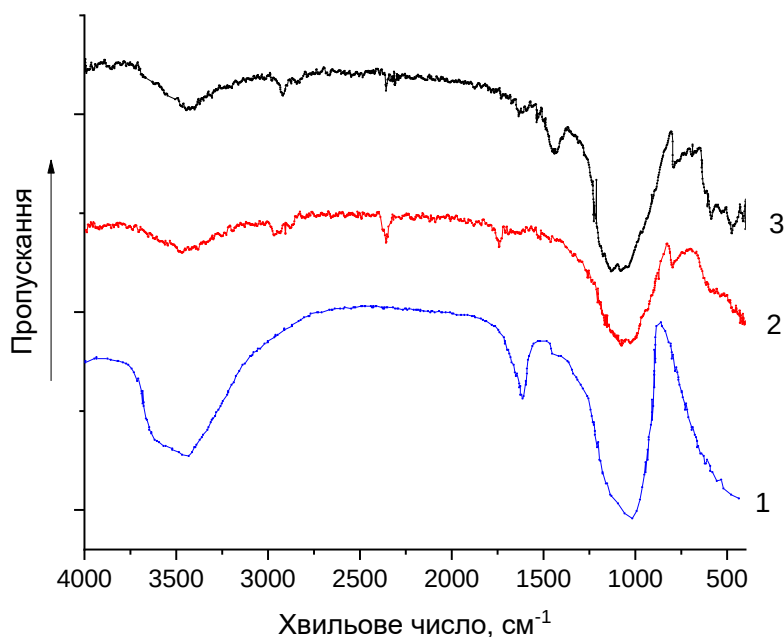
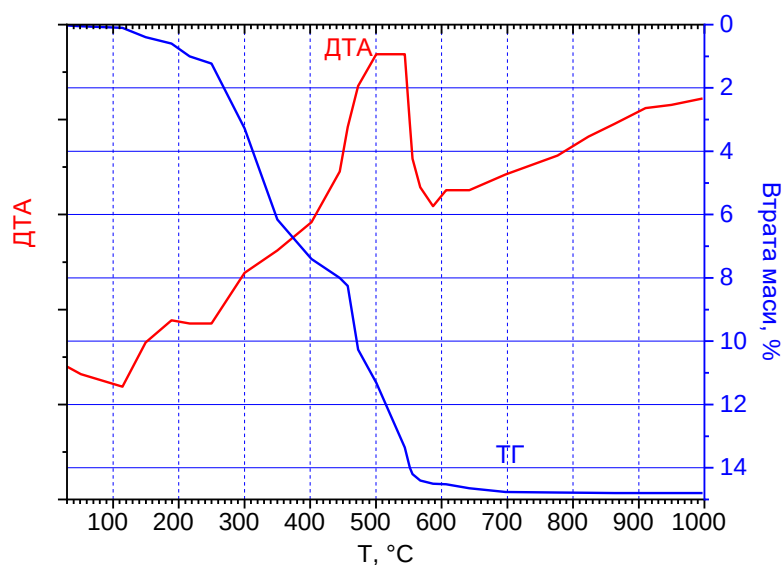


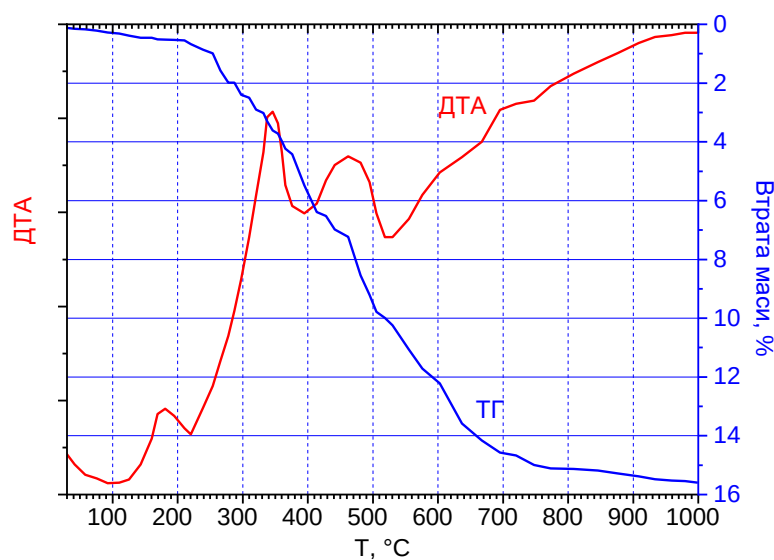
Рисунок 3.34 – ІЧ-спектроскопія зразків: 1 – Андезит, 2 – Андезит + Policril 590, 3 – Андезит + Latex 2012

Дослідження термічної стабільності та поведінки при нагріванні полімерних композицій на основі Latex 2012 з додаванням різних неорганічних наповнювачів (перліт, цеоліт та андезит) показує вплив типу наповнювача на термостійкість і механізм розкладання. Зокрема, втрата маси для системи Latex 2012 + перліт (Рис. 3.35, а) на перших стадіях термічного розкладання пов'язана з випаровуванням води та легколетких компонентів, фізично адсорбованих на поверхні перліту. Основна втрата маси спостерігається в діапазоні 150-300 °С, що вказує на розкладання органічної матриці Latex 2012. Подальше зниження маси триває до 500 °С, що свідчить про подальший послідовний розпад органічної частини композиції. При цьому початковий ендотермічний пік відповідає випаровуванню води. Екзотермічний пік в діапазоні 150-200 °С може бути пов'язаний з розпадом органічних компонентів латексу. Приблизно при 350-400 °С спостерігається більш інтенсивний екзотермічний пік, що свідчить про розкладання основних зв'язків у полімерній матриці [313].

Такі ж закономірності прослідковуються і для систем з цеолітом та андезитом. Загальна втрата маси для них відповідно складає для систем: Latex 2012+перліт дорівнює 14,8 мас.%, Latex 2012+цеоліт дорівнює 22,4 мас.% (Рис. 3.36, а) , Latex 2012+андезит дорівнює 19,6 мас.% (Рис. 3.37, а).

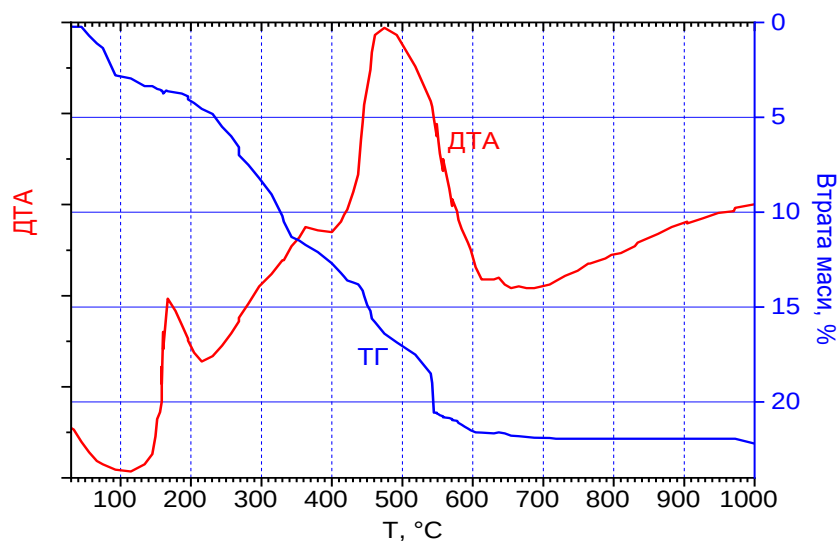


а

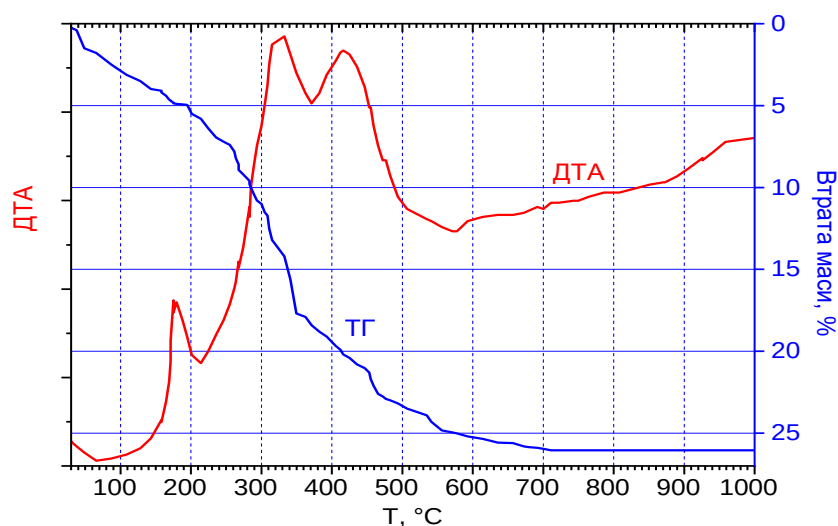


б

Рисунок 3.35 – ДТА-ТГ аналіз системи системи Latex 2012 + перліт (а), та Policril 590 + перліт (б)



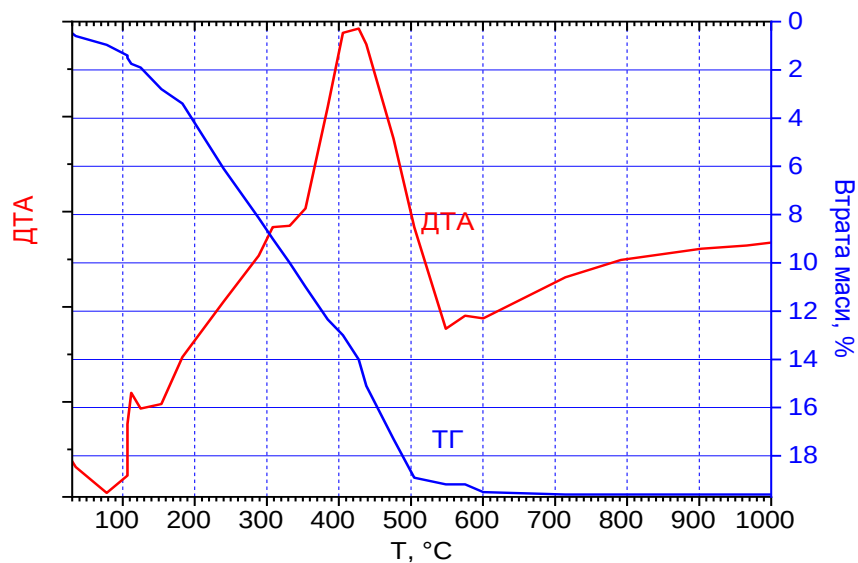
а



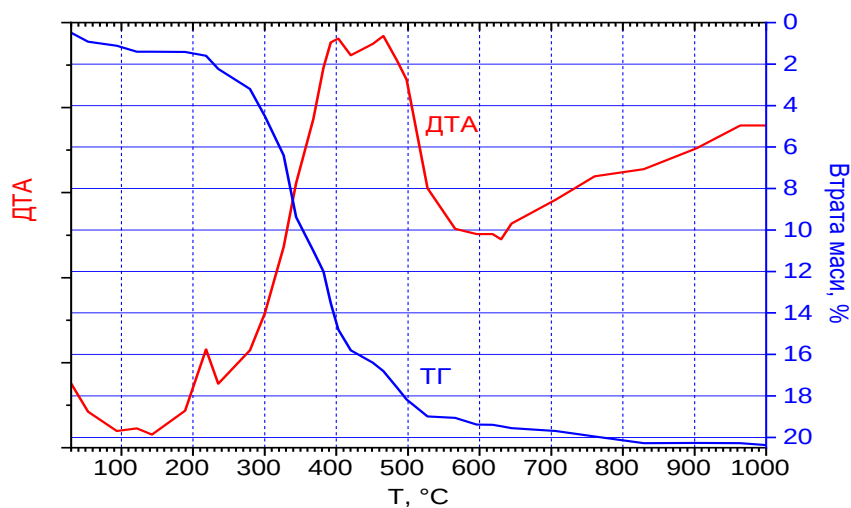
б

Рисунок 3.36 – ДТА-ТГ аналіз системи системи Latex 2012 + цеоліт (а), та Policril 590 + цеоліт (б)

Для вивчення впливу мінеральних наповнювачів на термічну стабільність композиційних матеріалів на основі акрилової дисперсії Policril 590 з перлітом, цеолітом та андезитом проведено термогравіметричний (ТГ) та диференційний термічний аналіз (ДТА). Одержані результати демонструють відмінності у втраті маси і теплових ефектах, що виникають під час нагрівання кожної з цих систем, а також відображають специфіку взаємодії органічної матриці з кожним типом наповнювача [314].



а



б

Рисунок 3.37 – ДТА-ТГ аналіз системи системи Latex 2012 + андезит (а), та Policril 590 + андезит (б)

Так для система Policril 590 + перліт (Рис. 3.35, б) за результатами ТГ-аналізу відмічена значна втрата маси на початкових стадіях, що пов'язано з видаленням адсорбованої води та летких компонентів. Основна втрата маси припадає на діапазон температур 200-350 °С, що відповідає розкладу органічної полімерної матриці Policril 590. Подальше зниження маси до 500 °С може бути пов'язане з розпадом залишкових органічних компонентів, які стабілізуються в присутності перліту.

Інші дослідні системи на основі Policril 590 з мінеральним наповнювачем вулканічного походження демонструють ту ж поведінку, що і перліт. Загальна втрата маси системи Policril 590 + перліт складає 15,6 мас.% (Рис. 3.35, б), Policril 590+цеоліт складає 26,4 мас.% (Рис. 3.36, б), Policril 590 + андезит складає 20,2 мас.% (Рис. 3.37, б).

Початковий ендотермічний пік для всіх дослідних систем з використання акрилового звязуючого Policril 590 відповідає випаровуванню води. Основний екзотермічний пік при 250-300 °C свідчить про розкладання органічних компонентів. Додатковий екзотермічний пік при 400 °C вказує на завершальні етапи деструкції полімеру, що стабілізуються мінеральним наповнювачем [315].

В підсумку слід відмітити, що, основна втрата маси для всіх систем спостерігається у діапазоні 200-350 °C, що відповідає розкладу органічної матриці. Система з андезитом демонструє додатковий пік на 400-450 °C, що свідчить про підвищену термостійкість порівняно з системами, що містять перліт та цеоліт.

В той же час, цеоліт демонструє високу абсорбційну здатність, що відображається на менш вираженому ендотермічному піку, пов'язаному з видаленням вологи. Системи з перлітом та андезитом мають схожу поведінку на початкових стадіях нагрівання, проте система з андезитом демонструє кращу термостабільність на більш високих температурах.

Висновки до Розділу 3

1. Дослідження структури та фізико-хімічних властивостей відходів вулканічного походження методом ІЧ-спектроскопії виявило наявність структуроутворюючих зв'язків Si-O-Al в діапазоні 710–780 cm^{-1} , Si-O-Si (913–1100 cm^{-1}), деформаційні коливання Si-O⁻ зафіксовано в діапазоні 440–436 cm^{-1} , а O-Al-O – у межах 507–593 cm^{-1} . Втрата маси при термічному аналізі становила відповідно для відсівів перліту – 4,4 мас.%, цеоліту – 12,0 мас.%,

андезиту – 4,2 мас.%. За коефіцієнтом змочування при натіканні по бензолу та поверхневою енергією матеріали розташовуються у ряді: андезит (1,02; 53,14 Дж/м²) > перліт (0,87; 50,12 Дж/м²) > цеоліт (0,52; 33,07 Дж/м²).

2. Дослідження властивостей відходів техногенного походження (зола Бурштинської та Курахівської ТЕС) показало їхню відмінну мінеральну та морфологічну структуру. ІЧ-спектроскопія зольних мікросфер засвідчила присутність основних функціональних груп кварцу та алюмосилікатів. Вміст залишкової вологи підтверджено широкими смугами поглинання в діапазоні 3400–3300 см⁻¹. Термічна стабільність золи Курахівської ТЕС вища (втрата маси 2,85 мас.%) порівняно із золою Бурштинської ТЕС (4,6 мас.%). Питома поверхня за методом БЕТ є значно вищою для золи Бурштинської ТЕС (3,45 м²/г) порівняно з Курахівською (0,68 м²/г), що вказує на вищу адсорбційну здатність.

3. Червоний шлам та шамот Ра 2 мають специфічні мінералогічні характеристики, що впливають на їхню здатність до взаємодії з полімерними матрицями. ІЧ-спектроскопія червоного шламу виявила гідроалюмосилікати натрію, каолінит (1068 см⁻¹), гібсит (537 см⁻¹) та гематит (810 см⁻¹). Термічна стабільність шамоту Ра 2 дещо вища, ніж у червоного шламу. Втрата маси для ЧШ – 10,8 мас.%, для Ра 2 – 10,2 мас.%. За поверхневою енергією матеріали розташовуються у ряді: ЧШ (45,02 Дж/м²) > Ра 2 (42,49 Дж/м²).

4. Гранулометричний склад досліджуваних наповнювачів засвідчив суттєві відмінності між матеріалами, що впливають на їхню здатність рівномірно розподілятися в полімерній матриці. Основна фракція перліту – 160–200 мкм (24,7 %), також значний вміст частинок <63 мкм і >630 мкм. Цеоліт містить найбільшу кількість частинок у фракції 63–160 мкм (22,1 %). Андезит має найбільший вміст частинок у фракції >630 мкм (понад 40%), що може впливати на технологічні та експлуатаційні властивості композитів. У золах: Бурштинська має 75,5 % частинок <63 мкм, а Курахівська – 48,7 %. Фракції >160 мкм для Бурштинської золи не перевищують 2%, тоді як для Курахівської – до 8%. У червоному шламі основна фракція – 63–160 мкм (48,6

%), у шамоті Ра 2 – 200–315 мкм (37,3 %), що визначає їхню поведінку у полімерних композитах.

5. Електронно-мікроскопічний аналіз підтвердив морфологічні особливості наповнювачів, що можуть впливати на їхню взаємодію з полімерною матрицею. Частинки перліту та андезиту мають неправильну сколчасту форму, що підвищує їхню адгезійну взаємодію з полімером. Частинки цеоліту є більш округлими, що сприяє рівномірному розподілу в композиті. Зольні мікросфери мають сферичну форму з гладкою поверхнею, що покращує їхню сумісність із полімерними матрицями. Частинки червоного шламу та шамоту Ра 2 мають пластинчасту форму, що збільшує їхню активну поверхню і сприяє адгезії до полімерної матриці. Наявність нанорозмірних частинок у розглянутих наповнювачах може впливати на механічні характеристики композитів.

6. Аналіз ефективності суміщення наповнювачів зі зв'язуючими показав наявність міжмолекулярної взаємодії між полімерною дисперсією та наповнювачем. Так спостерігалось зміщення смуг C=O карбоксильних груп (з 1730 до 1640 cm^{-1}), що вказує на утворення нових зв'язків, послаблення смуги при 3020 cm^{-1} та зміщення піку 1525 cm^{-1} у бік менших значень, також підтверджує взаємодію полімеру з наповнювачем.

Результати теоретичних та експериментальних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях: [283, 284, 285, 292, 295, 297, 298, 300, 301, 302, 304, 305, 312, 313, 314, 315]

РОЗДІЛ 4

ПОРОВА СТРУКТУРА КОМПОЗИТІВ

4.1 Характеристика порової структури композитів з використанням наповнювачів вулканічного походження

Пористість є одним із ключових параметрів полімерних композитних матеріалів, оскільки вона визначає їхні основні експлуатаційні характеристики. Пористість безпосередньо впливає на міцність матеріалу, його теплопровідність, водопоглинання, стійкість до корозії та зносостійкість. У ПКМ пористість може виступати регулюючим фактором, що дозволяє адаптувати матеріал для конкретних умов застосування. Наприклад, контроль пористості є критично важливим для створення легких, але міцних конструкцій, для підвищення ізоляційних властивостей або забезпечення необхідного рівня водо- чи паропроникності. Зважаючи на це, оптимізація пористості ПКМ, зокрема шляхом варіювання виду та концентрації наповнювача, є важливою задачею для отримання матеріалів з заданими властивостями.

З урахуванням широкого діапазону варіювання наповнювача 65-90 мас.%, отримані композити повинні мати різну порову структуру, яка оцінювалась шляхом аналізу змін водопоглинання, густини та пористості композитів залежно від концентрації наповнювача.

4.1.1 Порова структура ПКМ з використанням відсівів андезиту

Порова структура полімерних композитних матеріалів (ПКМ), що містять відсів андезит як наповнювач, відіграє критично важливу роль у формуванні їх експлуатаційних характеристик, таких як механічна міцність, теплопровідність, водопоглинання, зносостійкість та довговічність. Пористість матеріалу визначає також його стійкість до зовнішніх впливів та може суттєво впливати на ізоляційні властивості. Контроль пористості ПКМ

забезпечується шляхом оптимізації типу зв'язуючого та концентрації андезиту, що є одним із ключових аспектів у розробці матеріалів спеціального призначення.

Залежно від концентрації відсівів андезиту у матриці, змінюються параметри пористості ПКМ. Дослідження показали, що зі збільшенням вмісту відсівів андезиту в композиті значно зростає як відкрита, так і загальна пористість. Наприклад, за даними Табл. 4.1 при концентрації наповнювача 65 мас.% для зв'язуючого Policril 590 відкрита пористість становила 3,14 %, тоді як при збільшенні вмісту наповнювача до 90 мас.% цей показник зростав до 5,31 %. Загальна пористість при цьому також значно збільшувалася – з 9,89 % до 43,51 %. Для зв'язуючого Latex 2012 аналогічна тенденція: відкрита пористість зростала з 6,83 % при 65 мас.% відсівів андезиту до 12,34 % при його 90 мас.%, а загальна пористість збільшувалась з 18,56 % до 42,23 %.

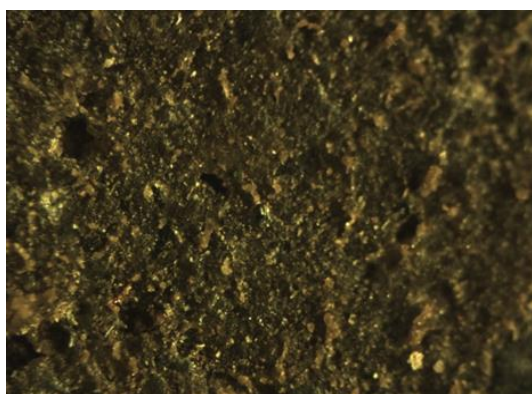
Таблиця 4.1 – Склад і властивості композиційного матеріалу

Склад КМ	Концентрація наповнювача, С, мас. %	Показники			
		Водопоглинання через 24 год, %	Відкрита пористість, %	Загальна пористість, %	Середня густина, г/см ³
Policril 590 + відсівів андезиту	65	2,20	3,14	9,89	1,43
	75	2,32	3,97	29,78	1,71
	85	2,66	5,04	40,11	1,89
	90	2,73	5,31	43,51	1,95
Latex 2012 + відсівів андезиту	65	4,42	6,83	18,56	1,55
	75	5,42	9,94	35,78	1,74
	85	6,15	10,71	36,45	1,83
	90	6,40	12,34	42,23	1,93

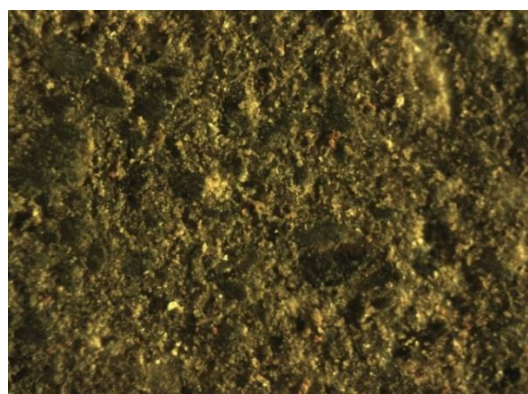
Що стосується водопоглинання розроблених систем, то композити на основі Policril 590 характеризуються відносно низькими показниками, які змінюються від 2,20 до 2,73 % зі збільшенням концентрації наповнювача від 65 до 90 мас.%. У той же час, композити на основі Latex 2012 показують вищий

рівень водопоглинання, який зростає від 4,42 до 6,40 % за аналогічного підвищення вмісту відсівів андезиту. Це свідчить про те, що Latex 2012 має меншу здатність запобігати проникненню вологи, імовірно, через менший розмір часток полімеру в дисперсії та, відповідно, менш щільну структуру порівняно з Policril 590. Ці дані свідчать про те, що зі зростанням концентрації відсівів андезиту у матриці відбувається активне формування порових структур, що може бути пов'язане з утворенням мікропор і повітряних включень. Такий ефект сприяє збільшенню загального об'єму пор та створенню більш розвиненої порової структури в ПКМ, що є важливим для матеріалів, призначених для ізоляційних та теплоізоляційних цілей.

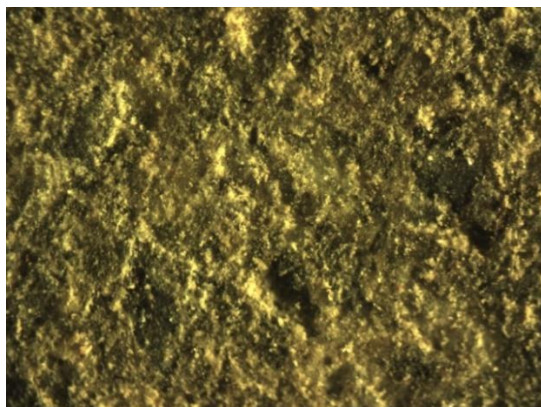
В свою чергу, оптичний аналіз зразків композитів (Рис. 4.1) дозволив оцінити розподіл пор у матеріалі та підтвердити висновки щодо зміни порової структури залежно від концентрації наповнювача.



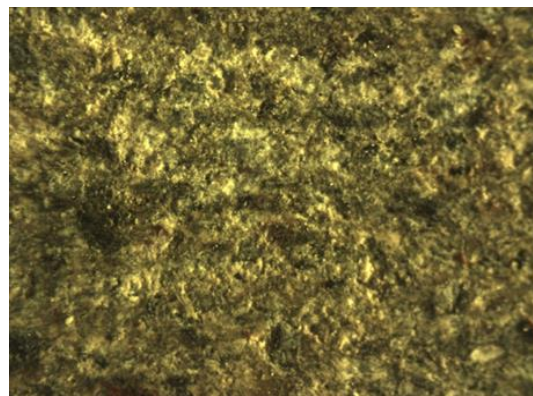
Policril 590+ відсів андезиту 65 %



Policril 590+ відсів андезиту 85 %



Latex 2012+ відсів андезиту 65 %



Latex 2012+ відсів андезиту 85 %

Рисунок 4.1 – Оптичний аналіз порової структури ПКМ

З представлених фотографій видно нерівномірний розподіл пор у композитах, причому зразки з вищим вмістом відсівів андезиту характеризуються більшою кількістю великих пор. Це може бути пов'язано з неоднорідним розподілом наповнювача в матриці при високих концентраціях, що створює додаткові мікропори між частинками андезиту.

Дослідження ізотерм сорбції азоту (Рис. 4.2) дозволило оцінити питому поверхню композитів з відсівами андезиту та об'єм пор у матеріалах.

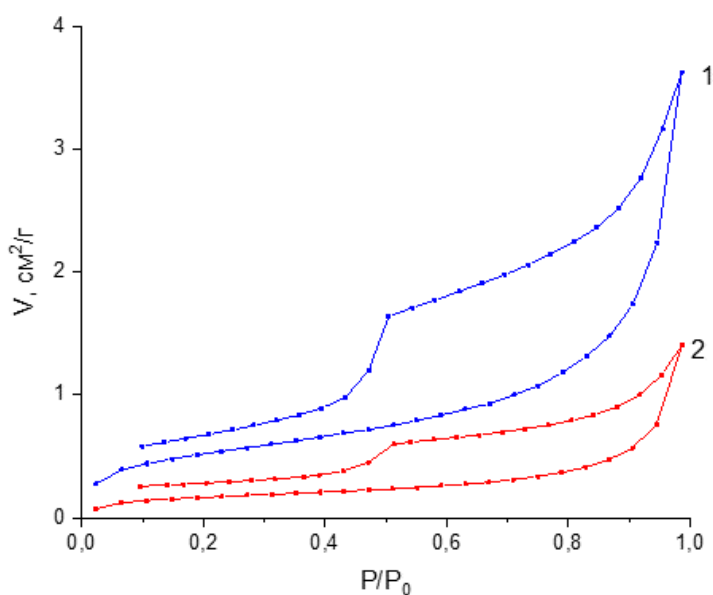


Рисунок 4.2 – Ізотерми сорбції азоту для систем на основі відсівів андезиту з використанням зв'язуючого: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Встановлено, що ізотерми сорбції азоту (Рис. 4.2) для досліджуваних зразків відповідають ізотермам типу II (b) за класифікацією де Бура [316], що є характерним для матеріалів із пористою структурою. Така сорбційна поведінка супроводжується явищем капілярної конденсації, яке формує петлю гістерезису. Наявність гістерезису вказує на мікропористу будову композитів.

Це підтверджується результатами розподілу пор за радіусом (Рис. 4.3).

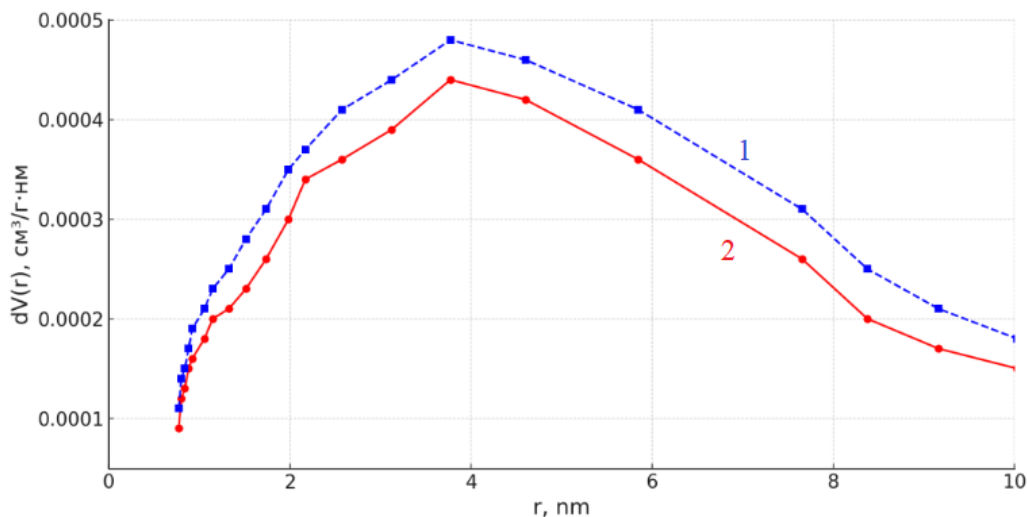


Рисунок 4.3 – Розподіл пор за радіусом для систем з використанням відсівів андезиту

Композити з Latex 2012 демонструють більшу кількість пор у діапазоні 2-4 нм, що сприяє збільшенню загального об'єму пор. Це обумовлено меншим розміром частинок полімеру в дисперсії Latex 2012 (140 нм), що дозволяє ефективніше заповнювати міжчасткові простори, не блокуючи повністю пористу структуру. Натомість для Policril 590, з більшими частинками полімеру (200 нм), спостерігається більш щільне покриття частинок червоного шламу, що частково блокує пори, зменшуючи загальний об'єм пор і питому поверхню, що узгоджується з характеристиками порової структури, наведеними у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Характеристика порової структури

Зразки	Питома поверхня БЕТ, м²/г	Загальний об'єм пор при $P/P_0 = \text{до } 1$, см³/г	Середній розмір пор, нм
Відсів андезиту	11,91	$7,00 \cdot 10^{-3}$	2,34
Policril 590 + відсів андезиту	0,77	$2,18 \cdot 10^{-3}$	5,69
Latex 2012 + відсів андезиту	1,97	$5,24 \cdot 10^{-3}$	5,83

Відсіви андезиту характеризуються високою питомою поверхнею (11,91 м²/г), що сприяє їх активній взаємодії з полімерними матрицями. При поєднанні з акриловою дисперсією Policril 590 питома поверхня значно знижується до 0,77 м²/г, тобто у 15,7 разів менше порівняно з вихідним наповнювачем. Це свідчить про заповнення або блокування пор частинками полімерної матриці. У результаті композит має менший об'єм пор ($2,18 \cdot 10^{-3}$ см³/г) і більший середній розмір пор (5,69 нм), що вказує на зменшення загальної пористості структури з утворенням більших пор.

Застосування бутадієн-стирольної дисперсії Latex 2012 також призводить до зменшення питомої поверхні, яка становить 1,97 м²/г (у 6,1 разів менше, ніж у вихідних відсівів андезиту). Водночас, у порівнянні з Policril 590, цей композит зберігає більш розвинену пористу структуру, маючи більший об'єм пор ($5,24 \cdot 10^{-3}$ см³/г) та дещо більший середній розмір пор (5,83 нм). (Табл. 4.2).

Ці значення вказують на те, що композити на основі Latex 2012 мають розвиненішу поверхневу структуру, що може позитивно впливати на їхні сорбційні та ізоляційні властивості.

Незначна різниця в середніх розмірах пор розроблених композитів також може свідчити про різні механізми взаємодії між наповнювачем і зв'язуючим, що впливає на структуру та розмір пор у ПКМ.

Вивчення порової структури ПКМ з використанням відсівів андезиту показало, що зміна концентрації наповнювача суттєво впливає на пористість матеріалу, його водопоглинання, густину та ізоляційні властивості. Композити з вищим вмістом андезиту характеризуються більш розвиненою поровою структурою, що забезпечує їм покращені теплоізоляційні властивості, проте може знижувати механічну міцність. Отримані результати дозволяють оптимізувати склад та технологію виготовлення ПКМ з андезитом для конкретних умов експлуатації, зокрема для сфер, де необхідні високі ізоляційні показники або спеціальні сорбційні властивості.

4.1.1.1 Вплив гранулометричного складу та концентрації відсівів андезиту на пористість ПКМ. Згідно з даними літературних джерел [70, 317], ефективність полімерних композитів значною мірою визначається формою частинок, гранулометричним складом та концентрацією наповнювача. Зважаючи на це, цікавим було відстежити як гранулометричний склад відсівів андезиту впливає на пористість ПКМ з їх використанням.

В розділі 2 відзначалось, що гранулометричний склад відсівів андезиту характеризується бімодальним розподілом частинок: близько 5 % їх мають розміри менше 63 мкм, тоді як понад 40 % – більше 630 мкм (Рис. 4.4).

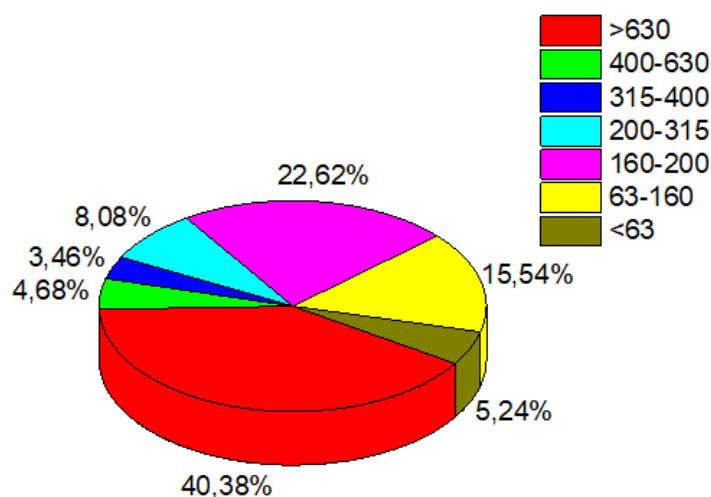


Рисунок 4.4 – Гранулометричний склад досліджуваного зразку відсівів андезиту (після попередньої подрібнення)

Такий розподіл дозволяє комбінувати частинки різного розміру для оптимізації пакування в полімерній матриці, що мінімізує утворення пор і покращує механічні властивості композитів.

То ж було прийнято рішення проаналізувати композиційні системи на основі сополімеру Latex 2012 (зважаючи на те, що композити на його основі показали більш розвинену структуру з попереднього дослідження) та відсівів андезиту, при цьому змінюючи гранулометричний склад відсівів андезиту. Для вивчення були підготовлені зразки з різним розподілом частинок наповнювача: поліфракційний андезит (Апф), а також монофракційні проби,

спеціально підібрані за розміром частинок. Монофракційний крупнодисперсний зразок (Амг) включав частинки розміром 1,6-2,0 мм, тоді як тонкодисперсний зразок (Атд) складався з частинок розміром менше 0,5 мм. Такий підхід дозволив оцінити вплив гранулометричного складу на пористість, структуру та властивості створених композитів (Табл. 4.3) [318].

Таблиця 4.3 – Фізико-механічні властивості композитів

Наповнювач	Концентрація, %	Густина, г/см ³	Водопоглинання за 24 год, %	Пористість загальна, %	Пористість відкрита, %	Стираність, г/см ²	Модуль пружності, МПа
Андезит А _{пф} суміш фракцій	55	1,33	8,82	11,75	8,82	0,01	44
	65	1,53	5,1	8,06	4,44	0,008	75
	75	1,62	2,72	4,40	2,72	0,008	69
	85	1,23	2,14	4,0	2,43	0,018	83
Андезит А _{мг} фракція 1-2 мм	55	1,42	2,71	3,85	2,70	0,04	47
	65	1,42	5,38	7,67	5,38	0,010	68
	75	1,61	2,18	3,51	2,18	0,010	61
	85	1,77	1,81	3,2	5,38	0,026	56
Андезит А _{тд} фракція < 0,5	55	1,43	5,58	7,76	5,41	0,005	57
	65	1,54	4,32	6,66	4,82	0,006	48
	75	2,21	3,28	7,23	3,28	0,015	68
	85	1,85	1,83	3,39	1,83	0,044	72

Аналіз фізико-механічних властивостей композитів з різними гранулометричними характеристиками відсівів андезиту показав, що поліфракційний наповнювач (Апф) забезпечує зменшення загальної пористості та водопоглинання зі збільшенням концентрації наповнювача. Так, при концентрації наповнювача 55 мас.% загальна пористість становить 11,75 %, а водопоглинання – 8,82 %, тоді як при концентрації 85 мас.% ці показники зменшуються до 4,0 % та 2,14 % відповідно. Це свідчить про більш щільне пакування частинок різного розміру, що ефективно знижує обсяг пористої структури.

Композити з крупнодисперсними монофракційними відсівами андезиту (Амг), частинки якого мають розмір 0,16-0,20 мм, демонструють кращу

щільність при високих концентраціях наповнювача. Загальна пористість зменшується з 7,67 % при концентрації 55 мас.% до 3,2 % при концентрації 85 мас.%, однак водопоглинання знижується менш інтенсивно, ніж у випадку з поліфракційним наповнювачем. Це можна пояснити наявністю більших міжчасткових просторів між однорідними крупними частинками, що перешкоджає суттєвому зниженню водопоглинання [319].

Тонкодисперсні монофракційні відсівы андезиту (Атд) з розміром частинок менше 0,5 мм забезпечують найвищу щільність композитів при високих концентраціях наповнювача. Загальна пористість у цьому випадку зменшується з 7,76 % при 55 мас.% до 3,39 % при 85 мас.%, а водопоглинання – до 1,83 %. Це обумовлено тим, що тонкодисперсний наповнювач ефективніше заповнює міжчасткові простори, формуючи щільну структуру композиту з мінімальною загальною та відкритою пористістю.

Таким чином, гранулометричний склад наповнювача відіграє ключову роль у формуванні пористості та структури композитів. Поліфракційні частинки відсівів андезиту сприяють рівномірному розподілу наповнювача і зниженню пористості завдяки заповненню пор різними за розміром частинками. Крупнодисперсний наповнювач створює більші пори, тоді як тонкодисперсний забезпечує утворення щільнішої структури з мінімальною пористістю. Оптимізація гранулометричного складу дозволяє регулювати фізико-структурні властивості композитів залежно від вимог до їх застосування.

При дослідженні механічних властивостей встановлено, що зі зростанням вмісту андезиту від 55 до 85 мас.% відбувається зміна модуля пружності композитів, причому характер цієї залежності визначається гранулометричним складом наповнювача. Найвищі значення модуля пружності досягаються при використанні суміші фракцій андезиту (Апф) за умови високої концентрації (85 %), що вказує на її оптимальну здатність до армування полімерної матриці. Тонкодисперсна фракція (Атд) забезпечує підвищення механічної міцності композитів за середнього вмісту наповнювача

(65–75 %), тоді як крупнодисперсна фракція (Амг) демонструє нижчу ефективність, імовірно через обмежену площу контакту з полімером.

Композити з високим вмістом андезиту характеризуються низькою стиранністю, що є важливою перевагою для застосування в умовах інтенсивного тертя. Найкращі показники зносостійкості спостерігаються при використанні суміші фракцій наповнювача за концентрації 85 мас.%, що свідчить про ефективне зміцнення структури матеріалу та його стійкість до абразивного впливу.

Також було відстежено як хімічний склад та розмір частинок полімерної дисперсії впливають на пористість композитів. З цією метою було розроблено композити відповідного фракційного складу, але з використанням стирол-акрилової дисперсії Latex DC 640 (розмір частинок полімеру 50 нм).

При використанні поліфракційних відсівів андезиту Апф у порівнянні з дисперсним наповнювачем Атд, зразки композиту на основі матриці Latex 2012 демонструють підвищене водопоглинання (8,8-2,1 % проти 5,6-1,8 %) та меншу густину (1,33-1,85 г/см³ проти 1,42-1,98 г/см³) (Рис. 4.5, 4.6).

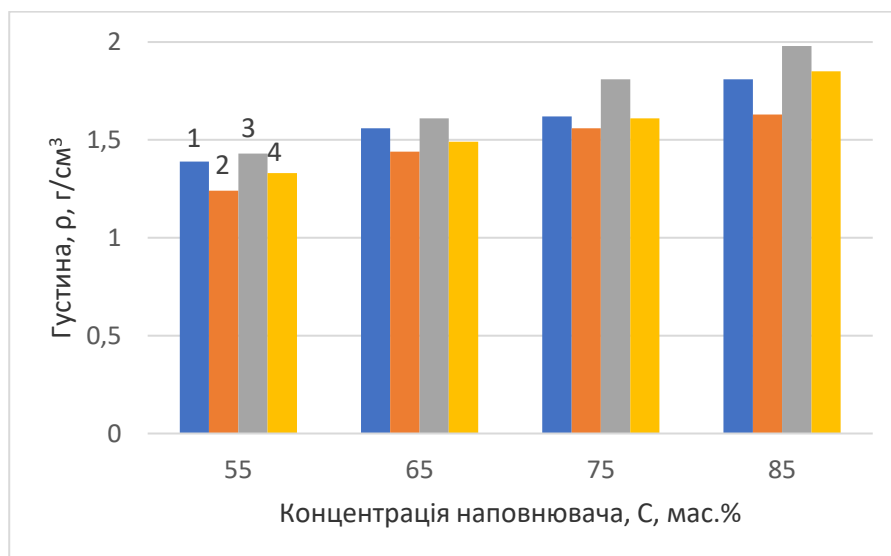


Рисунок 4.5 – Залежність густини композитів системи: 1 – Latex 640+Атд;
2 – Latex 640+Апф; 3 – Latex 2012+ Атд; 4 – Latex 2012+Апф

Варто зазначити, що аналогічна закономірність спостерігається при заміні зв'язуючого на Latex 640, хоча кількісні показники дещо відрізняються.

Для дисперсних відсівів андезиту Атд водопоглинання становить 10,2-3,8 %, а для поліфракціонованого Апф – 14,9-4,2 %. Густина нижча у випадку поліфракційного наповнювача (1,35-1,62 г/см³ проти 1,42-1,78 г/см³).

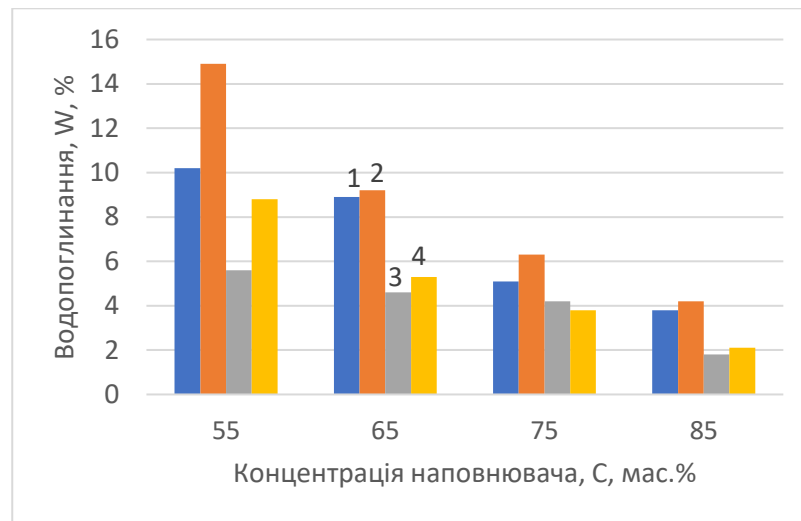


Рисунок 4.6 – Залежність водопоглинання композитів системи: 1 – Latex 640+Атд; 2 – Latex 640+Апф; 3 – Latex 2012+Атд; 4 – Latex 2012+Апф

Структурні відмінності досліджуваних зразків композитів обумовлені особливостями пористої структури. Розрахунки на основі отриманих результатів показали, що використання дисперсного наповнювача, у порівнянні з поліфракційним, призводить до зменшення як загальної, так і відкритої пористості. Ця закономірність спостерігається незалежно від типу використовуваного зв'язуючого (Табл. 4.4).

Таблиця 4.4 – Порівняльні властивості композитів

Параметри	Композит з використанням Latex 2012		Композит з використанням Latex DC 640	
	Апф	Атд	Апф	Атд
Загальна пористість, %	11,8-4,0	7,8-3,4	68,2-59,2	34,9-27,4
Відкрита пористість, %	8,8-2,4	5,4-1,8	18,5-3,7	15,8-7,5
Питома частка відкритих пор	0,74-0,60	0,69-0,53	0,31-0,05	0,58-0,21
Густина, г/см ³	1,33-1,85	1,42-1,98	1,35-1,62	1,42-1,78
Водопоглинання, %	8,82-2,41	5,58-1,83	14,9-4,2	10,2-3,8

Значне збільшення пористості композитів при використанні Latex DC 640 порівняно з Latex 2012 обумовлено фізико-хімічними властивостями зв'язуючих, зокрема меншим розміром частинок Latex DC 640 (50 нм проти 140 нм для Latex 2012) та його нижчою в'язкістю (20 мПа·с проти 200 мПа·с для Latex 2012). Менший розмір частинок Latex DC 640, хоча і сприяє проникненню у дрібні пори, не забезпечує достатнього міжфазного контакту для ефективного ущільнення структури композиту. Низька в'язкість Latex DC 640 обмежує здатність зв'язуючого утримувати частинки наповнювача та рівномірно їх розподіляти, що призводить до утворення значно більшої кількості пор та зниження щільності матриці.

Ці характеристики впливають на здатність Latex DC 640 формувати щільний полімерний шар на поверхні частинок наповнювача, що зумовлює збільшення як загальної, так і відкритої пористості композитів. Зокрема, для композитів із Latex DC 640 загальна пористість досягає 68,2-59,2 % у разі використання поліфракційного наповнювача та 34,9-27,4 % для тонкодисперсного, що значно перевищує показники для Latex 2012, які варіюються в межах 11,8-4,0 % і 7,8-3,4 % відповідно. Відкрита пористість також істотно зростає для Latex DC 640 (18,5-3,7 % для поліфракційного наповнювача та 15,8-7,5 % для тонкодисперсного) порівняно з Latex 2012 (8,8-2,4 % та 5,4-1,8 % відповідно).

Зменшення густини композитів з Latex DC 640 (1,35-1,62 г/см³) та підвищення водопоглинання (14,9-4,2 %) свідчать про те, що отримані пори не лише чисельніші, але й мають кращу взаємозв'язність, що також пов'язано із менш ефективним блокуванням пор через низьку в'язкість та недостатнє ущільнення полімерної матриці. У той же час Latex 2012, завдяки своїй більшій в'язкості та розміру частинок, забезпечує формування більш щільної структури композитів із мінімальною загальною та відкритою пористістю [320].

Отже, властивості Latex DC 640, такі як низька в'язкість і малий розмір частинок, а також концентрація наповнювача і його гранулометричний склад

визначають характер пористості композитів, що є критично важливим для розуміння процесів формування структури матеріалів та їх подальших експлуатаційних характеристик.

4.1.2 Порова структура ПКМ з використанням відсівів перліту та цеоліту

При використанні інших відходів гірничого видобутку, а саме відсівів перліту і андезиту як наповнювачів ПКМ встановлено, що тенденція залежності їх властивостей від концентрації наповнювача подібна до розглянутої для відсівів андезиту. Аналіз властивостей цих композитів виявив різноманітність характеристик пористої структури, які були оцінені на основі низки фізико-механічних параметрів. При цьому були зафіксовані суттєві відмінності, що безпосередньо залежать від типу застосованого полімерного зв'язуючого (Табл. 4.5).

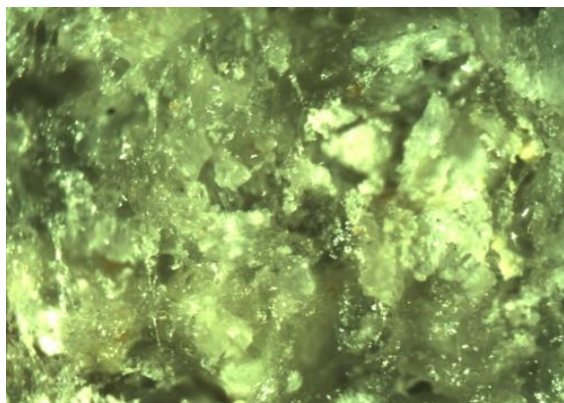
Таблиця 4.5 – Склад і властивості композиційного матеріалу

Склад КМ	Концентрація наповнювача, С, мас. %	Показники			
		Водопоглинання через 24 год, %	Відкрита пористість, %	Загальна пористість, %	Середня густина, г/см ³
Policril 590 + відсів перліту	65	2,63	3,58	7,67	1,36
	75	6,45	9,02	17,70	1,40
	85	7,08	11,13	30,99	1,57
	90	8,41	13,55	35,72	1,61
Latex 2012 + відсів перліту	65	3,42	4,67	5,42	1,37
	75	4,16	5,96	13,87	1,43
	85	7,89	12,67	24,43	1,61
	90	8,59	14,38	31,73	1,67
Policril 590 + відсів цеоліту	65	3,35	4,84	11,50	1,44
	75	3,73	5,64	20,61	1,51
	85	8,21	13,27	30,01	1,61
	90	9,28	15,46	34,03	1,66
Latex 2012 + відсів цеоліту	65	3,91	5,29	7,23	1,35
	75	6,36	9,32	19,76	1,46
	85	13,90	20,41	24,70	1,47
	90	14,16	21,35	28,79	1,51

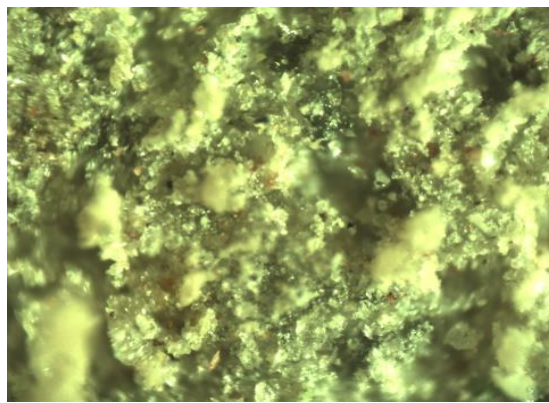
Результати досліджень показали, що фізико-механічні властивості композитних матеріалів значною мірою залежать від типу і концентрації наповнювачів. Зокрема, було встановлено, що зі збільшенням концентрації наповнювачів, таких як перліт і цеоліт, у композитах спостерігається зростання водопоглинання та середньої густини. Проте ступінь цих змін варіюється залежно від типу наповнювача. Наприклад, у композитах на основі акрилової дисперсії Policril 590 водопоглинання для цеоліту знаходиться в межах 3,35-9,28 мас.%, що є вищим, ніж для перліту (2,63-8,41 мас.%). Аналогічна тенденція спостерігається при використанні Latex 2012, але зі збільшенням значень водопоглинання: для перліту – 3,42-8,59 мас.%, для цеоліту – 3,91-14,16 мас.%.

Аналіз пористої структури виявив лінійну залежність між зростанням пористості та концентрацією наповнювача (Табл. 4.5). Для композитів з перлітом на основі Policril 590 відкрита пористість зростає від 3,58 % до 13,55 % зі збільшенням концентрації наповнювача, що є дещо нижчим у порівнянні з цеолітом (4,84-15,46 %). У композитах на основі Latex 2012 спостерігається аналогічна тенденція, але зі збільшенням значень пористості до 4,67-14,38 % для перліту і 5,29-21,35 % для цеоліту. Крім того, при переході від зв'язуючого Policril 590 до Latex 2012 спостерігається збільшення загальної пористості композитів з перлітом з 7,64 % до 35,72 %, тоді як для цеоліту зменшення становить 11,50-34,03 % проти 7,23-28,76 %. Ці особливості підкреслюють значущість вибору полімерного зв'язуючого з різною в'язкістю для формування пористої структури композитних матеріалів.

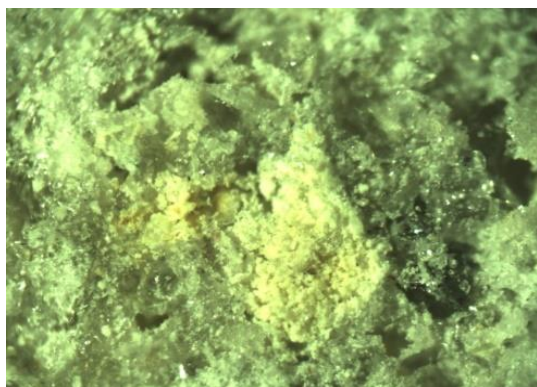
Дослідження структури зразків виявило, що використання зв'язуючого з підвищеною в'язкістю (Policril 590) сприяє зростанню пористості композитів за однакової концентрації наповнювача. Метод оптичної мікроскопії надав переконливі візуальні підтвердження відмінностей у пористій структурі, що свідчить про суттєвий вплив в'язкості зв'язуючого та розміру полімерних частинок у водній дисперсії на формування пористості композитних матеріалів (Рис. 4.7) [321].



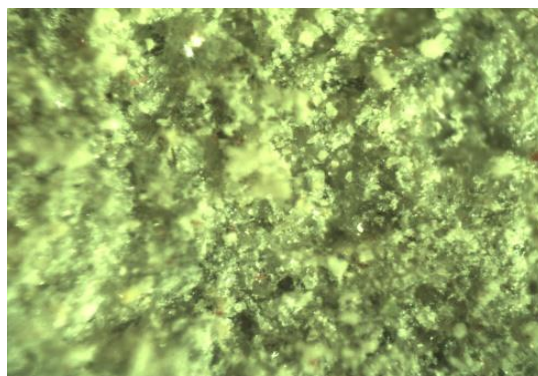
Policril 590+ відсів перліту 65 %



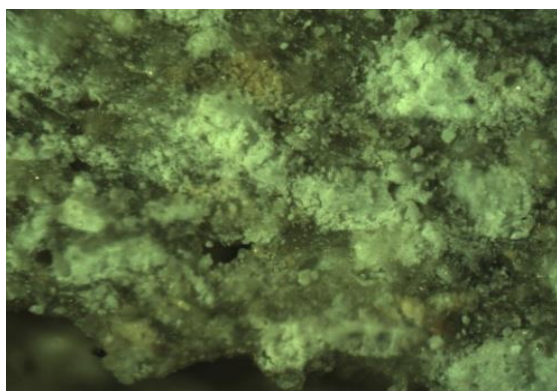
Policril 590+ відсів перліту 85 %



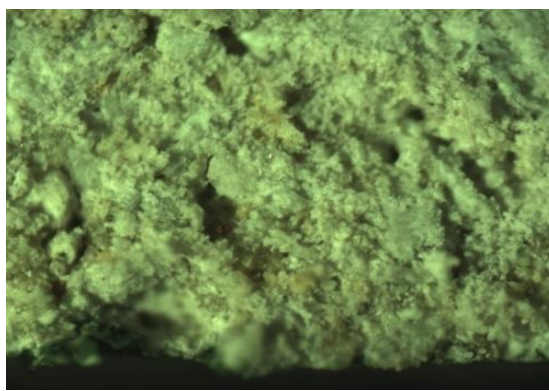
Latex 2012+ відсів перліту 65 %



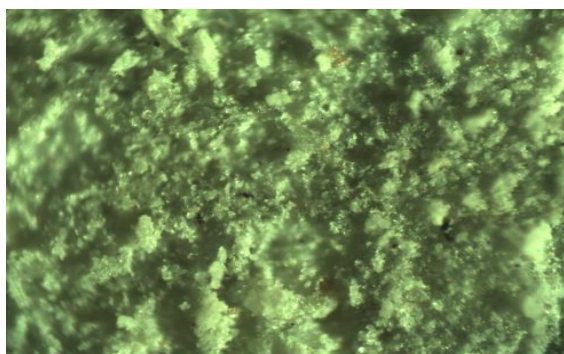
Latex 2012+ відсів перліту 85 %



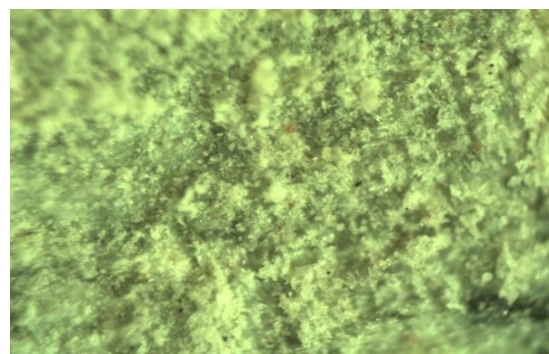
Policril 590+ відсів цеоліту 65 %



Policril 590+ відсів цеоліту 85 %



Latex 2012+ відсів цеоліту 65 %



Latex 2012+ відсів цеоліту 85 %

Рисунок 4.7 – Оптичний аналіз порової структури ПКМ

На основі проведеного оптичного аналізу порової структури композитів, встановлено низку важливих закономірностей. Полімерна матриця Policril-590 при концентрації наповнювача 65 % (як для перліту, так і для цеоліту) демонструє значну пористість із порівняно великими порожнинами, які рівномірно розподілені в матеріалі. При підвищенні концентрації наповнювача до 85% спостерігається зростання загальної пористості, однак водночас відзначається більш виражена агломерація частинок наповнювача, що призводить до зменшення однорідності порової структури. У свою чергу, полімерна матриця Latex-2012 при концентрації наповнювача 65 % утворює структуру з дрібнішими порами, які відрізняються більш рівномірним розподілом, що свідчить про високу здатність цієї матриці ефективно утримувати наповнювач. При концентрації 85 % у композитах на основі Latex-2012 спостерігається ущільнення структури та зменшення розмірів пор, що може бути зумовлено збільшенням кількості частинок наповнювача і їхньою тіснішою взаємодією.

Аналізуючи вплив типу наповнювача, встановлено, що перліт при однаковій концентрації (65 % або 85 %) формує пори більшого розміру. Це дозволяє використовувати композити з перлітом для задач, що потребують високої пористості, наприклад у теплоізоляційних матеріалах. Натомість цеоліт формує щільнішу структуру з меншими, проте численнішими порами, що є перспективним для створення матеріалів з покращеними сорбційними або фільтраційними властивостями.

Загалом зі збільшенням концентрації наповнювача спостерігається ущільнення структури композитів із одночасним зменшенням розміру пор і їхньої рівномірності. Матриця Policril-590 формує менш щільну структуру порівняно з Latex-2012, що може бути зумовлено особливостями взаємодії полімерних матриць із наповнювачами. Отримані результати дозволяють зробити висновок, що для досягнення оптимальних характеристик композитів тип наповнювача та його концентрацію слід підбирати залежно від функціонального призначення матеріалу.

Для більш точного аналізу пористості розроблених систем був проведений БЕТ-аналіз для щітки питомої поверхні та розміру пор. За результатами цього аналізу побудували ізотерми сорбції азоту (Рис. 4.8). На представлених ізотермах сорбції чітко простежуються особливості взаємодії наповнювачів із полімерними матрицями.

Для цеоліту спостерігаються типові ізотерми адсорбції мікропористих матеріалів, які характеризуються насиченням адсорбції при низьких значеннях відносного тиску (P/P_0). Ізотерма системи на основі Latex-2012 має нижчий загальний рівень адсорбції порівняно із системою на основі Policril-590, що свідчить про менший об'єм пор у першій системі. Водночас більш полого форма ізотерми для Latex-2012 вказує на формування рівномірнішої порової структури з меншою кількістю макропор. Система із Policril-590 демонструє вищий об'єм адсорбованого газу, що вказує на наявність більшого об'єму мезо- та макропор, які формуються через агрегацію цеоліту у цій матриці.

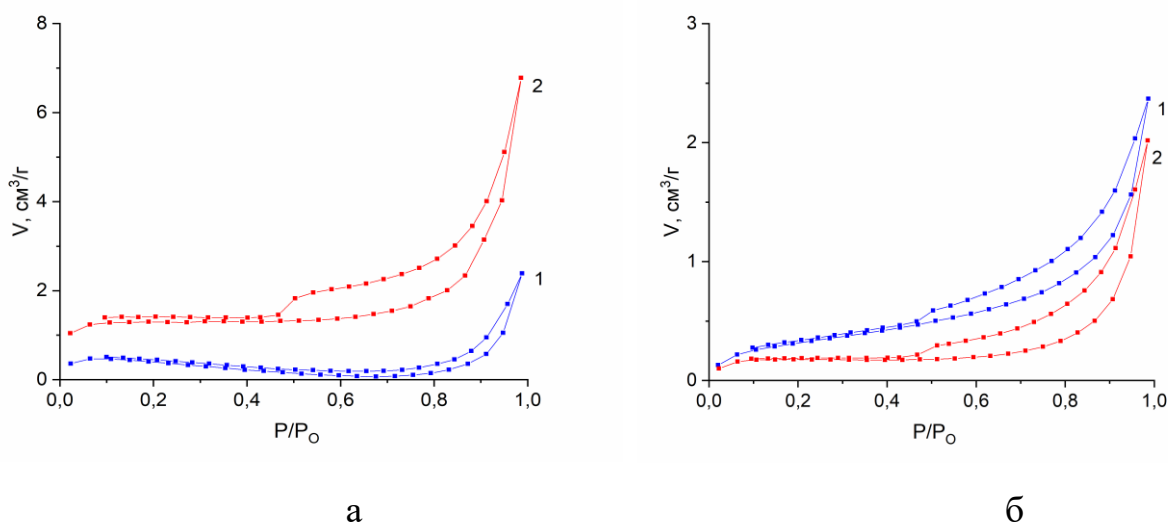
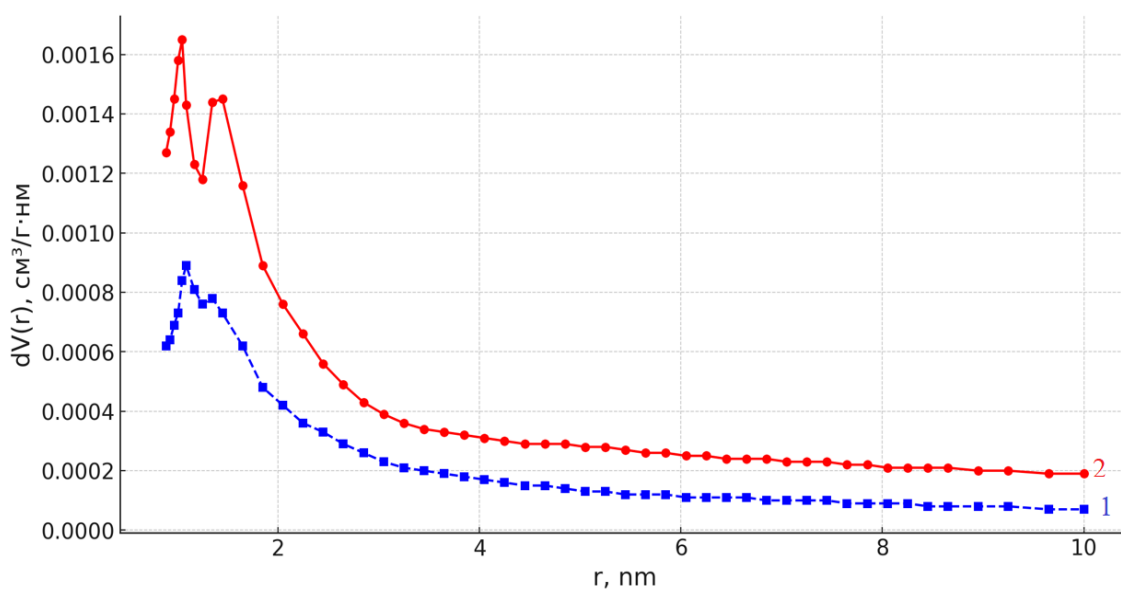


Рисунок 4.8 – Ізотерми сорбції азоту для систем на основі відсівів цеоліту (а) та перліту (б) з використанням зв'язуючого: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Для перліту спостерігаються інші тенденції. Ізотерми мають менший загальний рівень адсорбції, що свідчить про меншу питому поверхню цього наповнювача порівняно з цеолітом. У системах із Latex-2012 (Рис. 4.8 б, крива

1) спостерігається вищий рівень адсорбції при всіх значеннях P/P_0 , що свідчить про більший загальний об'єм пор порівняно з системами на основі Policril-590 (Рис. 4.8 б, крива 2). Ізотерма для Policril-590 має менший підйом на високих значеннях P/P_0 , що свідчить про менший об'єм пор і переважання мезо- та макропор у цій системі. Натомість Latex-2012 дозволяє зберегти більший загальний об'єм пор, демонструючи більш ефективну взаємодію з перлітом та рівномірнішу пористу структуру.

Розподіл пор за розміром показав (Рис. 4.9) суттєві відмінності у впливі матриць на формування пористої структури. У системах із цеолітом для матриці Latex 2012 (Рис. 4.9 а, крива 1) спостерігається рівномірний розподіл пор із основним піком у діапазоні радіусів 1-2 нм, що характерно для мікропористої структури. Після 2 нм кількість пор поступово зменшується, але їх присутність ще відчутна, що свідчить про ширший діапазон розподілу. У свою чергу, для матриці Policril 590 (Рис. 4.9 а, крива 2) пік також розташований у діапазоні 1-2 нм, однак об'єм пор є більшим, а після 2 нм кількість пор практично зникає. Це вказує на те, що Policril 590 сприяє формуванню вузької мікропористої структури. Latex 2012 у системах із цеолітом забезпечує більш рівномірний розподіл пор із ширшим діапазоном радіусів, тоді як Policril 590 концентрує об'єм пор у мікропористій області.



а

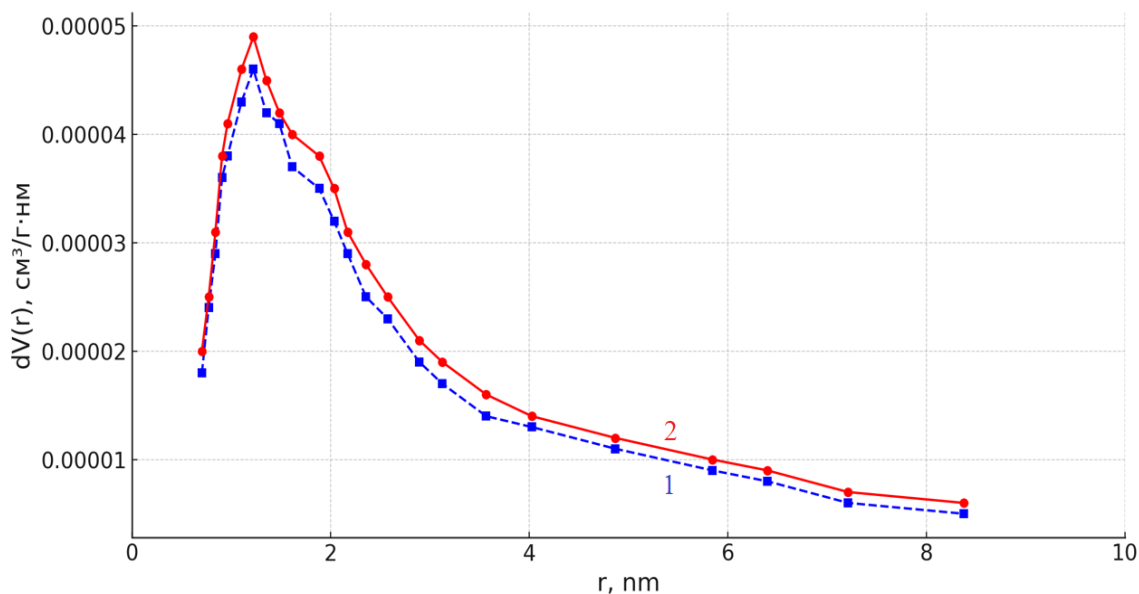


Рисунок 4.9 – Розподіл пор за радіусом для систем на основі відсівів цеоліту (а) та перліту (б) з використанням зв'язуючого: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Для систем із перлітом Latex 2012 (Рис. 4.9 б, крива 1) основний пік розподілу в діапазоні 1,5-2,5 нм, що відповідає переважанню мезопор. Розподіл пор у цій системі є рівномірним, і навіть у діапазоні понад 2,5 нм кількість пор поступово зменшується, залишаючись значущою до 8 нм. Натомість у системі з Policril 590 (Рис. 4.9 б, крива 2) пік також розташований у діапазоні 1,5-2,5 нм, але значення об'єму пор є більшими. Після 2,5 нм кількість пор зменшується значно швидше, що свідчить про більш різке зниження об'єму пор із більшими радіусами. Таким чином, Latex 2012 у системах із перлітом забезпечує рівномірніший розподіл мезопор на ширшому діапазоні радіусів, тоді як Policril 590 концентрує об'єм пор у вузькому діапазоні 1,5-2,5 нм.

Загалом, для цеоліту матриця Policril 590 забезпечує більший об'єм пор у мікропористому діапазоні, але Latex 2012 формує більш рівномірний розподіл пор із ширшим діапазоном розмірів. Для перліту Latex 2012 також формує більш рівномірний розподіл із ширшим діапазоном радіусів, тоді як Policril 590 концентрує об'єм пор у межах 1.5-2.5 нм. Таким чином, Latex 2012 є універсальною матрицею для створення композитів із рівномірним

розподілом пор на ширшому діапазоні радіусів, тоді як Policril 590 сприяє формуванню структур із більшим об'ємом пор у вузьких діапазонах (мікропори для цеоліту та мезопори для перліту). Це вказує на можливість цілеспрямованого використання цих матриць залежно від функціонального призначення матеріалу.

Отже матриця Latex 2012 забезпечує рівномірний розподіл пор у ширшому діапазоні радіусів як для відсівів перліту так і цеоліту, що робить її універсальною для створення композитів із більш збалансованою пористістю. Policril 590, навпаки, концентрує пори у вузькому діапазоні, забезпечуючи більший об'єм мікропор для відсівів цеоліту та мезопор для відсівів перліту. Вибір матриці повинен визначатися функціональним призначенням матеріалу: Latex 2012 підходить для задач, де важлива рівномірність пористості, а Policril 590 – для структур із чітко вираженими пористими властивостями у певному діапазоні.

Розподіл пор за радіусом надає детальну інформацію про структуру пористості матеріалів, однак для оцінки загальних характеристик порової структури важливо врахувати також інтегральні параметри, такі як питома поверхня, загальний об'єм пор та середній розмір пор. Ці параметри (Табл. 4.6) дозволяють узагальнити отримані дані та порівняти пористість різних систем у числовому вираженні.

Таблиця 4.6 – Характеристика порової структури

Зразки	Питома поверхня БЕТ, м ² /г	Загальний об'єм пор при P/P ₀ = до 1, см ³ /г	Середній розмір пор, нм
Відсів перліту	2,20	$1,00 \cdot 10^{-3}$	2,65
Policril 590 + відсів перліту	0,87	$3,12 \cdot 10^{-3}$	7,14
Latex 2012 + відсів перліту	1,21	$3,51 \cdot 10^{-3}$	6,07
Відсів цеоліту	11,68	$7,00 \cdot 10^{-3}$	2,33
Policril 590 + відсів цеоліту	5,39	$9,32 \cdot 10^{-3}$	3,89
Latex 2012 + відсів цеоліту	2,21	$3,94 \cdot 10^{-3}$	3,34

Зокрема, вони дозволяють оцінити вплив матриць Latex 2012 та Policril 590 на формування мікро- та мезопор, а також визначити оптимальні умови для створення композитів із заданими властивостями.

Для систем на основі відсівів перліту помітно (Табл. 4.6), що використання матриці Policril 590 призводить до значного зменшення питомої поверхні ($0,87 \text{ м}^2/\text{г}$) порівняно з вихідним наповнювачем ($2,20 \text{ м}^2/\text{г}$) і системою з Latex 2012 ($1,21 \text{ м}^2/\text{г}$). Це узгоджується з графіками розподілу пор, де для системи з Policril 590 спостерігається концентрування пор у вузькому діапазоні мезопор ($1,5\text{-}2,5 \text{ нм}$), що зменшує загальну кількість доступних пор на поверхні. Водночас загальний об'єм пор для Policril 590 ($3,12 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$) значно перевищує значення для вихідних відсівів перліту ($1,00 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$), що свідчить про більш щільну упаковку пор і більший об'єм доступного простору. Збільшення середнього розміру пор до $7,14 \text{ нм}$ порівняно з вихідним наповнювачем ($2,65 \text{ нм}$) також підтверджує тенденцію до формування більшої кількості мезопор, що було помітно на ізотермах сорбції та в оптичних мікроскопічних дослідженнях, де відзначалася нерівномірність порової структури. Latex 2012 демонструє більш рівномірний розподіл пористості, що узгоджується із середнім розміром пор $6,07 \text{ нм}$ і збереженням порівняно високої питомої поверхні ($1,21 \text{ м}^2/\text{г}$) в порівнянні з Policril 590 [322].

У системах на основі відсівів цеоліту вихідний матеріал демонструє найвищу питому поверхню ($11,68 \text{ м}^2/\text{г}$) і найменший середній розмір пор ($2,33 \text{ нм}$), що відповідає характерній мікропористій структурі цеоліту. Системи з Policril 590 демонструють зменшення питомої поверхні до $5,39 \text{ м}^2/\text{г}$ і збільшення середнього розміру пор до $3,89 \text{ нм}$, що свідчить про зменшення кількості мікропор та перехід до мезопористої структури. Ці спостереження узгоджуються з ізотермами сорбції, де видно більший об'єм адсорбції в області мезопор для цієї системи, і з розподілом пор за радіусом, де пік також зміщується до більших радіусів. Latex 2012 забезпечує проміжні характеристики з питомою поверхнею $2,21 \text{ м}^2/\text{г}$ і середнім розміром пор $3,34 \text{ нм}$, що відповідає більш рівномірному розподілу пористості та підтверджує

спостереження з графіків, де ця матриця демонструє менший об'єм мікропор, але більш збалансований розподіл мезопор.

Таким чином, наведені в таблиці дані узгоджуються з попередніми дослідженнями, доповнюючи розподіл пор за радіусом, ізотерми сорбції та результати оптичної мікроскопії. Latex 2012 сприяє збереженню рівномірного розподілу пор у ширшому діапазоні розмірів, тоді як Policril 590 концентрує пори у вузькому діапазоні, забезпечуючи більший об'єм пор, але меншу питому поверхню. Це демонструє потенціал кожної матриці для створення композитів із певними пористими характеристиками залежно від їх функціонального призначення.

4.2 Характеристика порової структури композитів з використанням наповнювачів техногенного походження

Порова структура полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) відіграє ключову роль у визначенні їхніх функціональних властивостей, таких як міцність, теплоізоляція, водопоглинання та хімічна стійкість. Використання наповнювачів техногенного походження, зокрема золи винесення, дозволяє створювати матеріали із заданими характеристиками завдяки їхній унікальній мікро- та мезопористій структурі. Детальний аналіз пористості цих композитів забезпечує розуміння взаємодії наповнювача з полімерною матрицею та впливу процесів формування структури на основні показники матеріалів.

4.2.1 Порова структура ПКМ з використанням золи винесення

Дослідження порової структури полімерних композиційних матеріалів на основі золи винесення Бурштинської (Зола Б) та Курахівської (Зола К) ТЕС дозволяє встановити особливості взаємодії наповнювача з полімерною матрицею. Як матриці були використані ті ж водні дисперсії Policril 590 і Latex 2012, що і в попередніх дослідженнях, а концентрація наповнювача варіювалась в тих же межах 65-90 мас.%.

Змінюючи вид золи та її вміст у ПКМ отримували композити з різною поровою структурою. В Табл. 4.7 приведено склад розроблених композитів з використанням зол та їх характеристики порової структури.

Таблиця 4.7 – Склад і властивості композиційного матеріалу

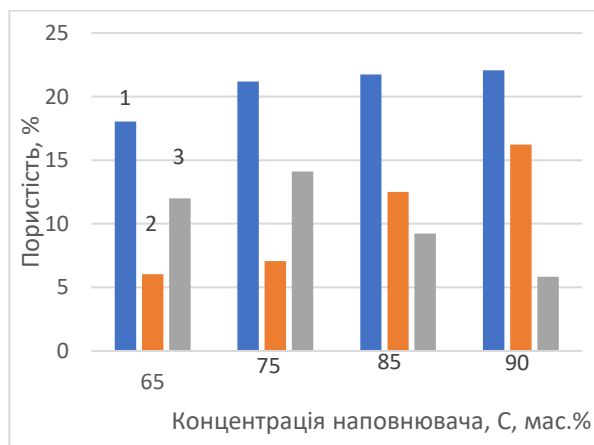
Склад композиту	Концентрація наповнювача, С, мас. %	Показники			
		Водопоглинання через 24 год, %	Відкрита пористість, %	Загальна пористість, %	Середня густина, г/см ³
Policril 590 + Зола Б	65	4.2	6.03	18.04	1.44
	75	4.6	7.07	21.19	1.54
	85	7.8	12.50	21.74	1.56
	90	10.3	16.23	22.06	1.57
Latex 2012 + Зола Б	65	7.2	9.17	13.74	1.28
	75	7.3	11.61	17.17	1.52
	85	8.5	12.90	18.21	1.59
	90	10.9	18.40	22.62	1.68
Policril 590 + Зола К	65	6.3	8.62	12.52	1.33
	75	7.9	10.67	15.79	1.35
	85	8.2	12.98	21.90	1.59
	90	11.2	18.75	23.19	1.68
Latex 2012 + Зола К	65	4.7	6.45	13.32	1.36
	75	9.6	14.62	27.57	1.53
	85	10.8	16.77	30.54	1.55
	90	12.7	19.79	32.01	1.56

Виходячи з даних Табл. 4.7 можна відмітити такі основні закономірності. При збільшенні концентрації наповнювача з 65 до 90 мас.% у всіх досліджуваних системах спостерігається зростання водопоглинання, відкритої та загальної пористості, а також незначне підвищення середньої густини.

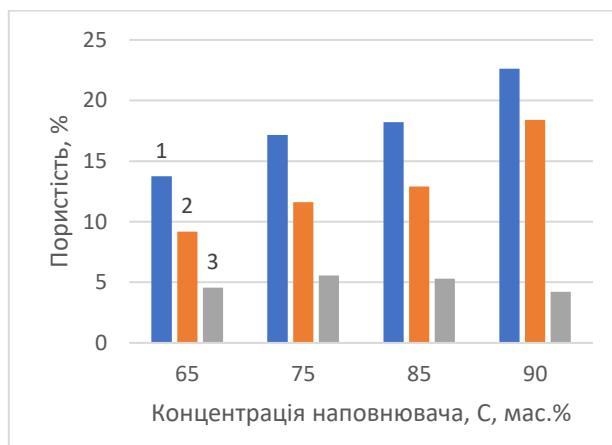
У системах з використанням полімерної матриці Policril 590 і золи Б відзначено мінімальне водопоглинання серед усіх досліджених систем, яке становило 4,2% при концентрації наповнювача 65 мас.% і зросло до 10,3 % при 90 мас.%. Відкрита пористість у цих матеріалах змінювалася в межах 6,03-16,23 %, загальна пористість – від 18,04 до 22,06 %, а густина становила 1,44-1,57 г/см³. У той же час у системах з Policril 590 і золою К показники

водопоглинання були дещо вищими – від 6,3 % до 11,2 %, а загальна пористість становила до 23,19 %. Це свідчить про більш значний вплив золи К на формування порової структури.

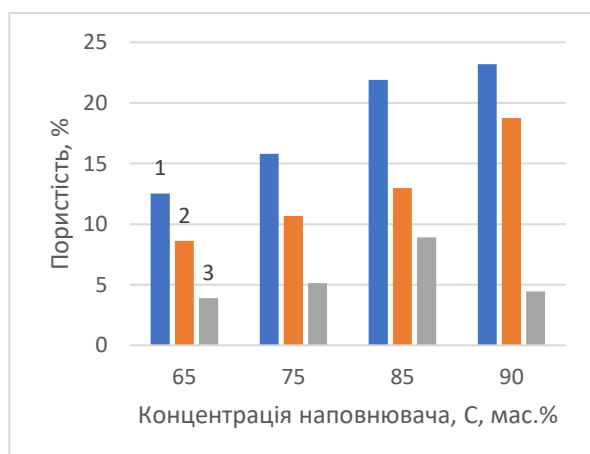
Системи на основі матриці Latex 2012 демонструють значно вищу пористість у порівнянні з Policril 590 (Рис. 4.10). Зокрема, у зразках із золою Б водопоглинання зростало з 7,2 % до 10,95 %, відкрита пористість – з 9,17 % до 18,4 %, а загальна пористість досягала 22,62 %. У зразках із золою К ці показники були ще вищими: водопоглинання становило 12,7 % при максимальній концентрації наповнювача, відкрита пористість – 19,79 %, загальна – 32,01 %, що є максимальними значеннями серед усіх досліджених систем. Густина цих матеріалів становила 1,36-1,56 г/см³.



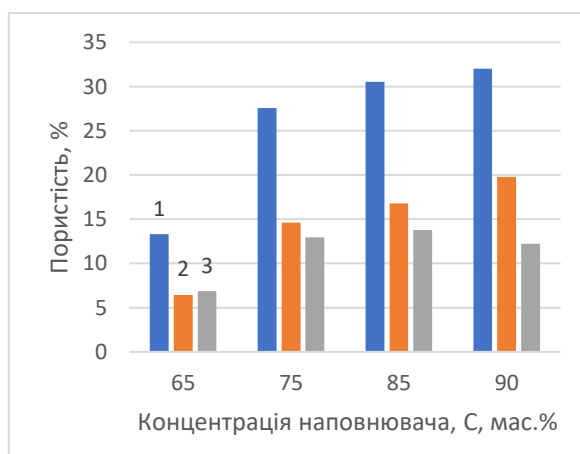
Policril 590+ Зола Б



Latex 2012+ Зола Б



Policril 590+ Зола К



Latex 2012+ Зола К

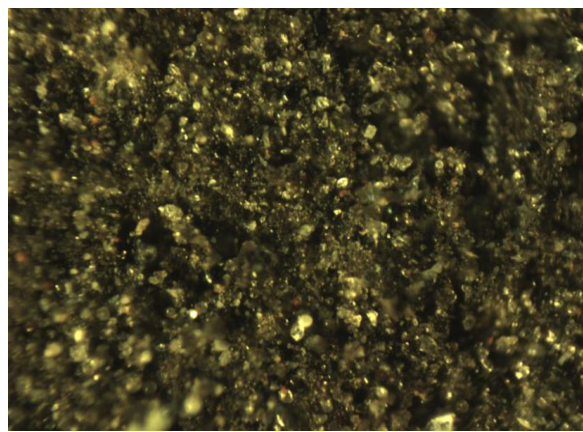
Рисунок 4.10 – Пористість дослідних ПКМ: 1 – загальна, 2 – відкрита, 3 – закрита

Зіставлення отриманих результатів дозволяє дійти висновку, що Latex 2012 сприяє формуванню більшої пористості, яка може бути корисною для створення теплоізоляційних матеріалів, тоді як Policril 590 забезпечує нижчі показники пористості та більшу густину, що робить його придатним для застосування у конструкційних матеріалах. Вплив типу золи також є суттєвим: зола К забезпечує формування більш пористої структури, що зумовлено її дисперсністю та мінералогічним складом, тоді як зола Б сприяє більш однорідній структурі з нижчим водопоглинанням. Отже, підбір матриці та типу наповнювача дозволяє керувати властивостями ПКМ у залежності від цільового призначення матеріалів.

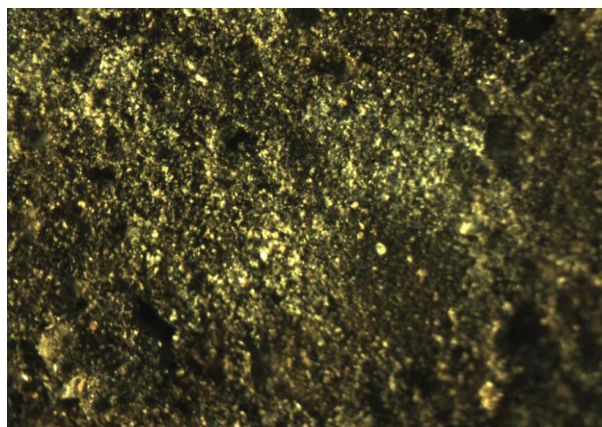
Для глибшого розуміння формування порової структури важливим є аналіз внутрішньої будови ПКМ, зокрема оптичне дослідження зразків. Оптичний аналіз (Рис. 4.11) дозволяє оцінити розподіл наповнювача у полімерній матриці, морфологію пор та їхню взаємодію з матрицею.



Policril 590+ Зола Б 65 %



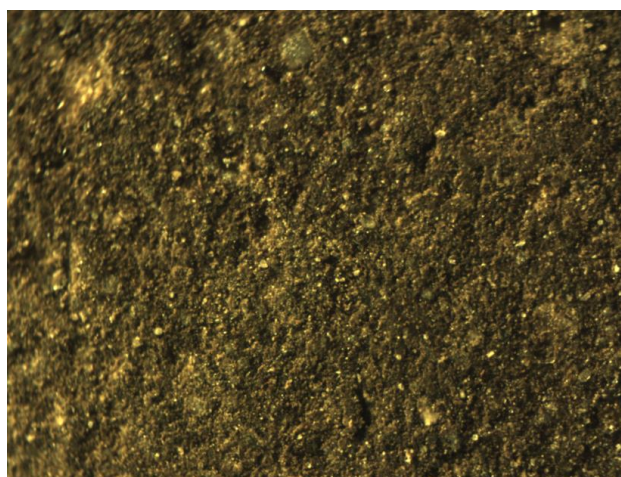
Policril 590+ Зола Б 85 %



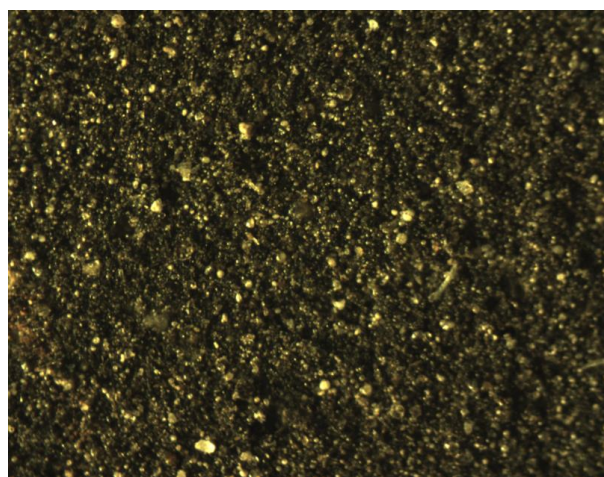
Latex 2012+ Зола Б 65 %



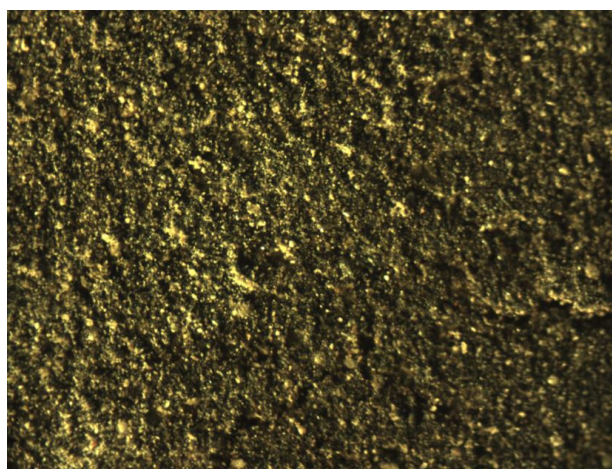
Latex 2012+ Зола Б 85 %



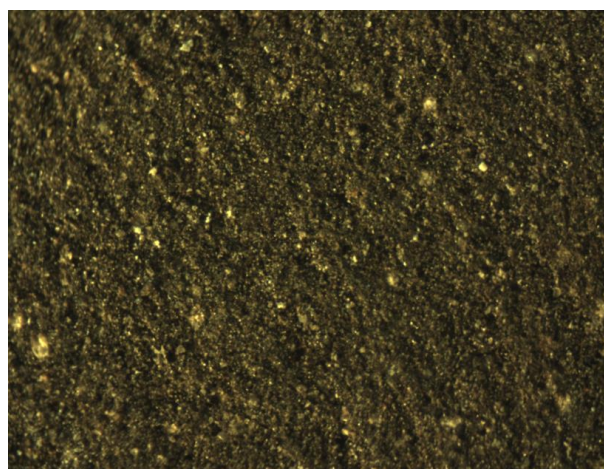
Policril 590+ Зола К 65 %



Policril 590+ Зола К 85 %



Latex 2012+ Зола К 65 %



Latex 2012+ Зола К 85 %

Рисунок 4.11 – Оптичний аналіз порової структури ПКМ

Оптичний аналіз зразків полімерних композиційних матеріалів, дозволив візуально оцінити структуру та розподіл компонентів у матеріалі. Зразки з концентрацією наповнювача 65 мас.% характеризуються більш щільною та рівномірною структурою з обмеженою кількістю пор. У системах з матрицею Policril 590 і золю Б структура виглядає однорідною, без значної кількості агломератів частинок наповнювача. Водночас за концентрації 85 мас.% структура стає менш щільною, зі збільшенням кількості пор, що може бути наслідком обмеженої змочуваності золи матрицею. Подібні зміни спостерігаються і в системах з золю К, де при вищій концентрації частинки наповнювача утворюють нерівномірну сітку з численними міжчастинковими порожнинами.

Системи з використанням Latex 2012 демонструють подібні тенденції, однак із більшою пористістю, особливо при концентрації наповнювача 85 мас.%. У зразках з золю Б частинки наповнювача рівномірно розподілені за концентрації 65 мас.%, тоді як при 85 мас.% структура стає менш однорідною, з великими порожнинами. У системах із золю К, яка має вищу дисперсність, навіть при низьких концентраціях наповнювача спостерігається більша кількість дрібних пор, а при 85 мас.% пористість досягає максимальних значень.

Аналіз показав, що збільшення концентрації наповнювача у всіх системах призводить до підвищення пористості матеріалів, причому матриця Latex 2012 сприяє утворенню більшої кількості пор, а зола К, завдяки своїм фізико-хімічним характеристикам, забезпечує дрібніший розподіл порівняно із золю Б.

Оптичний аналіз дозволяє оцінити морфологію та загальний характер розподілу компонентів у ПКМ, однак для більш детальної характеристики порової структури, зокрема визначення розподілу пор за радіусом. Було проведено визначення питомої поверхні зол (методом БЕТ) (Рис. 4.12) та визначено розподіл пор за радіусом (Рис. 4.13).

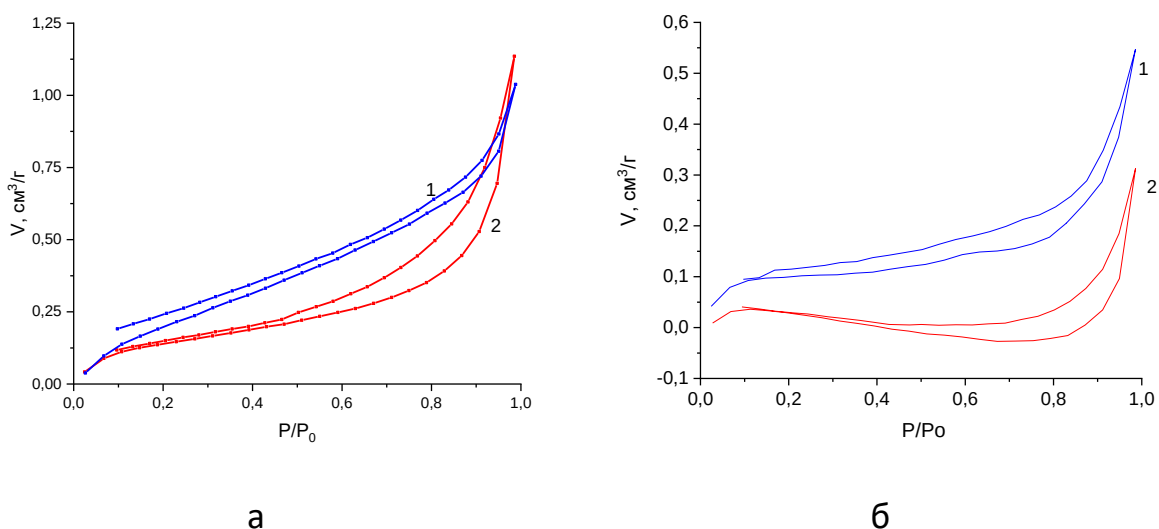
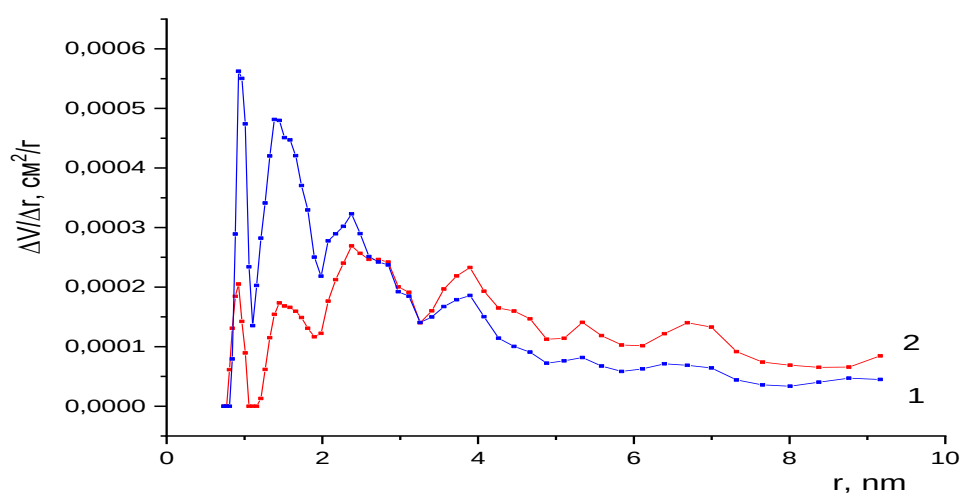
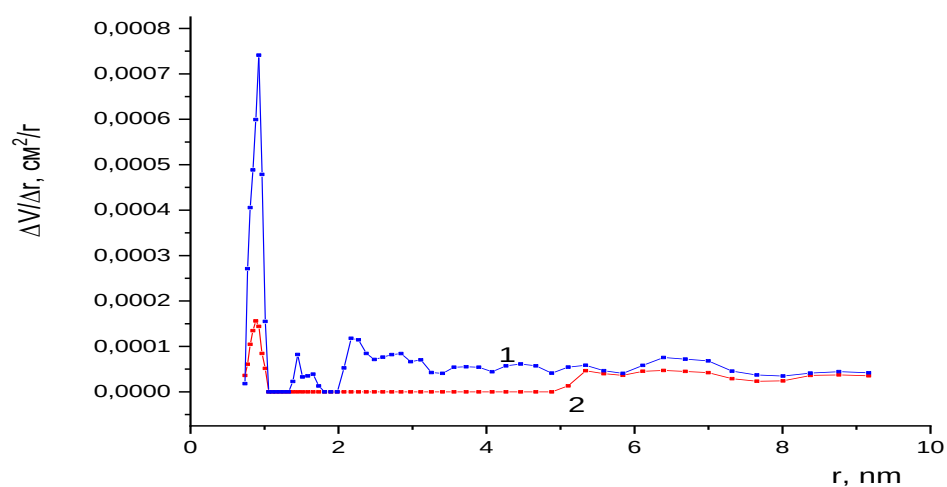


Рисунок 4.12 – Ізотерми сорбції азоту для систем на основі Золи Б (а) та Золи К (б) з використанням зв'язуючого: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Ізотерми сорбції азоту (Рис. 4.12) демонструють різні особливості порової структури полімерних композиційних матеріалів. Так у системах на основі Золи Б (Рис. 4.12 а) ізотерми мають характерний вигляд II типу за класифікацією ІЮПАК [323], що вказує на наявність мезопористої структури. Криві Latex 2012 (крива 1) демонструють більші об'єми сорбованого азоту порівняно з Policril 590 (крива 2), що свідчить про більшу загальну пористість системи. У системах із Золю К (Рис. 4.12 б) ізотерми також вказують на мезопористу структуру, однак об'єм сорбції азоту вищий порівняно із Золю Б, що вказує на більшу кількість доступних пор.



а



б

Рисунок 4.13 – Розподіл пор за радіусом для систем на основі Золи Б (а) та Золи К (б) з використанням зв'язуючого: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Розподіл пор за радіусом (Рис. 4.13) підтверджує відмінності у структурі досліджуваних систем. Для зразків на основі Золи Б (Рис. 4.13, а) основний пік розподілу припадає на радіус пор близько 2 нм, що характерно для мезопор. У системах з Latex 2012 інтенсивність цього піка вища, що свідчить про більшу кількість пор даного розміру. Для систем із Policril 590 спостерігається менша кількість мезопор, що узгоджується з нижчими показниками сорбції азоту.

У системах із Золю К (Рис. 4.13, б) основний пік розподілу також припадає на радіус близько 2 нм, однак ці системи демонструють більшу кількість пор як дрібного, так і більшого радіусу. Зразки з Latex 2012 характеризуються ширшим розподілом пор, що свідчить про формування більш різномірної структури пористості. Для систем із Policril 590 спостерігається вузький розподіл, що вказує на більш однорідну пористу структуру.

Порівнюючи дані для двох типів золи, можна зробити висновок, що Зола К забезпечує формування більш розвиненої порової структури, що проявляється у вищих значеннях об'ємів сорбції азоту та ширшому розподілі пор за радіусом. У свою чергу, Latex 2012 сприяє утворенню більшої кількості мезопор у всіх системах порівняно з Policril 590. Отже, комбінація типу золи та полімерної матриці дозволяє цілеспрямовано регулювати характеристики пористої структури ПКМ, що важливо для їх подальшого застосування в залежності від функціональних потреб.

Результати ізотерм сорбції азоту та розподілу пор за радіусом повністю узгоджуються з даними, отриманими за допомогою оптичної мікроскопії. Обидва методи вказують на подібні закономірності формування порової структури полімерних композитів, зокрема залежність розподілу пор від типу матриці та наповнювача, а також їх концентрації.

Дослідження методом оптичної мікроскопії показало, що системи на основі Latex 2012 мають більш розвинену пористу структуру порівняно з Policril 590, що було підтверджено більш високими об'ємами сорбції азоту на ізотермах. Ця тенденція характерна як для Золи Б, так і для Золи К, однак у

випадку Золи К об'єм пор є значно більшим, що корелює з її вищою дисперсністю та здатністю утворювати дрібніші пори. Аналіз розподілу пор за радіусом підтверджує, що основний пік припадає на радіус близько 2 нм, що відповідає дрібним мезопорам. Системи з Latex 2012 демонструють більш широкий розподіл пор, що узгоджується з візуально спостережуваною нерівномірністю структури на мікроскопічних зображеннях.

У свою чергу, матриця Policril 590 забезпечує більш однорідний розподіл пор у матеріалі, що підтверджується вузьким розподілом пор за радіусом на графіках. Зразки із Золю К, як і в оптичному аналізі, мають більшу кількість пор дрібного радіусу, що свідчить про більшу розвиненість пористої структури в порівнянні із Золю Б. Це відображає вплив мінералогічного складу та способу формування частинок золи на структуру ПКМ.

Таким чином, результати оптичної мікроскопії та сорбційного аналізу дають взаємодоповнюючу картину процесів формування порової структури, підсилюючи надійність і достовірність отриманих даних. Узгодженість результатів обох методів підкреслює важливість комплексного підходу до аналізу пористості для точного визначення функціональних характеристик полімерних композиційних матеріалів.

Для повної оцінки порової структури полімерних композиційних матеріалів важливо доповнити аналіз розподілу пор за радіусом інтегральними характеристиками, такими як питома поверхня, загальний об'єм пор, об'єм мікропор та середній розмір пор. Ці параметри, наведені в таблиці 4.8, дозволяють узагальнити результати дослідження, забезпечуючи глибше розуміння впливу типу матриці та золи винесення на формування порової структури. Вони також дають змогу порівняти різні системи та виділити ті, які найкраще підходять для створення матеріалів із необхідними експлуатаційними характеристиками.

Таблиця 4.8 – Характеристика порової структури

Зразки	Питома поверхня БЕТ, м ² /г	Загальний об'єм пор при $P/P_0 = \text{до } 1$, см ³ /г	Об'єм мікропор, см ³ /г	Середній розмір пор, нм
Зола Б	3,10	$13,6 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$	8,79
Зола Б + Policril 590	0,80	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$4,52 \cdot 10^{-4}$	4,39
Зола Б + Latex 2012	2,64	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$3,54 \cdot 10^{-4}$	1,21
Зола К	0,68	$1,10 \cdot 10^{-3}$	0	2,93
Зола К+ Policril 590	0,61	$0,48 \cdot 10^{-3}$	$3,64 \cdot 10^{-4}$	1,58
Зола К + Latex 2012	0,57	$0,79 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$	2,98

Інтегральні характеристики порової структури для систем, виготовлених із використанням золи Бурштинської та Курахівської ТЕС у поєднанні з полімерними матрицями Policril 590 і Latex 2012 представлені в Табл. 4.8.

Чиста зола Б характеризується найбільшою питомою поверхнею (3,10 м²/г) та найвищим загальним об'ємом пор ($13,6 \cdot 10^{-3}$ см³/г), що свідчить про її розвинену мезопористу структуру. Об'єм мікропор становить $1,56 \cdot 10^{-3}$ см³/г, а середній розмір пор – 8,79 нм. Ці дані вказують на домінування мезопор у структурі чистої золи Б.

У системі Зола Б + Policril 590 питома поверхня зменшується до 0,80 м²/г, майже в чотири рази нижче порівняно з чистою золою, що свідчить про інтенсивну взаємодію між матрицею та частинками золи, яка знижує доступність поверхні. Загальний об'єм пор знижується до $1,76 \cdot 10^{-3}$ см³/г, однак об'єм мікропор значно зростає до $4,52 \cdot 10^{-3}$ см³/г, що може бути пов'язано з утворенням нових мікропор на межах взаємодії матриці та наповнювача. Середній розмір пор у цій системі зменшується до 4,39 нм, що підтверджує зменшення мезопор та переважання дрібніших пор.

У системі Зола Б + Latex 2012 питома поверхня також суттєво зменшується, до 2,64 м²/г, але залишається значно більшою, ніж у Policril 590. Загальний об'єм пор у цій системі зменшується до $1,61 \cdot 10^{-3}$ см³/г, а об'єм

мікропор становить $3,54 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$. Середній розмір пор знижується до 1,21 нм, що свідчить про значний внесок мікропор у загальну структуру.

Зола К без полімерної матриці має нижчі характеристики пористості порівняно із Золюю Б. Її питома поверхня становить $0,68 \text{ м}^2/\text{г}$, загальний об'єм пор – $1,10 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, а об'єм мікропор – $0,0065 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$. Середній розмір пор дорівнює 2,93 нм, що свідчить про переважання дрібнопористої структури. Введення матриці Policril 590 знижує питому поверхню до $0,61 \text{ м}^2/\text{г}$, загальний об'єм пор – до $0,48 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, однак об'єм мікропор зростає до $3,64 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$. Середній розмір пор у цій системі становить 1,58 нм.

Система Зола К + Latex 2012 демонструє найнижчі значення питомої поверхні ($0,57 \text{ м}^2/\text{г}$), загального об'єму пор ($0,79 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$). Об'єм мікропор у цій системі дорівнює $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, а середній розмір пор – 2,98 нм, що є близьким значенням для чистої Золи К.

Дані таблиці демонструють, що введення полімерної матриці суттєво впливає на параметри порової структури. Зокрема, Policril 590 сприяє формуванню більшого об'єму мікропор, тоді як Latex 2012 забезпечує вищі показники питомої поверхні. Ці спостереження узгоджуються з попередніми дослідженнями, які демонструють, що Latex 2012 сприяє утворенню мікропор, тоді як Policril 590 формує більш щільну структуру.

Дані інтегральних характеристик порової структури добре узгоджуються з результатами оптичної мікроскопії та ізотерм адсорбції азоту, підтверджуючи вплив типу золи та полімерної матриці на формування пористої структури.

Чиста зола Б демонструє найбільшу питому поверхню ($3,10 \text{ м}^2/\text{г}$) та високий загальний об'єм пор ($13,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$), що підтверджує її розвинену мезопористу структуру, яка спостерігалася на ізотермах адсорбції азоту у вигляді інтенсивного зростання сорбції при середніх значеннях відносного тиску P/P_0 . Аналіз ізотерм також вказує на домінування мезопор у чистій золі Б, що підтверджується великим середнім розміром пор (8,79 нм).

У системі Зола Б + Policril 590 питома поверхня значно зменшується до $0,80 \text{ м}^2/\text{г}$, що узгоджується з оптичними даними, які демонструють ущільнення структури та зниження доступної поверхні для сорбції. Загальний об'єм пор також знижується до $1,76 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, однак об'єм мікропор зростає до $4,52 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, що корелює зі збільшенням об'єму мікропор, зафіксованим у діапазоні низьких значень P/P_0 на ізотермах адсорбції. Зменшення середнього розміру пор до $4,39 \text{ нм}$ свідчить про утворення більшої кількості дрібних пор, що також було помітно при оптичному аналізі структури.

Система Зола Б + Latex 2012 демонструє значно вищу питому поверхню ($2,64 \text{ м}^2/\text{г}$) порівняно із Policril 590, що узгоджується з більш вираженою пористістю, спостереженою на ізотермах. Загальний об'єм пор знижується до $1,61 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, а об'єм мікропор становить $3,54 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, що підтверджує тенденцію до утворення мікропор, видиму також у розподілі пор за радіусом. Зменшення середнього розміру пор до $1,21 \text{ нм}$ свідчить про переважання мікропор у цій системі, що було помітно і під час оптичного аналізу.

Чиста зола К характеризується менш розвиненою пористою структурою порівняно із Золюю Б, що підтверджується меншою питомою поверхнею ($0,68 \text{ м}^2/\text{г}$) та значно нижчим об'ємом мікропор ($0,0065 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$). Ці дані корелюють із оптичними зображеннями, які показують меншу кількість видимих пор, а також ізотермами адсорбції, що вказують на низьку сорбцію в мікропорному діапазоні. Середній розмір пор становить $2,93 \text{ нм}$, що підтверджує переважання дрібнопористої структури.

Введення матриці Policril 590 для Золи К знижує питому поверхню до $0,61 \text{ м}^2/\text{г}$ та загальний об'єм пор до $0,48 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, однак об'єм мікропор зростає до $3,64 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$. Це свідчить про утворення нових мікропор, які відповідають низькому радіусу, видимому в розподілі пор. Середній розмір пор зменшується до $1,58 \text{ нм}$, що підтверджує переважання дрібнопористої структури, зафіксованої на ізотермах і підтвердженої оптичними дослідженнями.

Система Зола К + Latex 2012 демонструє найнижчі значення питомої поверхні ($0,57 \text{ м}^2/\text{г}$). Незважаючи на це, об'єм мікропор становить $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, що свідчить про часткове збереження мікропористої структури. Середній розмір пор у цій системі становить $2,98 \text{ нм}$, що узгоджується з оптичними даними, які вказують на рівномірний розподіл пор.

Таким чином, результати аналізу ізотерм адсорбції азоту, оптичної мікроскопії та інтегральних характеристик порової структури доповнюють один одного. Latex 2012 сприяє утворенню мікропор і збереженню питомої поверхні, тоді як Policril 590 забезпечує формування щільнішої мезопористої структури з більш розвиненим об'ємом мікропор. Зола К формує дрібнопористу структуру з низькою питомою поверхнею, а Зола Б характеризується розвиненою мезопористою структурою, що підтверджує комплексний підхід до аналізу матеріалів.

4.2.2 Порова структура ПКМ з використанням червоного шламу та шамоту

Зважаючи на те, що червоний шлам є одним з найбільш активних серед дослідних наповнювачів то при дослідженні порової структури полімерних композиційних з його використанням були випробувані різні типи полімерних матриць, зокрема водні полімерні дисперсії на основі стирол-акрилового сополімеру (Acronal 290 D), стирол-бутадієнового сополімеру (Latex 2012) та акрилового полімеру (Policril 590), а також з використанням органорозчинної лакової системи (Pliolite AC-4) (Табл. 4.9) [231]. Аналіз результатів показав, що застосування органорозчинного зв'язуючого сприяє суттєвому зменшенню водопоглинання та пористості матеріалів, однак з технологічних та екологічних міркувань подальші дослідження були зосереджені на використанні водних дисперсій – стирол-акрилатної (Policril 590) та стирол-бутадієнової (Latex 2012).

Таблиця 4.9 – Склад і властивості композиційного матеріалу

Склад композиту	Концентрація наповнювача, С, мас. %	Показники			
		Водопоглинання через 24 год, %	Відкрита пористість, %	Загальна пористість, %	Середня густина, г/см ³
1	2	3	4	5	6
Pliolite AC-4 + ЧШ	65	1,04	1,12	11,79	2,47
	75	0,83	0,96	11,79	2,47
	85	2,95	3,02	9,64	2,53
	90	3,00	3,15	9,29	2,54
Acronal 290 D + ЧШ	65	3,75	3,98	23,93	2,13
	75	3,23	3,49	10,71	2,22
	85	4,72	4,87	10,71	2,50
	90	5,02	5,32	8,57	2,56
Policril 590 + ЧШ	65	2,53	4,09	15,97	1,62
	75	2,60	4,57	28,91	1,76
	85	2,79	5,92	45,49	2,12
	90	3,62	8,33	51,59	2,30
Latex 2012 + ЧШ	65	5,96	9,07	10,46	1,52
	75	8,64	15,23	29,17	1,76
	85	9,40	18,38	40,84	1,95
	90	10,05	21,37	47,56	2,13
Policril 590 + Pa2	65	6,25	8,62	12,21	1,38
	75	7,92	10,67	15,62	1,45
	85	8,17	12,98	19,39	1,59
	90	11,17	18,75	22,77	1,69
Latex 2012 + Pa2	65	13,69	19,49	22,74	1,42
	75	14,04	23,08	28,19	1,54
	85	20,27	31,25	35,78	1,64
	90	26,38	35,26	40,23	1,68

Дослідження порової структури полімерних композиційних матеріалів із використанням червоного шламу та шамоту Pa2 показало значний вплив типу наповнювача, його концентрації та типу полімерної матриці на формування порової структури. Так композити на основі Pliolite AC-4 характеризуються найнижчими значеннями водопоглинання (0,85–3,00 мас.%) та відкритої пористості (0,96–3,15 %), що у 3,4–7,2 рази менше, ніж у

систем на основі водних дисперсій полімерів. При цьому загальна пористість у матеріалах із Pliolite AC-4 становить лише 9,29–11,79 %, що відповідно у 2,0–5,6 рази нижче. Також спостерігається підвищення середньої густини до 2,47–2,53 г/см³, що суттєво перевищує показники систем на основі Policril 590 та Latex 2012 (1,52–2,30 г/см³).

Водночас, як вже відмічалось, застосування органорозчинного полімеру супроводжується низкою недоліків: високою токсичністю органічних розчинників, необхідністю використання додаткових технологічних заходів безпеки, підвищеними витратами на виробництво та утилізацію відходів. Системи на основі Acronal 290 D, хоча й належать до водних дисперсій і продемонстрували проміжні значення водопоглинання (до 5,02 %) і загальну пористість (до 23,93 %), однак мають високу температуру плівкоутворення (як для водних дисперсій ≈ 20 °C) та потребують використання в складі композитів загущувачів, що впливають на вартість композиту.

Враховуючи результати порівняльного аналізу, для подальших досліджень обрано системи на основі водних дисперсій Policril 590 та Latex 2012. Вони забезпечують оптимальний баланс між екологічною безпекою, технологічною простотою виробництва та достатнім рівнем фізико-механічних і теплофізичних властивостей композиційних матеріалів.

Провівши порівняльний аналіз обраних композитів можна відмітити, що зі збільшенням концентрації червоного шламу з 65 до 90 мас.% у полімерних матрицях Policril 590 і Latex 2012 спостерігається зростання водопоглинання, відкритої та загальної пористості. Зокрема, для композитів із Policril 590 водопоглинання збільшується з 2,53 % до 3,62 %, а загальна пористість зростає з 15,97 % до 51,59 %. У випадку з Latex 2012 водопоглинання зростає з 5,96 % до 10,05 %, тоді як загальна пористість підвищується з 10,46 % до 47,56 %. Такий ріст пористості обумовлений збільшенням кількості міжчасткових пор у структурі композитів у міру підвищення концентрації наповнювача. Водночас відзначається зростання густини матеріалів, що пояснюється

більшою щільністю частинок червоного шламу порівняно з полімерною матрицею.

Дослідження підтверджують, що концентрація наповнювача суттєво впливає на порову структуру композитів. Із зростанням вмісту наповнювача з 65 до 90 мас.% водопоглинання підвищується з 5,96 % до 10,05 % для червоного шламу та з 13,69 % до 26,38 % для шамоту Ра2. Одночасно збільшується щільність: з 1,52 до 2,13 г/см³ для червоного шламу і з 1,42 до 1,68 г/см³ для шамоту.

Проте темпи змін цих параметрів для двох систем відрізняються. Щільність композитів з червоним шламом зростає в 1,4 раза, тоді як для шамоту це значення становить 1,2 раза. Водночас водопоглинання збільшується в 1,7 раза для обох систем. Ці відмінності вказують на специфічні особливості формування порової структури для кожного типу наповнювача.

Різниця у структурі зразків композитів значною мірою визначається формуванням відкритих пор (Рис. 4.14). Зі збільшенням концентрації наповнювача з 65 до 90 мас.% кількість відкритих пор для систем із червоним шламом зростає в 2,4 раза, а для шамоту – в 1,8 раза. Це підкреслює, що тип і концентрація наповнювача мають вирішальний вплив на характер пористої структури композитів.

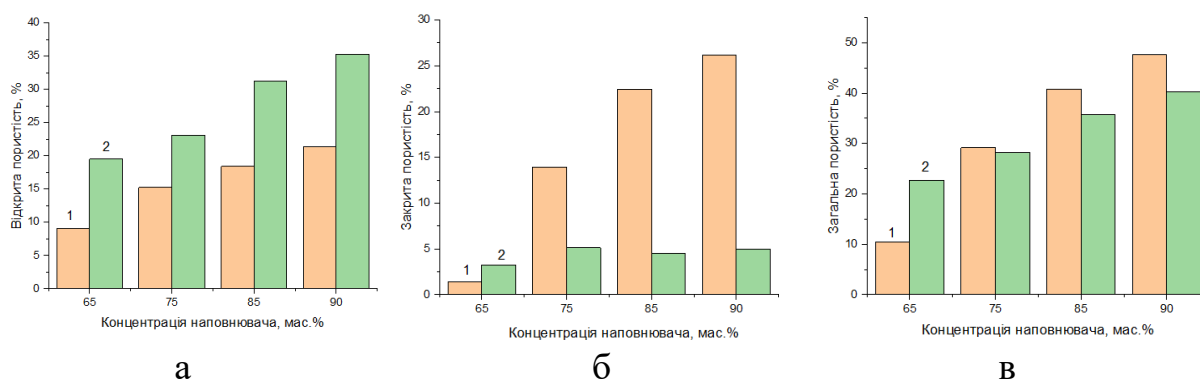


Рисунок 4.14 – Відкрита (а), закрита (б) та загальна (в) пористість композитів залежно від концентрації для експериментальних систем: 1 – Latex 2012 + ЧШ, 2 – Latex 2012 + Ра2

Аналіз відкритої пористості (Рис. 4.14 а) показує, що її рівень значно підвищується із збільшенням концентрації наповнювача для обох систем. Система Latex 2012 + ЧШ демонструє більш різке зростання цього параметра, і значення відкритої пористості в цій системі перевищують відповідні показники для Latex 2012 + Ра2 при всіх концентраціях. Це свідчить про те, що червоний шлам сприяє формуванню більш взаємопов'язаної порової структури.

Закрита пористість (Рис. 4.14, б) також підвищується зі зростанням концентрації наповнювача в системі Latex 2012 + ЧШ, що вказує на більшу кількість ізольованих пор у цій системі. У випадку системи Latex 2012 + Ра2 зростання закритої пористості є менш інтенсивним, що свідчить про те, що шамот сприяє формуванню композитів із меншою кількістю ізольованих пор, забезпечуючи при цьому щільнішу матрицю.

Загальна пористість (Рис. 4.14, в), яка є сукупністю відкритої та закритої пористості, підтверджує ці тенденції. Для системи Latex 2012 + ЧШ загальна пористість залишається вищою на всіх рівнях концентрації наповнювача, особливо при 90 мас.%, у порівнянні з системою Latex 2012 + Ра2. Ці результати підкреслюють, що червоний шлам є ефективнішим у формуванні більш пористої структури, тоді як шамот забезпечує щільнішу структуру з меншою загальною пористістю.

Що стосується систем на основі Policril 590 то різновид їх пористості в залежності від концентрації наповнювача приведений на Рисунку 4.15. Значення відкритої пористості зі збільшенням концентрації наповнювача з 65 до 90 мас.% значно зростає для обох систем. У системі Policril 590 + Ра2 цей параметр збільшується інтенсивніше, досягаючи 18,75 % при максимальній концентрації, тоді як для системи Policril 590 + ЧШ відкритість пор підвищується більш помірно, до 8,33 %.

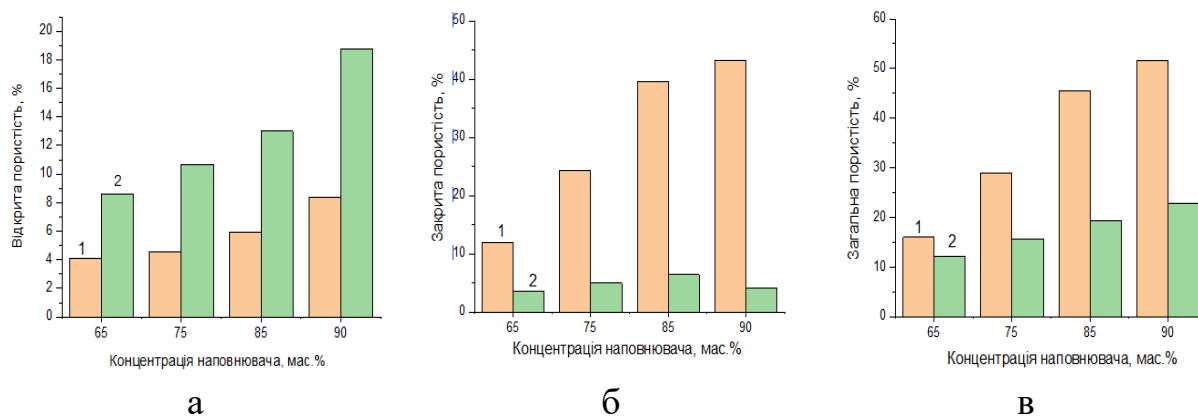


Рисунок 4.15 – Відкрита (а), закрыта (б) та загальна (в) пористість композитів залежно від концентрації для експериментальних систем: 1 – Policril 590 + ЧШ, 2 – Policril 590 + Pa2

Закрита пористість (Рис. 4.15, б) також зростає зі збільшенням концентрації наповнювача. Для системи Policril 590 + ЧШ цей параметр сягає максимального значення 43,26 % при 90 мас.% наповнювача, що вказує на формування значної кількості ізолюваних пор. У випадку системи Policril 590 + Pa2 закрыта пористість досягає лише 6,41 % при концентрації, 85 мас.%, що свідчить про те, що шамот сприяє створенню композитів із меншою кількістю ізолюваних пор.

Загальна пористість (Рис. 4.15, в), для системи Policril 590 + ЧШ має значно вищі показники, досягаючи 51,59 % при 90 мас.% наповнювача, тоді як система Policril 590 + Pa2 характеризується значно нижчими показниками 22,77 % при максимальній концентрації.

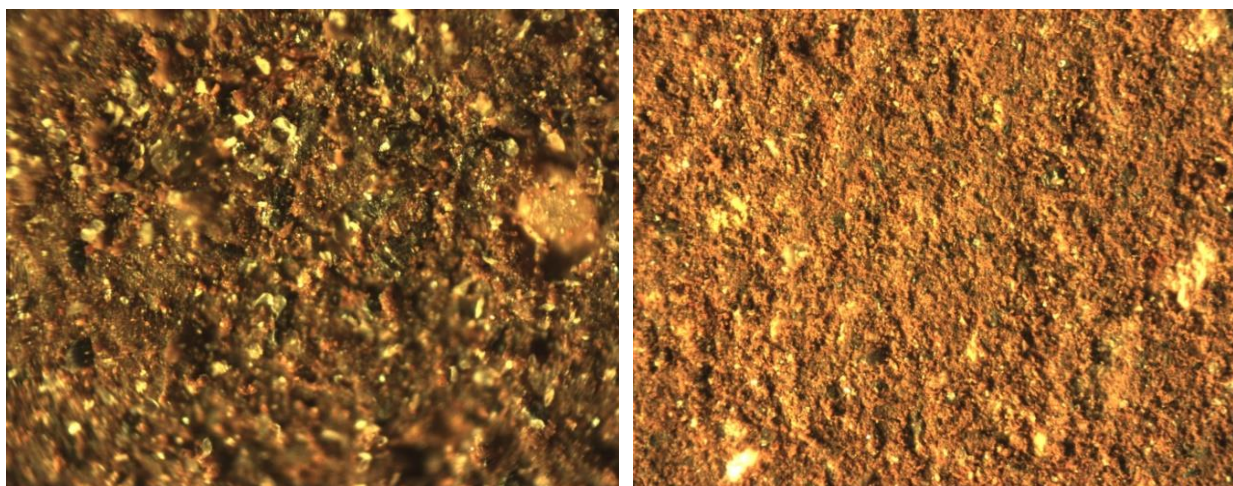
Аналізуючи результати впливу наповнювача і зв'язуючого на відкриту пористість, слід зазначити, що Latex 2012 сприяє формуванню значно більшої кількості відкритих пор, особливо у системах із Pa2, тоді як у системах з Policril 590 відкрита пористість зростає менш інтенсивно, незалежно від наповнювача.

В той же час закрыта пористість незалежно від зв'язуючого значно зростає у системах з ЧШ, що свідчить про формування значного числа ізолюваних пор. Також системи на основі ЧШ характеризуються значно

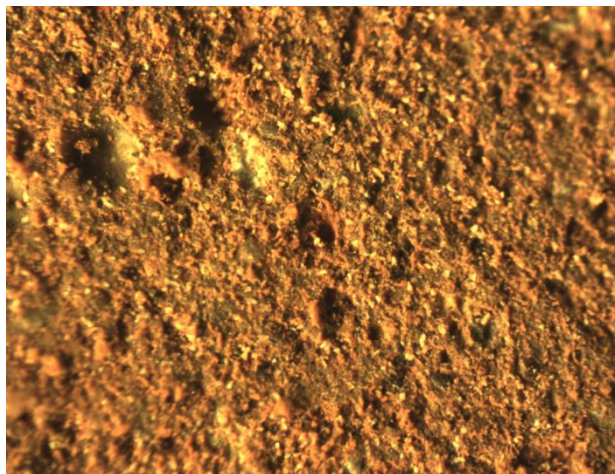
більшою загальною пористістю ніж при використанні Ра2 незалежно від виду звязуючого.

Оптичний аналіз (Рис. 4.16) ілюструє структурні відмінності композитів залежно від концентрації червоного шламу та Ра2 і типу полімерної матриці. На зображеннях видно, що при низькій концентрації ЧШ (65 мас.%) композити характеризуються вираженою пористістю з помітними відкритими порами. Це відповідає високій відкритій пористості, яка спостерігається при низькій концентрації наповнювача, що забезпечує вільний простір між частинками. Зі збільшенням концентрації наповнювача до 85 мас.% структура стає щільнішою, з меншою кількістю великих пор, що зумовлено більш щільним укладанням частинок червоного шламу. Натомість утворюються дрібніші пори, які важче ідентифікувати оптично. Це свідчить про перехід до більш закритої пористості, що узгоджується з даними про підвищення закритої пористості та зменшення розмірів пор.

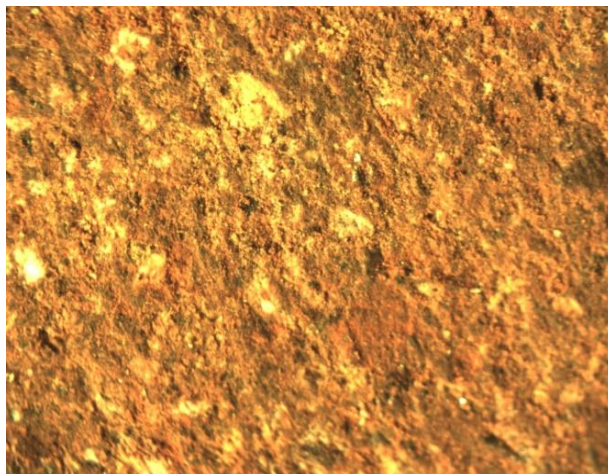
При дослідженні системи Latex 2012 + ЧШ, 65 мас.% слід відмітити, що структура цієї системи також демонструє добре виражену пористість. Однак пори є меншими за розміром порівняно із системою на основі Policril 590 при тій самій концентрації. Частинки наповнювача більш рівномірно розподілені, що вказує на краще зчеплення між частинками червоного шламу і полімерною матрицею Latex 2012. При збільшенні концентрації наповнювача до 85 мас.% структура стає ще більш щільною. Великі пори практично зникають, а утворюються дрібніші, більш взаємопов'язані пори.



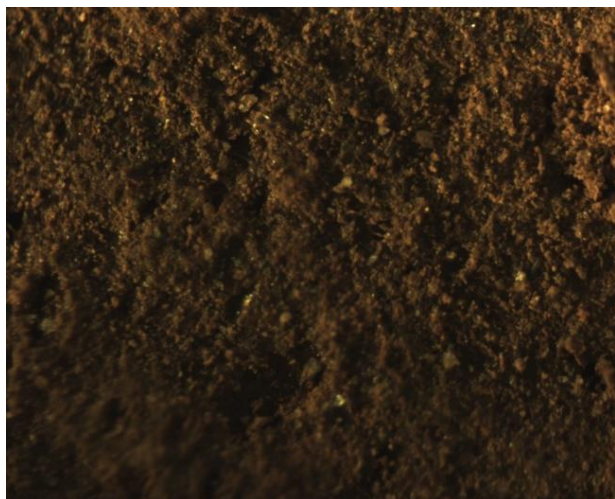
Policril 590+ ЧШ 65 %



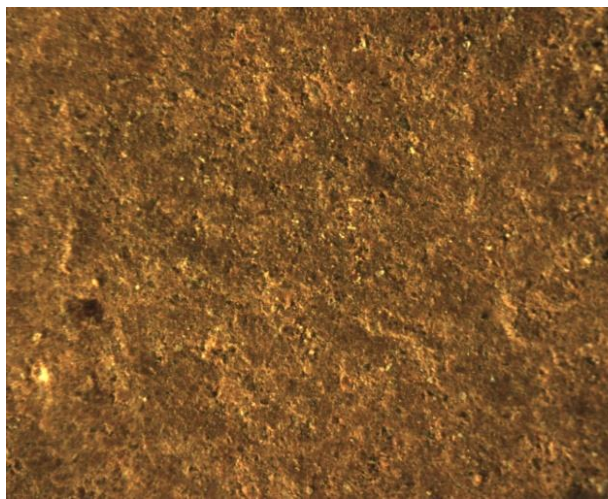
Policril 590+ ЧШ 85 %



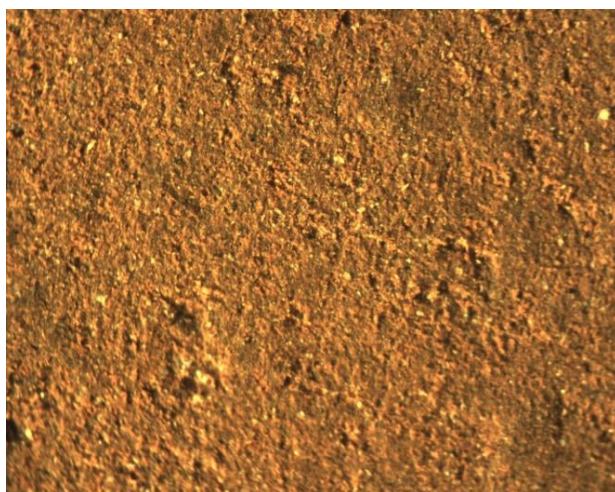
Latex 2012+ ЧШ 65 %



Latex 2012+ ЧШ 85 %



Policril 590+ Pa2 65 %



Policril 590+ Pa2 85 %



Latex 2012+ Pa2 65 %

Latex 2012+ Pa2 85 %

Рисунок 4.16 – Оптичний аналіз порової структури ПКМ

Що стосується систем з використанням наповнювача Pa2 та Policril 590, то при концентрації наповнювача 65 мас.% видно розвинену пористу структуру з великими відкритими порами. Частинки шамоту розташовані відносно нерівномірно, утворюючи помітні міжчасткові пори. При збільшенні концентрації наповнювача структура стає значно щільнішою, великі пори практично зникають, і спостерігається більш компактне укладання частинок.

При заміні зв'язуючого на Latex 2012, композит характеризується меншою кількістю великих пор, рівномірним розподіленням наповнювача. При підвищенні концентрації наповнювача до 85 мас.% структура стає ще щільнішою. Великі пори майже повністю відсутні, натомість утворюються дрібніші взаємопов'язані пори, які забезпечують однорідну пористість.

Для даних систем також проводили визначення питомої поверхні та розподілу пор за радіусом з використанням методу БЕТ.

Червоний шлам і шамот як самостійні компоненти має високу питому поверхню 19,63 м²/г та 17,69 м²/г відповідно (Табл. 4.10) і відносно низький загальний об'єм пор 10,00·10⁻³ см³/г, тоді як об'єм мікропор дорівнює нулю, що вказує на переважання мезопористої структури з середнім розміром пор 2,29 нм для обох наповнювачів, що свідчить про його природну мікропористу структуру.

Таблиця 4.10 – Характеристика порової структури

Зразки	Питома поверхня БЕТ, м ² /г	Загальний об'єм пор при P/P ₀ = до 1, см ³ /г	Об'єм мікропор, см ³ /г	Середній розмір пор, нм
ЧШ	19,63	10,00·10 ⁻³	0	2,29
ЧШ + Policril 590	6,83	12,64·10 ⁻³	6,48·10 ⁻⁴	3,56
ЧШ + Latex 2012	1,97	24,22 ·10 ⁻³	8,66·10 ⁻⁴	3,88
Pa2	17,69	10,00·10 ⁻³	0	2,29
Pa2 + Policril 590	2,21	9,86·10 ⁻³	0,55·10 ⁻⁴	8,41
Pa2 + Latex 2012	3,15	9,75·10 ⁻³	5,74·10 ⁻⁴	5,83

Введення червоного шламу у полімерні матриці призводить до значних змін у цих характеристиках, що підтверджується даними Табл. 4.10. Для системи ЧШ + Policril 590 питома поверхня суттєво знижується до $6,83 \text{ м}^2/\text{г}$, що свідчить про інтенсивну взаємодію між матрицею та частинками наповнювача, яка знижує доступність поверхні. Загальний об'єм пор збільшується до $12,64 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, а об'єм мікропор зростає до $6,48 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$, що вказує на утворення додаткових мікропор у структурі. Середній розмір пор також збільшується до $3,56 \text{ нм}$, що підтверджує утворення більш відкритої пористої структури.

Система ЧШ + Latex 2012 демонструє значно нижчу питому поверхню ($1,97 \text{ м}^2/\text{г}$) порівняно з ЧШ і ЧШ + Policril 590. Однак загальний об'єм пор для цієї системи значно зростає і становить $24,22 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, що є найвищим показником серед усіх зразків. Об'єм мікропор також зростає до $8,66 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$, а середній розмір пор досягає $3,88 \text{ нм}$, що свідчить про переважання більш відкритої та взаємопов'язаної пористості.

У системі Ра2 + Policril 590 питома поверхня суттєво знижується до $2,21 \text{ м}^2/\text{г}$, а загальний об'єм пор трохи зменшується до $9,86 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$. Об'єм мікропор зростає до $0,55 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$, а середній розмір пор досягає $8,41 \text{ нм}$, що свідчить про утворення крупнопористої структури з більшою кількістю закритих пор.

Для системи Ра2 + Latex 2012 питома поверхня є трохи вищою ($3,15 \text{ м}^2/\text{г}$) порівняно із системою з Policril 590. Загальний об'єм пор залишається на рівні $9,75 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, тоді як об'єм мікропор зростає до $5,74 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$. Середній розмір пор становить $5,83 \text{ нм}$, що свідчить про формування дрібнопористої структури з переважанням взаємопов'язаних пор.

Виходячи з приведених даних можна підсумувати, що Policril 590 сприяє формуванню більш щільної структури з меншим об'ємом мікропор і більш крупнопористою структурою. Latex 2012, у свою чергу, забезпечує більш відкриту пористу структуру з вищим загальним об'ємом пор і об'ємом мікропор. Червоний шлам має більш розвинену поверхню і сприяє утворенню

більш відкритої пористої структури, тоді як шамот формує щільнішу матрицю з меншим об'ємом пор.

Ізотерми адсорбції азоту (Рис. 4.17) підтверджують мезопористий характер композитів і демонструють, що системи з Latex 2012 мають вищу сорбційну здатність і більш розвинену пористу структуру порівняно з композитами на основі Policril 590. Наявність гістерезисних петель на ізотермах свідчить про мезопористу природу цих матеріалів. У той же час, композити з Latex 2012 характеризуються більшим загальним об'ємом мезопор, що зумовлює підвищену сорбційну здатність у порівнянні з Policril 590.

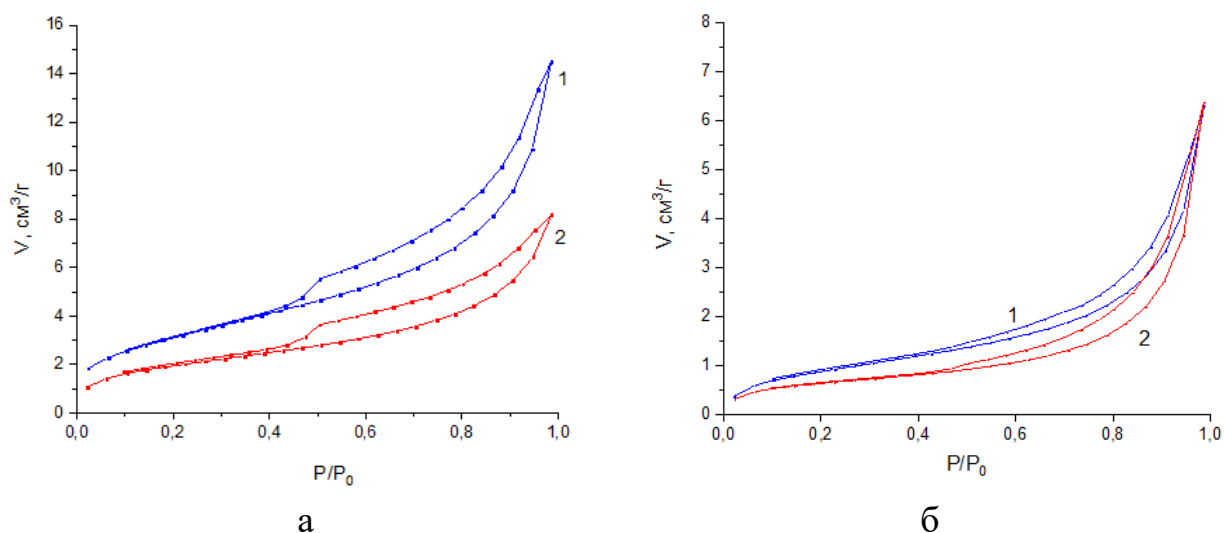


Рисунок 4.17 – Ізотерми сорбції азоту для систем на основі ЧШ (а) та Ра2 (б) з використанням зв'язуючого: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Ці результати підтверджуються розподілом пор за радіусом (Рис. 4.18 а) для системи ЧШ + Latex 2012, який демонструє, що композити з бутадієн-стирольним зв'язуючим мають значно більше пор у діапазоні 2-4 нм. Це суттєво збільшує загальний об'єм пор і забезпечує кращі сорбційні властивості композитів із цією матрицею.

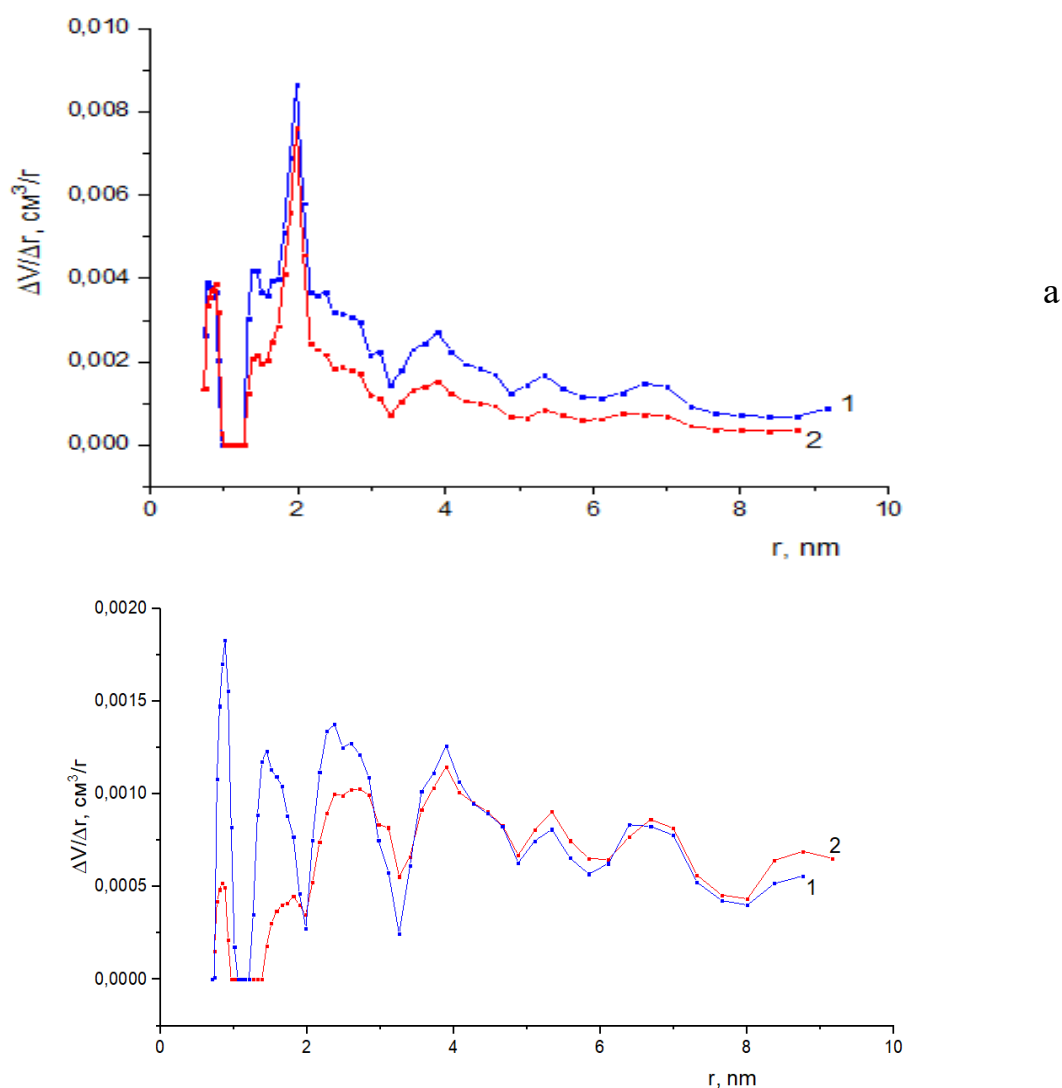


Рисунок 4.18 – Розподіл пор за радіусом для систем на основі ЧШ (а) та Ра2 (б) з використанням зв'язуючого: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

У система на основі шамоту Ра2 (Рис. 4.18 б, крива 1) з Latex 2012 спостерігається подібна тенденція: основний пік розподілу також припадає на пори радіусом 2-4 нм. Загальний об'єм пор у цьому діапазоні є вищим порівняно із системами з Policril 590, що свідчить про здатність Latex 2012 формувати більш відкриту структуру, навіть у випадку з шамотом.

Для Policril 590 (крива 2) характер розподілу пор є більш рівномірним, однак із меншим об'ємом пор у всьому діапазоні. Основна частина пор також знаходиться в діапазоні 2-4 нм, але їхній об'єм є нижчим порівняно з Latex 2012. Це може бути пов'язано з тим, що частинки шамоту укладаються більш щільно у матриці Policril 590, знижуючи кількість доступних пор.

Отже, можна стверджувати, що обидва типи зв'язуючих впливають на пористу структуру матеріалів. Latex 2012 сприяє формуванню більшого об'єму мезопор, особливо в діапазоні 2-4 нм, завдяки меншому розміру частинок дисперсії, що забезпечує кращу проникність і сорбційну здатність композитів. Policril 590, через більший розмір частинок, формує щільнішу структуру з меншим об'ємом мезопор. Ці результати узгоджуються з даними адсорбції азоту, де композити з Latex 2012 демонструють вищу сорбційну здатність і розвинену пористу структуру.

4.3 Порівняльний аналіз порової структури композитів на основі наповнювачів вулканічного та техногенного походження

Аналіз порової структури композитів із вулканічними і техногенними наповнювачами дозволяє встановити ключові закономірності у формуванні пористості залежно від природи наповнювача, типу полімерної матриці та концентрації наповнювача. Дослідження показали, значну варіативність основних параметрів пористості, що визначають їх функціональні можливості в складі композитів.

Питомі поверхні наповнювачів демонструють значні відмінності залежно від їх походження. Найвищі значення мають червоний шлам і шамот (19,63 та 17,69 м²/г), цеоліт (11,68 м²/г) і андезит (11,91 м²/г), що підтверджує їхню розвинену мікро- і мезопористу структуру. Для золи винесення значення питомої поверхні значно нижчі: для золи Б – 3,45 м²/г, для золи К – 0,68 м²/г. Це свідчить про менш розвинену поверхню техногенних наповнювачів порівняно з вулканічними. Винятком є червоний шлам, який має найвищу питому поверхню серед усіх розглянутих матеріалів, що пояснюється його дисперсною структурою та високим ступенем подрібнення.

Середній діаметр пор також варіюється залежно від типу наповнювача. Вулканічні матеріали, такі як цеоліт (2,33 нм) і андезит (2,34 нм), характеризуються найменшими значеннями середнього розміру пор серед

вулканічних наповнювачів, що вказує на переважання дрібних мезопор. Перліт має дещо більший середній розмір пор (2,65 нм), що також свідчить про його мезопористий характер. Для техногенних наповнювачів спостерігається ширший розкид значень: найменший середній діаметр пор має червоний шлам та шамот (2,29 нм), тоді як найбільший – у золи К (2,93 нм). Це свідчить про те, що техногенні матеріали можуть містити більш грубі пори, що, ймовірно, впливає на їхню здатність до утворення відкритої пористої структури в складі ПКМ.

Загальний об'єм пор показує, що вулканічні матеріали в цілому мають менший загальний поровий простір порівняно з деякими техногенними наповнювачами. Наприклад, цеоліт та андезит мають загальний об'єм пор $7,00 \cdot 10^{-3}$ см³/г, перліт – найменший серед вулканічних наповнювачів – $1,10 \cdot 10^{-3}$ см³/г. Водночас, зола Б ($13,60 \cdot 10^{-3}$ см³/г), червоний шлам і шамот ($10,00 \cdot 10^{-3}$ см³/г) демонструють вищі значення, що свідчить про більший об'єм доступного порового простору. Для золи К загальний об'єм пор суттєво нижчий ($1,10 \cdot 10^{-3}$ см³/г), що вказує на більш ущільнену її структуру.

Отже, можна зробити висновок, що вулканічні матеріали, особливо цеоліт і андезит, характеризуються більшою питомою поверхнею та меншою варіабельністю в розмірі пор, що робить їх ефективними для сорбційних і каталітичних застосувань. Натомість техногенні наповнювачі, зокрема Зола Б, червоний шлам та шамот, мають більший загальний об'єм пор, що може бути корисним для створення теплоізоляційних та будівельних матеріалів. У той же час, вибір полімерної матриці може впливати на кінцеву структуру пористості ПКМ, сприяючи або ущільненню, або формуванню більш відкритої пористої структури.

Ці результати підтверджують, що контроль за типом наповнювача та його взаємодією з полімерною матрицею є ключовим фактором для регулювання пористості композитних матеріалів та їх подальшого використання в різних технологічних застосуваннях.

Висновки до розділу 4

1. Пористість є одним із ключових параметрів, що визначає експлуатаційні характеристики матеріалів. Контроль пористості дає змогу адаптувати композити для конкретних застосувань, таких як теплоізоляція, легкі конструкційні матеріали або матеріали з високою сорбційною здатністю. Встановлено, що збільшення концентрації наповнювача від 65 до 90 мас.% призводить до значного зростання як відкритої, так і загальної пористості. Наприклад, у системах із відсівами андезиту та зв'язуючим Policril 590 відкрита пористість зростає з 3,14 % (65 мас.%) до 5,31 % (90 мас.%), а загальна – з 9,89 % до 43,51 %. Аналогічна тенденція спостерігається і для Latex 2012, де відкрита пористість змінюється від 6,83 % до 12,34 %, а загальна – від 18,56 % до 42,23 %.

2. Дослідження пористої структури ПКМ з використанням перліту та цеоліту показало аналогічну залежність. При збільшенні концентрації наповнювача з 65 мас.% до 90 мас.% загальна пористість матеріалу зростала з 7,67% до 35,72% для перліту та з 11,50% до 34,03% для цеоліту. Відкрита пористість у той же час збільшувалася з 3,58% до 13,55% (перліт) і з 4,84% до 15,46% (цеоліт).

3. Зола виносу Курахівської ТЕС формує більш пористу структуру порівняно із золою Бурштинської ТЕС, що пов'язано з її дисперсністю. При підвищенні концентрації наповнювача до 90 мас.% загальна пористість зразків на основі Policril 590 + зола Б досягала 22,06%, тоді як для Policril 590 + зола К цей показник був вищим – 23,19%. Аналогічна тенденція спостерігалася і для Latex 2012, де пористість зросла до 32,01%.

4. Дослідження водопоглинання показало, що матеріали на основі Policril 590 мають меншу здатність до поглинання вологи, ніж на основі Latex 2012. Так, у композитах із андезитом водопоглинання збільшується з 2,20 % (65 мас.%) до 2,73 % (90 мас.%) для Policril 590, тоді як для Latex 2012 цей показник змінюється відповідно від 4,42 % до 6,40 %.

5. Гранулометричний склад наповнювачів суттєво впливає на формування порової структури. Встановлено, що поліфракційні наповнювачі забезпечують щільніше пакування частинок у матриці, що зменшує загальну пористість і водопоглинання. Наприклад, у композитах з андезитом загальна пористість для поліфракційного наповнювача знижується з 11,75% до 4,0% при підвищенні концентрації наповнювача з 55% до 85%. Однак, тонкодисперсні ($<0,5$ мм) монофракційні наповнювачі забезпечують формування найбільш щільної структури з мінімальною відкритою пористістю та найнижчим рівнем водопоглинання (до 1,83% при 85 мас.%).

6. Встановлено, що тип полімерної матриці значно впливає на характеристики пористості композитів. Матриця Policril 590 сприяє утворенню щільнішої структури з меншою загальною пористістю, тоді як Latex 2012 забезпечує формування композитів із більш розвиненою мікропористістю. Наприклад, для цеоліту питома поверхня композиту на основі Policril 590 становить $5,39 \text{ м}^2/\text{г}$, а на основі Latex 2012 – $2,21 \text{ м}^2/\text{г}$, що свідчить про ефективніше блокування пор у першому випадку.

7. Ізотерми сорбції азоту підтвердили наявність мезопористої структури у всіх досліджуваних зразках. Встановлено, що Latex 2012 забезпечує більший загальний об'єм пор, що свідчить про менш щільне пакування частинок полімеру, тоді як Policril 590 утворює щільнішу структуру з нижчою питомою поверхнею.

8. Розподіл пор за розмірами показав, що для цеоліту основний пік припадає на 1–2 нм, що свідчить про наявність мікропористої структури, тоді як перліт має ширший діапазон розмірів пор (1,5–2,5 нм), що характерно для мезопор. Композити на основі Latex 2012 забезпечують більш рівномірний розподіл пор у ширшому діапазоні радіусів, тоді як Policril 590 концентрує пори у вузькому діапазоні.

Результати теоретичних та експериментальних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях: [154, 224, 231, 283, 284, 300, 302, 305, 312, 313, 315, 318, 322, 323, 321, 320, 319, 318]

РОЗДІЛ 5

ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ІЗ ВУЛКАНІЧНИМИ ТА ТЕХНОГЕННИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ: ВПЛИВ СТРУКТУРИ, ТЕМПЕРАТУРИ ТА КОНЦЕНТРАЦІЇ

Теплові властивості полімерних композитів є одним із ключових параметрів, що визначають їхнє застосування у різних галузях, таких як будівництво, авіація, електроніка та енергетика. Теплопровідність композитних матеріалів залежить від ряду факторів, серед яких тип полімерної матриці, вид і концентрація наповнювача, структура та пористість композиту, а також температурні умови експлуатації. Вивчення теплопровідності полімерних композитів дає можливість не лише оптимізувати їхній склад, але й розробити матеріали з заданими властивостями для специфічних умов використання.

Використання водних дисперсій бутадієн-стирольної Latex 2012 та акрилової Policril 590 дозволяє комбінувати їхні переваги з властивостями наповнювачів вулканічного (перліт, андезит, цеоліт) і техногенного (червоний шлам, золи різних ТЕС) походження. Що в свою чергу забезпечує можливість отримувати матеріали із різними тепловими характеристиками. Поєднання гнучкості стирол-бутадієнових матриць із стійкістю акрилових забезпечує широкий спектр можливостей для розробки композитів із різним призначенням – від теплоізоляції до високоміцних конструкційних елементів.

Для покращення розуміння механізмів теплопередачі в композитах були виконані дослідження теплопровідності систем із різними наповнювачами, різною гранулометриєю включаючи наночастинки, що дозволило визначити закономірності зміни теплових властивостей залежно від їх морфології, об'ємного вмісту і розподілу в матриці полімеру.

5.1 Теплопровідність наповнювачів

Структурні властивості наповнювачів відіграють ключову роль у визначенні теплопровідності полімерних композитів. Одним із основних структурних параметрів, що впливають на теплові характеристики матеріалів, є розмір кристалітів, який відображає середній розмір когерентно дифрагуючих доменів у матеріалі. Розмір кристалітів особливо важливий для матеріалів з мікро- та наноструктурою, оскільки він безпосередньо впливає на міжфазну взаємодію та механізми розсіювання фононів у композиті.

Для оцінки розміру кристалітів було використано результати проведеного рентгенівського дифракційного (XRD) аналізу дослідних наповнювачів. Розміри кристалітів розраховували за допомогою рівняння Шеррера [324] для оцінки їх нанорозмірних структур:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

де: D – розмір кристаліту (нм), K – фактор форми, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, β – FWHM (повна ширина на половині максимуму) у радіанах, θ – це кут Брегга.

Результати для двох дифракційних піків для кожного наповнювача наведені в таблиці 5.1. Середній розмір кристалітів був визначений для забезпечення більш репрезентативного параметра для порівняння.

Згідно з таблицею, основні структурні властивості наповнювачів демонструють чіткі відмінності між досліджуваними матеріалами.

Так андезит характеризується середнім розміром кристалітів у 110,0 нм, що свідчить про стабільну та добре впорядковану кристалічну структуру. Його теплопровідність становить 0,212 Вт/м·К, що є відносно низьким значенням серед вулканічних матеріалів, але достатнім для застосувань, що потребують

помірної теплоізоляції. Його структурна стабільність забезпечує прогнозованість теплових властивостей.

Таблиця 5.1 – Розрахунок розміру кристалітів на основі даних дифрактограм

Матеріал	2θ , °	FWHM, β , рад	Розмір кристаліту, D, нм	Середній розмір кристаліту (нм)	Теплопровідність, Вт/м·К
Андезит	26,5	0,7	116,6	110,0	0,212
	32,0	0,8	103,3		
Перліт	27,2	0,8	240,8	232,9	0,267
	29,5	0,9	224,9		
Цеоліт	24,8	0,7	137,2	128,3	0,272
	29,3	0,8	119,4		
Зола Б	26,0	0,8	111,3	100,4	0,207
	30,0	1,0	89,5		
Зола К	25,0	0,7	127,0	113,0	0,224
	28,5	0,9	98,6		
ЧШ	26,1	0,9	312,8	300,7	0,265
	32,2	1,0	288,6		
Ра2	26,0	0,9	319,8	311,4	0,264
	31,0	1,0	302,9		

В свою чергу перліт, із найбільшим середнім розміром кристалітів (232,9 нм), серед наповнювачів вулканічного походження, демонструє одну з найвищих теплопровідностей – 0,267 Вт/м·К. Це пояснюється його структурною особливістю, яка сприяє ефективнішому переносу тепла крізь більші кристалічні домени. Незважаючи на пористість, властиву цьому матеріалу, його крупні зерна мінімізують розсіювання фононів.

Цеоліт, із середнім розміром кристалітів 128,3 нм, має найвищу теплопровідність серед досліджених наповнювачів – 0,272 Вт/м·К. Це можна пояснити особливостями його структури, яка забезпечує ефективне перенесення тепла навіть у пористому середовищі.

Зола Бурштинської ТЕС демонструє менший середній розмір кристалітів (100,4 нм) і одну з найнижчих теплопровідностей – 0,207 Вт/м·К, це може свідчити про її неоднорідну структуру, що сприяє більшому розсіюванню фононів і знижує теплопровідність.

Зола Курахівської ТЕС має середній розмір кристалітів 113,0 нм і теплопровідність 0,224 Вт/м·К. Порівняно із золою Б, вона демонструє більшу однорідність структури та вищу теплопровідність.

Червоний шлам і шамот Ра2 мають найбільші середні розміри кристалітів (300,7 нм і 311,4 нм відповідно). Їхні теплопровідності – 0,265 Вт/м·К і 0,264 Вт/м·К – підтверджують їхню здатність ефективно передавати тепло. Великий розмір кристалітів зменшує кількість меж зерен, що сприяє зменшенню розсіювання фононів.

Аналізуючи отримані дані, можна стверджувати, що наповнювачі з меншим середнім розміром кристалітів, можуть ефективніше знижувати теплопровідність композитів завдяки інтенсивнішому розсіюванню фононів на межах зерен. Наповнювачі з більшим розміром кристалітів, можуть збільшувати теплопровідність через зменшення кількості меж зерен і більш ефективну передачу тепла крізь більші кристалічні домени.

На графіку (Рис. 5.1) відображено залежність теплопровідності від середнього розміру кристалітів вихідних наповнювачів, що дозволяє краще зрозуміти взаємозв'язок між їхніми структурними параметрами та тепловими характеристиками. Як видно, наповнювачі з більшими розмірами кристалітів, такі як перліт, ЧШ і шамот Ра2, демонструють вищу теплопровідність, у той час як наповнювачі з меншими кристалітами, такі як золи та андезит, мають знижені значення теплопровідності.

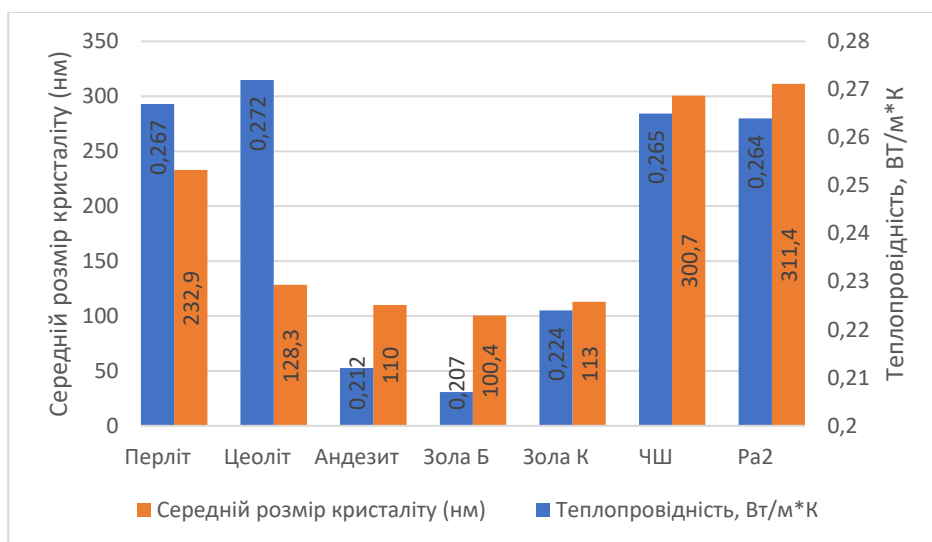


Рисунок 5.1 – Залежність теплопровідності наповнювачів від середнього розміру кристалітів

У випадку цеоліту, який має середній розмір кристалітів 128,3 нм, висока теплопровідність (0,272 Вт/м·К) може бути обумовлена пористою структурою, яка компенсує вплив меншого розміру кристалітів.

Цеоліт має унікальну мікропористу структуру з великою питомою поверхнею. Пори забезпечують ефективне перенесення тепла через адсорбовані молекули, які діють як теплопровідний канал. На рисунку 5.2 представлена залежність теплопровідності від площі поверхні частинок.

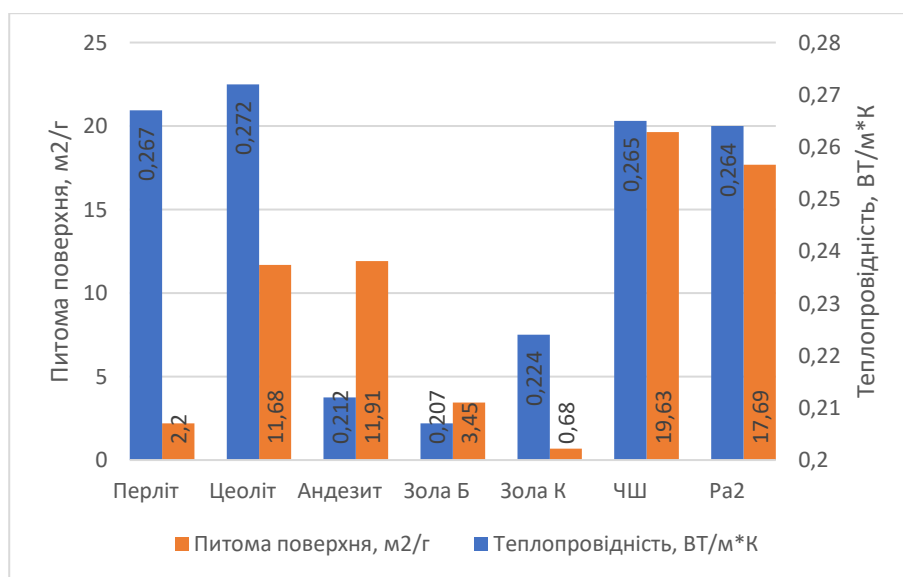


Рисунок 5.2 – Залежність теплопровідності наповнювачів від їх питомої площі поверхні (за методом БЕТ)

Наповнювачі з більшою площею поверхні, такі як ЧШ ($19,63 \text{ м}^2/\text{г}$) і Ра2 ($17,69 \text{ м}^2/\text{г}$), демонструють високу теплопровідність. Це може бути пояснено високою міжфазною взаємодією та сприятливими умовами для перенесення тепла в структурі цих наповнювачів. У свою чергу, зола К ($0,68 \text{ м}^2/\text{г}$) демонструє меншу теплопровідність ($0,224 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$). Це може бути пов'язано з тим, що обмежена площа поверхні частинок може сприяти менш рівномірному тепловому потоку крізь матеріал. Хоча, як видно з графіків, прямої залежності між теплопровідністю наповнювачів та їх питомою площею поверхні не просліджується.

Цеоліт, із площею поверхні $11,68 \text{ м}^2/\text{г}$, демонструє найвищу теплопровідність ($0,272 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$) серед досліджуваних наповнювачів, що пов'язано з його специфічними пористими властивостями та ефективною структурою теплопередачі.

Для кращого розуміння механізмів теплопередачі досліджували вплив пікнометричної густини на теплопровідність. Оскільки вища густина свідчить про зменшення пористості та більш компактну кристалічну структуру, що може знижувати тепловий опір і сприяти ефективнішій теплопередачі через матеріал. Наповнювачі з низькою густиною, навпаки, зазвичай мають більшу пористість, що сприяє розсіюванню фононів і знижує теплопровідність.

Крім того щільно упаковані частинки в матеріалі мають меншу кількість меж зерен, що є зонами інтенсивного розсіювання фононів. Таким чином, зменшення кількості меж сприяє зниженню теплового опору. Дослідження впливу пікнометричної густини дозволяє оцінити, наскільки важливим є цей фактор у формуванні теплових характеристик наповнювачів.

На рисунку 5.3 представлено залежність теплопровідності від пікнометричної густини. Матеріали з вищою густиною, такі як шамот Ра2 ($2,391 \text{ г/см}^3$) та червоний шлам ($2,64 \text{ г/см}^3$), демонструють найвищу теплопровідність. Це пояснюється зменшенням пористості та більш щільною структурою, що забезпечує ефективніший тепловий потік через матеріал. Зола Б, з найнижчою густиною ($1,822 \text{ г/см}^3$), демонструє найнижчу

теплопровідність ($0,207 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$), що свідчить про значний вплив пористості на теплові властивості.

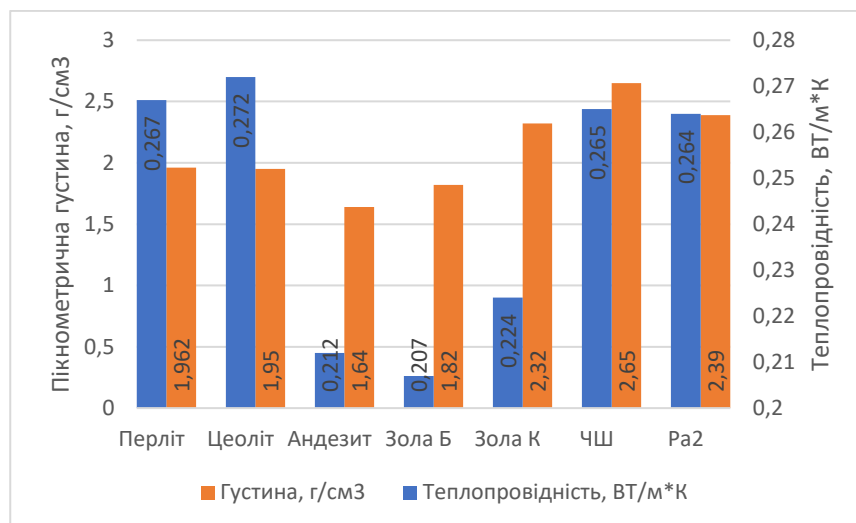


Рисунок 5.3 – Залежність теплопровідності наповнювачів від їх пікнометричної густини

Загальний аналіз трьох графіків дозволяє зробити висновок, що теплопровідність чистих наповнювачів визначається їхніми структурними характеристиками. Більший розмір кристалітів і вища густина сприяють підвищенню теплопровідності за рахунок зменшення розсіювання фононів. Водночас площа поверхні частинок може впливати як позитивно, так і негативно залежно від її ролі в організації структури матеріалу.

Отримані результати підтверджують значну роль структурних параметрів у формуванні теплових властивостей чистих наповнювачів. Однак слід також враховувати і вміст кристалічних та аморфних фаз в структурі наповнювача. Згідно з аналізом, проведеним у статті [325] структура наповнювачів значно впливає на теплопровідність матеріалів, оскільки різні фази по-різному сприяють передачі тепла. Кристалічні області, завдяки їхній упорядкованій структурі, забезпечують менше розсіювання фононів, що сприяє покращенню теплових властивостей. Натомість аморфні фази, через їхню хаотичну структуру, створюють більше дефектів і перешкод, які можуть підвищувати розсіювання тепла та знижувати загальну теплопровідність.

Для наповнювачів, що використовувались в нашому дослідженні, кристалічні фази є ключовими для формування теплопровідних шляхів, і їхній внесок у теплопровідність залежить від співвідношення кристалічних та аморфних зон у структурі. Наприклад, у цеоліту, незважаючи на його середній розмір кристалітів, висока частка кристалічних фаз забезпечує більшу теплопровідність порівняно з іншими матеріалами, такими як золи, де, ймовірно, домінують аморфні області.

Таким чином, теплопровідність вихідних наповнювачів демонструє значну варіативність залежно від їхньої структури, хімічного складу та пористості. Ці дані є основою для подальшого вивчення їхньої поведінки у складі полімерних композитів та дозволяють обрати оптимальні матеріали для конкретних теплофізичних застосувань.

Однак теплопровідність композиту залежить не лише від характеристик наповнювача, але й від його взаємодії з полімерною матрицею, рівномірності розподілу частинок наповнювача, а також від міжфазного теплового опору. Ці фактори формують складний теплопровідний механізм у композитах, що може суттєво відрізнятися від властивостей окремих компонентів.

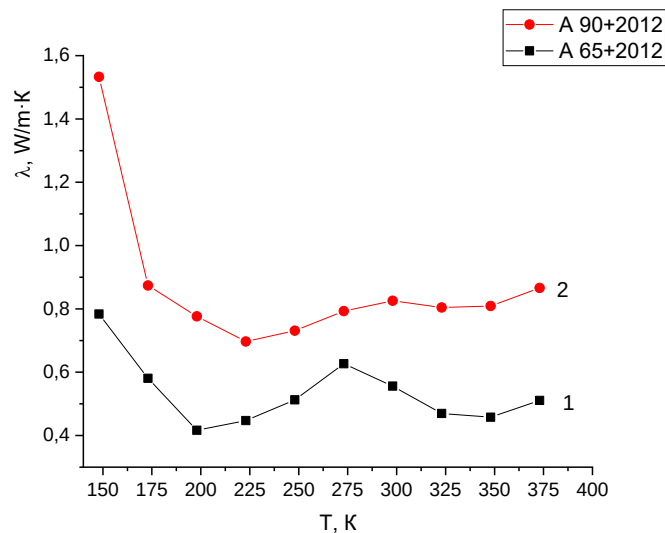
5.2 Вплив температури та концентрації вулканічних наповнювачів на теплопровідність полімерних композитів

Вивчення теплопровідності полімерних композитів із вулканічними наповнювачами (відсів андезиту, перліту, цеоліту) дозволяє оцінити залежність їхніх теплофізичних характеристик від температури, концентрації наповнювачів та типу полімерної матриці. Дослідження було проведено для двох полімерних матриць: бутадієн-стирольної дисперсії Latex 2012 і акрилової дисперсії Policril 590.

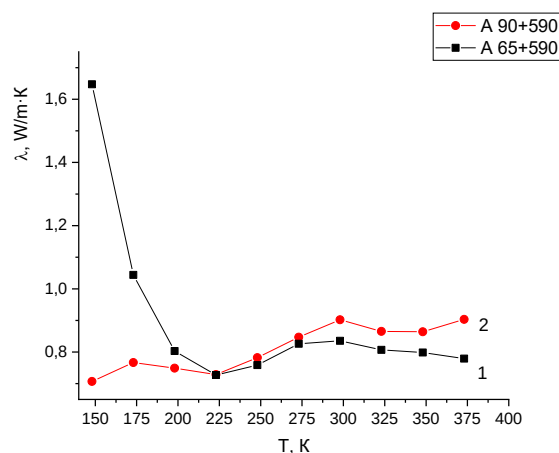
5.2.1 Теплопровідність композитів із відсівами андезиту

Залежність теплопровідності полімерних композитів від температури та концентрації вулканічних наповнювачів є важливим параметром, що визначає властивості полімерних композитів. Підвищення температури може впливати на структурну стабільність матриці, адгезію між наповнювачем та полімером, а також фазові переходи компонентів. Тому вивчення їх впливу є важливою задачею, що дозволить створювати нові композити з прогнозованими теплопровідними характеристиками.

Графіки залежності теплопровідності композитів із відсівами андезиту від температури для концентрацій 65 мас.% і 90 мас.% подано на Рис. 5.4 [326].



а



б

Рисунок 5.4 – Залежності коефіцієнта теплопровідності від температури для систем з відсівами андезиту на основі Latex 2012 (а) та Policril 590 (б) при концентрації наповнювача: 1 – 65 мас.%, 2 – 90 мас.%

Для матриці Latex 2012 при концентрації наповнювача 90 мас.% спостерігається висока теплопровідність при низьких температурах (150 К), яка сягає 1,6 Вт/м·К. З підвищенням температури до 200 К теплопровідність різко знижується, після чого в діапазоні 225-375 К залишається відносно стабільною (0,7-0,8 Вт/м·К). У випадку концентрації 65 мас.% теплопровідність є нижчою порівняно з 90 мас.%; максимальне значення становить приблизно 0,8 Вт/м·К при 150 К, після чого спостерігається поступове зниження з локальними коливаннями в діапазоні 200-375 К.

Для матриці Policril 590 поведінка композитів подібна. При концентрації 90 мас.% теплопровідність також сягає 1,6 Вт/м·К при температурі 150 К, з подальшим зниженням до 200 К та стабілізацією на рівні 0,8 Вт/м·К у діапазоні 225-375 К. У випадку концентрації 65 мас.% теплопровідність є майже рівною показникам для концентрації 90 мас.% у діапазоні температур 225-375 К, однак значно нижчою при 150-200 К [327].

Отже, збільшення концентрації наповнювача з 65 мас.% до 90 мас.% сприяє підвищенню теплопровідності полімерних композитів, особливо при низьких температурах. Обидві полімерні матриці демонструють схожий характер залежності теплопровідності від температури, проте Policril 590 забезпечує більш стабільні характеристики у високотемпературному діапазоні (200–375 К). Така поведінка пов'язана із взаємодією наповнювача та полімерної матриці, а також з можливими фазовими переходами компонентів, що відбуваються в системі.

Для характеристики теплопровідності композитів із відсівами андезиту важливим є комплексний підхід, який враховує як структуру матеріалу, так і властивості його компонентів. Густина та пористість є ключовими параметрами, що визначають теплофізичні характеристики полімерних композитів, оскільки вони безпосередньо впливають на мікроструктуру, розподіл фаз і взаємодію між полімерною матрицею та наповнювачем. Зміна густини відображає ступінь ущільнення матеріалу та концентрацію

наповнювача, тоді як пористість вказує на об'єм повітряних включень, які зазвичай діють як теплові ізолятори.

Дослідження впливу густини та пористості на теплопровідність дозволяє зрозуміти механізми передачі тепла у таких композитах. З одного боку, збільшення густини може сприяти покращенню теплопровідності за рахунок кращого контакту між частинками наповнювача та зменшення частки полімерної матриці з низькою теплопровідністю. З іншого боку, зростання пористості зазвичай погіршує теплопровідність через збільшення кількості ізолюючих повітряних пор. Однак у системах із високою концентрацією теплопровідного наповнювача, таких як відсіви андезиту, ці ефекти можуть взаємно компенсуватися, створюючи специфічну залежність, яка потребує детального аналізу.

Саме тому дослідження впливу густини (Рис. 5.5) та пористості (Рис. 5.6) є необхідним етапом для розуміння поведінки полімерних композитів за різних умов і оптимізації їхнього складу для досягнення бажаних теплофізичних характеристик.

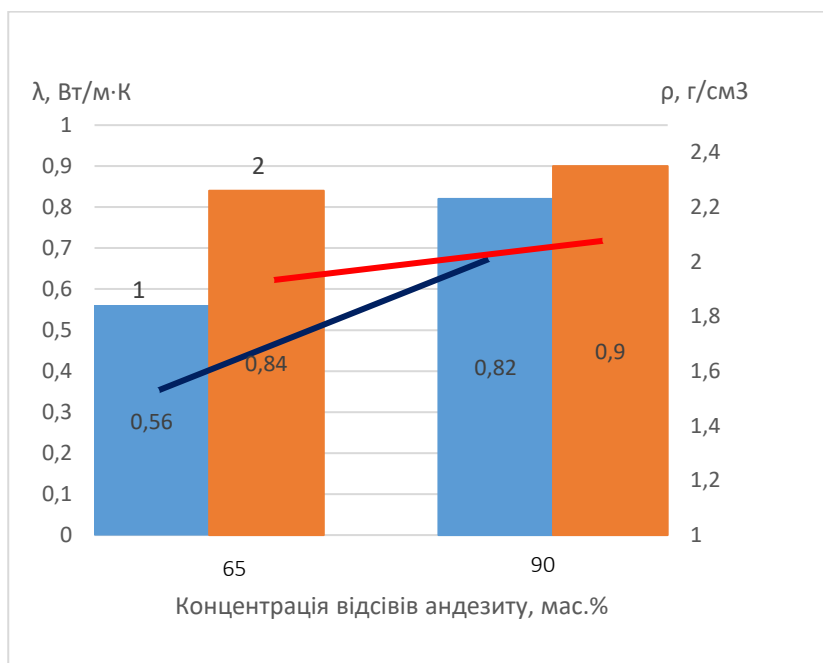


Рисунок 5.5 – Залежності коефіцієнта теплопровідності та густини композитів із відсівами андезиту для систем на основі: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Як видно з рисунку 5.5 при збільшенні концентрації відсівів андезиту з 65% до 90% спостерігається зростання як густини, так і теплопровідності композитів. Зокрема, густина збільшується з 1,52 до 2,02 г/см³, що свідчить про підвищення вмісту мінерального компонента, який має більшу щільність, ніж полімерна матриця. Водночас теплопровідність зростає з 0,56 до 0,82 Вт/м·К, що пояснюється вищою теплопровідністю андезиту порівняно з полімерною основою.

Такі результати свідчать, що збільшення концентрації наповнювача суттєво покращує теплофізичні характеристики композитів, роблячи їх придатними для використання у виробках із підвищеними вимогами до теплопровідності. Важливо зазначити, що залежність є лінійною, що спрощує прогнозування властивостей матеріалів при зміні концентрації андезиту.

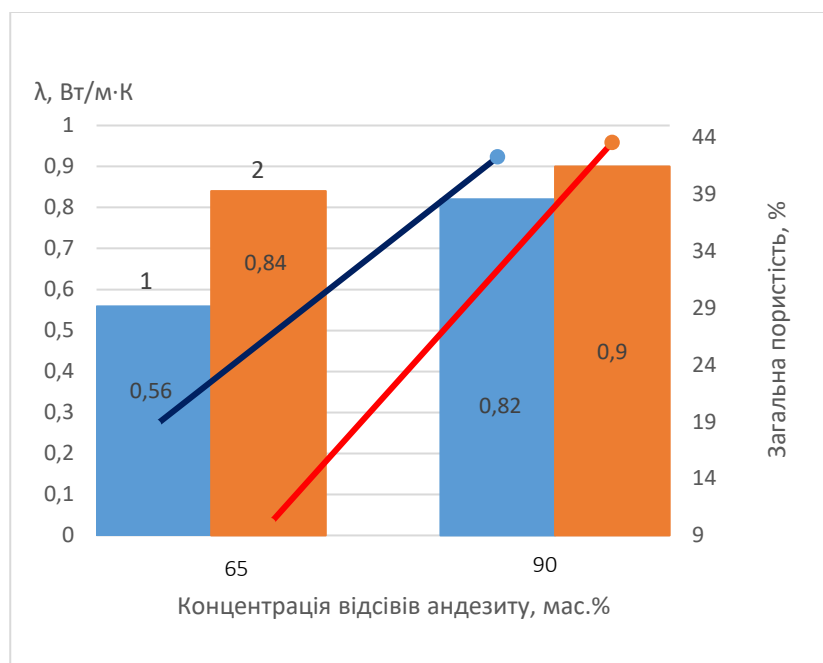


Рисунок 5.6 – Залежності коефіцієнта теплопровідності та загальної пористості композитів із відсівами андезиту для систем на основі: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Враховуючи аналіз пористості композитів із попереднього розділу, можна зробити більш детальні висновки про залежність теплопровідності від пористості. Дані свідчать, що зі збільшенням концентрації відсівів андезиту у

полімерній матриці значно зростає загальна пористість. Для системи на основі Latex 2012 загальна пористість збільшується з 18,56% до 42,23%, а для Policril 590 з 9,89% до 43,51% (Див. Розділ 4). При цьому, навіть за умов значного збільшення пористості, теплопровідність композитів продовжує зростати (Рис. 5.6): для Latex 2012 – з 0,56 до 0,82 Вт/м·К, а для Policril 590 – з 0,84 до 0,9 Вт/м·К [328].

Ця, на перший погляд, парадоксальна залежність пояснюється специфікою формування порової структури у композитах із високим вмістом наповнювача. Згідно з попередніми дослідженнями, зростання пористості супроводжується утворенням як відкритих, так і закритих пор, причому останні можуть бути ізольованими або розташованими між частинками наповнювача. При концентрації наповнювача 90 мас.% частинки андезиту починають взаємодіяти між собою, формуючи безперервну мережу теплопровідних шляхів, що компенсує негативний вплив збільшеної пористості.

Оптичний аналіз зразків також вказує на нерівномірний розподіл пор у композитах із високим вмістом наповнювача. Велика кількість пор і їхній розмір можуть свідчити про недостатню змочуваність наповнювача полімерною матрицею або про вплив технологічних особливостей виготовлення композиту. Утворення пор між частинками андезиту створює додаткові мікропори, проте більша кількість теплопровідного наповнювача домінує у передачі теплової енергії.

Таким чином, залежність теплопровідності від пористості у цих композитах визначається не лише об'ємом пор, але й їхнім розташуванням, формою і природою. Зростання пористості зумовлює збільшення загального об'єму повітря, проте домінуючий вплив теплопровідного наповнювача, особливо при концентраціях 90 мас.%, забезпечує підвищення теплопровідності. Це підкреслює важливість балансування між концентрацією наповнювача, рівнем пористості та технологічними параметрами для створення матеріалів із прогнозованими теплофізичними характеристиками.

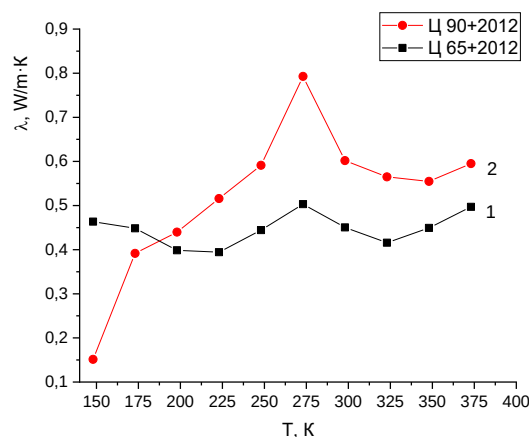
Аналіз отриманих результатів показав, що теплопровідність композитів із відсівами андезиту визначається комплексною взаємодією концентрації наповнювача, густини матеріалу та пористості. Зі збільшенням концентрації наповнювача спостерігається зростання густини, що сприяє формуванню теплопровідних шляхів через частинки наповнювача, і водночас – збільшення пористості, зумовлене утворенням мікропор між частинками андезиту.

Попри зростання загального об'єму пор, домінуючий вплив теплопровідного наповнювача, особливо при високих концентраціях (90 мас.%), забезпечує підвищення теплопровідності композиту. Це свідчить, що в даних системах теплопровідність залежить не лише від кількості пор, а й від їхньої природи, розподілу та здатності наповнювача формувати ефективні теплопровідні мережі.

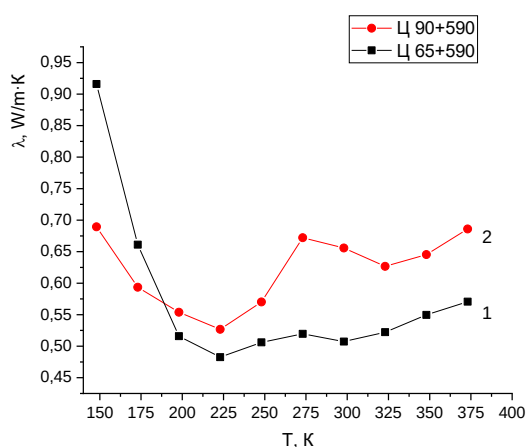
Таким чином, отримані результати підкреслюють важливість оптимізації співвідношення між концентрацією наповнювача, рівнем пористості та технологічними параметрами виготовлення композитів. Це дозволяє створювати матеріали із прогнозованими теплофізичними характеристиками, які можуть бути адаптовані до конкретних вимог експлуатації.

5.2.2 Теплопровідність композитів із відсівами перліту та цеоліту

Серед розглянутих наповнювачів вулканічного походження були також відсіви перліту та цеоліту, які характеризуються унікальними фізико-хімічними властивостями. Ці матеріали широко використовуються у різних галузях промисловості завдяки їхній пористій структурі, низькій густині та специфічній адсорбційній здатності. Вивчення теплопровідності полімерних композитів із цими наповнювачами дозволяє оцінити залежність теплофізичних характеристик від концентрації наповнювача, типу полімерної матриці та особливостей мікроструктури. На рисунках 5.7 та 5.8 наведено залежності теплопровідності композитів із відсівами перліту та цеоліту від температури для двох типів полімерних матриць: Latex 2012 та Policril 590.



а



б

Рисунок 5.7 – Залежності коефіцієнта теплопровідності від температури для систем з відсівами цеоліту на основі Latex 2012 (а) та Policril 590 (б) при концентрації наповнювача: 1 – 65 мас.%, 2 – 90 мас.%

Аналіз теплопровідності композитів із відсівами цеоліту показує суттєвий вплив концентрації наповнювача та полімерної матриці на теплофізичні характеристики матеріалів.

Для систем із цеолітом на основі Latex 2012 (Рис. 5.7, а) спостерігається стабільне підвищення теплопровідності зі збільшенням концентрації наповнювача. При 65 мас.% цеоліту теплопровідність коливається в діапазоні 0,35-0,45 Вт/м·К у межах температур 150-375 К, демонструючи незначну залежність від температури. Зі збільшенням концентрації до 90 мас.% теплопровідність підвищується і досягає максимального значення 0,65-0,7 Вт/м·К, особливо у діапазоні 250-300 К. Такий характер змін можна пояснити

домінуючим впливом цеоліту, який формує ефективні теплопровідні шляхи в структурі матеріалу. Крім того, спостерігається значний пік теплопровідності при температурі 275 К, що, ймовірно, пов'язано із фазовими переходами або специфічними адсорбційними властивостями цеоліту [329].

Для систем із цеолітом на основі Policril 590 теплопровідність також залежить від концентрації наповнювача, однак її абсолютні значення дещо вищі порівняно з Latex 2012. При концентрації 65 мас.% теплопровідність становить 0,45-0,55 Вт/м·К, демонструючи стабільну залежність від температури. При концентрації 90 мас.% цеоліту спостерігається підвищення теплопровідності до 0,7-0,75 Вт/м·К, з майже стабільними значеннями у середньотемпературному діапазоні (200-375 К). Така поведінка може бути зумовлена кращою змочуваністю цеоліту акриловою матрицею, що сприяє формуванню більш однорідної теплопровідної структури.

Варто зазначити, що мінімальна температура плівкоутворення для акрилової дисперсії Policril 590 становить 0°C, тоді як для бутадієн-стирольного латексу Latex 2012 цей показник перебуває в межах 0–5°C. Це може впливати на особливості формування структури композитів при низьких температурах, зокрема в умовах плівкоутворення. Більш низька температура плівкоутворення у системах із Policril 590 може забезпечувати кращий контакт частинок цеоліту, що призводить до вищих значень теплопровідності порівняно з Latex 2012, особливо у діапазоні низьких температур [330].

Порівняння систем на основі Latex 2012 та Policril 590 показує, що остання забезпечує трохи вищі значення теплопровідності при аналогічних концентраціях цеоліту. Це може бути пов'язано як із відмінностями у фізико-хімічних властивостях матриць, так і з їхньою здатністю утворювати більш міцний контакт із частинками наповнювача.

Отже, аналіз показує, що збільшення концентрації цеоліту суттєво підвищує теплопровідність композитів, незалежно від типу матриці. Однак характер залежності теплопровідності від температури та абсолютні значення цього показника визначаються взаємодією між цеолітом та полімерною

матрицею. Policril 590 забезпечує більш стабільну теплопровідність у широкому діапазоні температур, тоді як для Latex 2012 спостерігаються локальні піки, що вказує на вплив температурно-залежних властивостей матриці. Це підкреслює важливість вибору типу матриці, температури плівкоутворення та концентрації наповнювача для досягнення оптимальних теплофізичних характеристик композитів.

Поряд із цеолітом, відсів перліту також є важливим вулканічним наповнювачем, який використовується для створення полімерних композитів завдяки його високій пористості та низькій щільності. Перліт має особливі фізико-хімічні властивості, які впливають на теплофізичні характеристики матеріалів. Для аналізу впливу перліту на теплопровідність композитів також були досліджені системи на основі двох полімерних матриць: Latex 2012 (Рис. 5.8, а) та Policril 590 (Рис. 5.8, б).

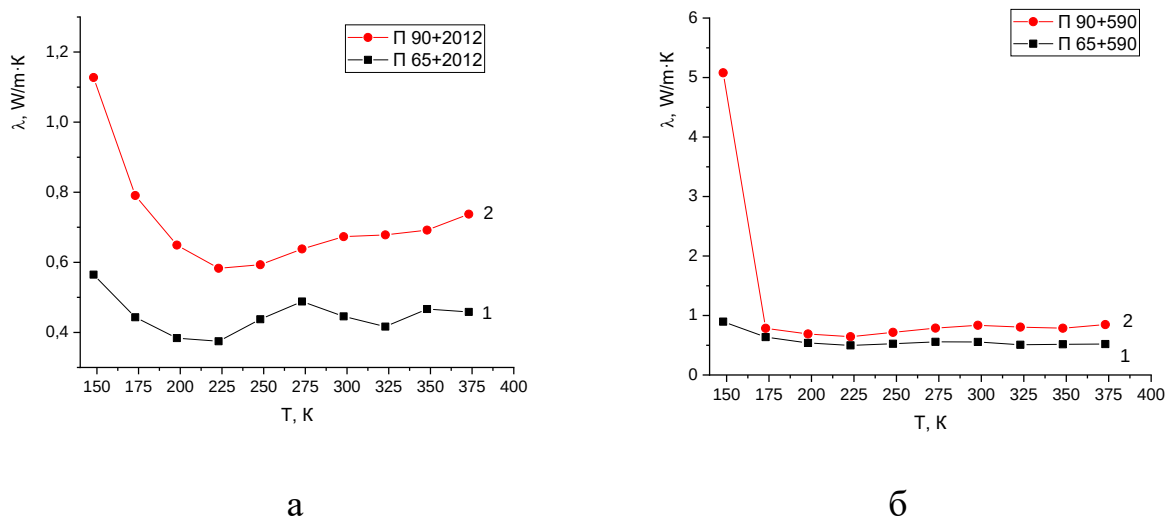


Рисунок 5.8 – Залежності коефіцієнта теплопровідності від температури для систем з відсівами перліту на основі Latex 2012 (а) та Policril 590 (б) при концентрації наповнювача: 1 – 65 мас.%, 2 – 90 мас.%

На графіку (Рис. 5.8) видно, що теплопровідність композитів із перлітом значно нижча, ніж у систем із цеолітом, що очікувано через високий рівень пористості та низьку теплопровідність перліту. Для концентрації наповнювача 65 мас.% теплопровідність композиту становить 0,35-0,45 Вт/м·К у діапазоні

температур 150-375 К. При концентрації 90 мас.% теплопровідність підвищується до 0,60-0,75 Вт/м·К.

Важливо відзначити, що для систем із Latex 2012 теплопровідність демонструє зниження в низькотемпературному діапазоні (150-225 К) і поступове підвищення до стабільних значень у межах середніх температур (225-375 К). Це може бути зумовлено впливом високої пористості перліту, що збільшує частку повітря в структурі матеріалу, яке є ізолятором. Однак зі зростанням температури матриця Latex 2012 стає більш гнучкою, що сприяє кращій передачі тепла через контакти між частинками перліту.

Для систем із акриловою дисперсією Policril 590 (Рис. 5.8, б) теплопровідність є вищою порівняно з Latex 2012. При концентрації 65 мас.% значення теплопровідності становить 0,45-0,55 Вт/м·К, демонструючи стабільність у діапазоні температур 150-375 К. При концентрації 90 мас.% теплопровідність суттєво підвищується, досягаючи 0,7-0,85 Вт/м·К.

Графік для систем із Policril 590 показує більш стабільну залежність теплопровідності від температури в усіх досліджених діапазонах. Це може бути пов'язано з нижчою температурою плівкоутворення (0°C) цієї матриці, яка забезпечує кращий контакт між частинками перліту й полімером навіть за низьких температур. Крім того, акрилова дисперсія може формувати більш щільну матрицю, яка частково компенсує негативний вплив пористості перліту.

Для полімерних композитів із вулканічними наповнювачами важливо оцінити вплив густини матеріалу на його теплопровідність, оскільки густина безпосередньо визначає ступінь ущільнення структури композиту та розподіл фаз. Наповнювачі, такі як перліт і цеоліт, мають різні фізико-хімічні властивості, що впливають на формування густини і, відповідно, теплофізичні характеристики матеріалів. Аналіз залежності теплопровідності від густини (Рис. 5.9) для цих наповнювачів дозволяє оцінити їхній внесок у покращення теплових властивостей композитів.

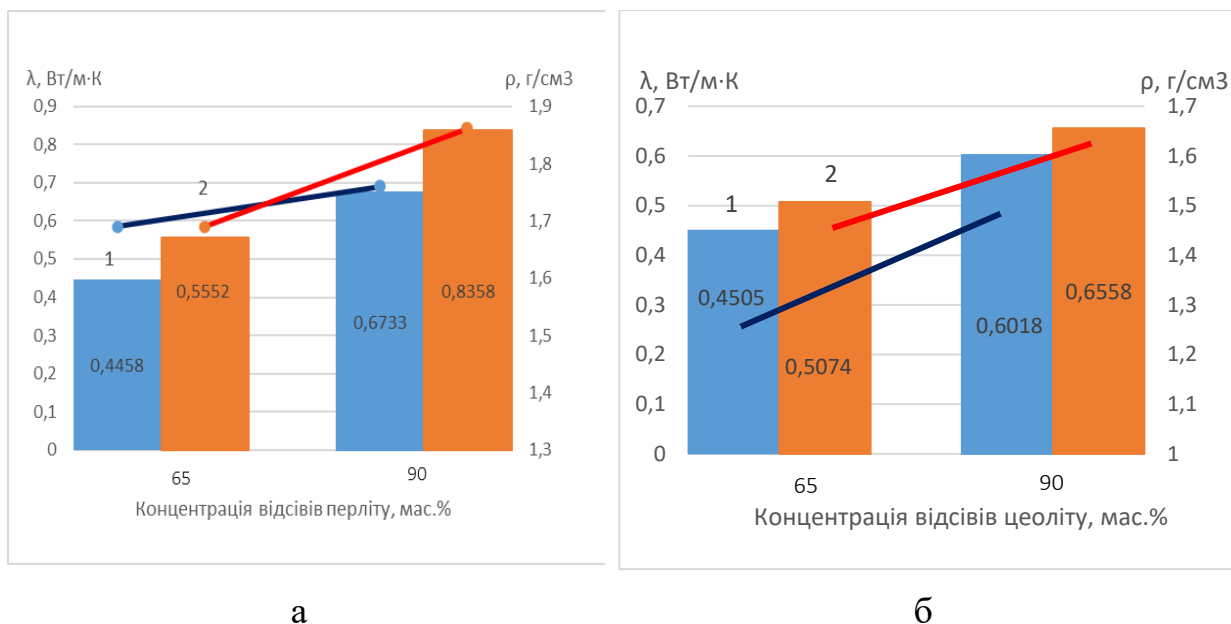


Рисунок 5.9 – Залежності коефіцієнта теплопровідності та густини композитів із відсівами перліту (а) та цеоліту (б) для систем на основі: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Аналізуючи композити з відсівами перліту (Рис. 5.9, а), видно, що зі збільшенням концентрації наповнювача з 65 мас.% до 90 мас.% спостерігається суттєве зростання як густини, так і теплопровідності. Для систем на основі Latex 2012 при 65 мас.% відсівів перліту густина становить 1,69 г/см³, а теплопровідність – 0,4458 Вт/м·К. Зі збільшенням концентрації до 90 мас.% густина підвищується до 1,76 г/см³, а теплопровідність – до 0,6733 Вт/м·К. Для систем на основі Policril 590 ці показники є дещо вищими при підвищених концентраціях, так при 90 мас.% густина зростає до 1,86 г/см³, а теплопровідність досягає 0,8358 Вт/м·К. Такі відмінності можна пояснити фізико-хімічними властивостями матриць: Policril 590, маючи нижчу температуру плівкоутворення (0 °С), забезпечує кращий контакт між частинками наповнювача, що сприяє зменшенню термічного опору та підвищенню теплопровідності.

Для композитів із відсівами цеоліту (Рис. 5.9, б) спостерігається аналогічна тенденція: збільшення концентрації наповнювача призводить до зростання густини та теплопровідності. У системах на основі Latex 2012 при

65 мас.% густина становить $1,25 \text{ г/см}^3$, а теплопровідність – $0,4505 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. При 90 мас.% густина зростає до $1,49 \text{ г/см}^3$, а теплопровідність – до $0,6018 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. У системах із Policril 590 ці показники дещо вищі: при 65 мас.% густина дорівнює $1,45 \text{ г/см}^3$, а теплопровідність – $0,5074 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, тоді як при 90 мас.% густина досягає $1,63 \text{ г/см}^3$, а теплопровідність – $0,6558 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Вищі показники теплопровідності для Policril 590 пояснюються його здатністю формувати більш однорідну матрицю з кращим контактом між частинками наповнювача.

Аналізуючи залежність теплопровідності та пористості для композитів із перлітом і цеолітом (Рис. 5.10), спостерігається спільна тенденція: зі збільшенням концентрації наповнювача з 65 мас.% до 90 мас.% відбувається зростання як загальної пористості, так і теплопровідності. Це явище є особливим для цих систем, адже традиційно збільшення пористості супроводжується зниженням теплопровідності. Однак у цьому випадку висока теплопровідність наповнювачів компенсує ізоляційний вплив повітряних пор.

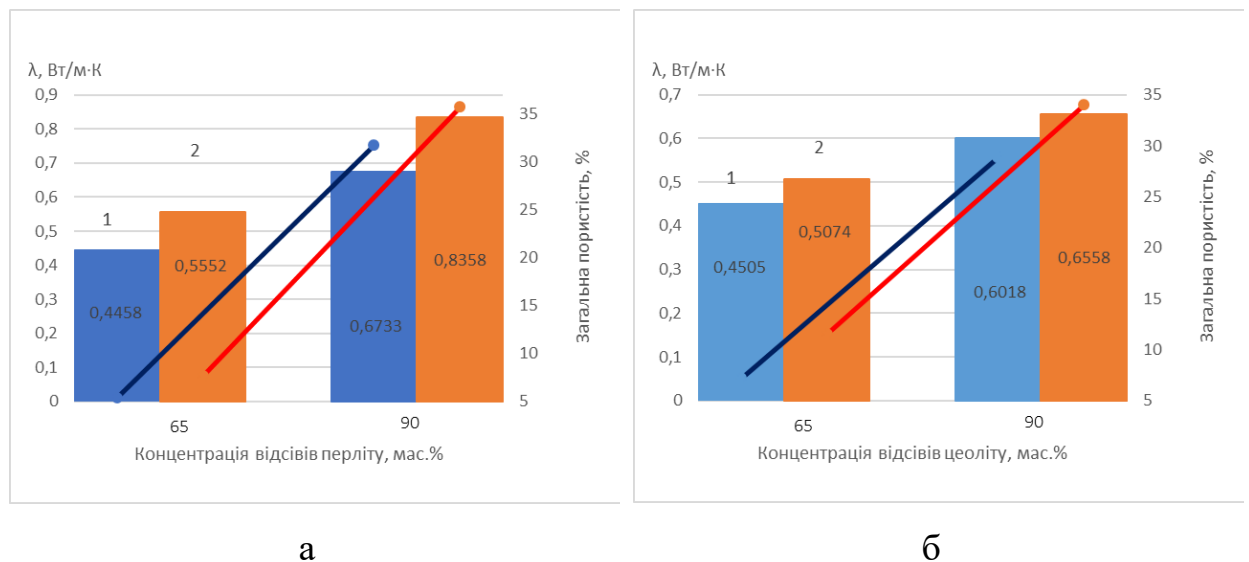


Рисунок 5.10 – Залежності коефіцієнта теплопровідності та загальної пористості композитів із відсівами перліту (а) та цеоліту (б) для систем на основі: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Для композитів із перлітом у системах на основі Latex 2012 пористість при концентрації 65 мас.% становить 5,42 %, а теплопровідність – $0,4458 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Зі збільшенням концентрації до 90 мас.% пористість зростає до 31,73

%, а теплопровідність досягає 0,6733 Вт/м·К. У системах із Policril 590 спостерігається аналогічна тенденція, але абсолютні значення теплопровідності є вищими. При концентрації 65 мас.% пористість становить 7,67 %, а теплопровідність – 0,5552 Вт/м·К, тоді як при 90 мас.% пористість зростає до 35,72 %, а теплопровідність – до 0,8358 Вт/м·К. Це вказує на кращу взаємодію частинок перліту з акриловою дисперсією, що сприяє формуванню більш ефективних теплопровідних шляхів навіть за високої пористості.

Для композитів із цеолітом у системах на основі Latex 2012 пористість також зростає зі збільшенням концентрації наповнювача: від 7,23 % при 65 мас.% до 28,79 % при 90 мас.%. Теплопровідність при цьому збільшується з 0,4505 до 0,6018 Вт/м·К. У системах із Policril 590 пористість при 65 мас.% становить 11,5%, а теплопровідність – 0,5074 Вт/м·К. Зі збільшенням концентрації до 90 мас.% пористість зростає до 34,03 %, а теплопровідність досягає 0,6558 Вт/м·К. Хоча абсолютні значення теплопровідності для цеоліту є нижчими, ніж для перліту, схожа тенденція свідчить про те, що пористість у цих системах компенсується ефективними теплопровідними шляхами, створеними наповнювачем.

Порівнюючи перліт і цеоліт, слід зазначити, що перліт забезпечує дещо вищі значення теплопровідності навіть за однакової пористості, що пов'язано з його вищою власною теплопровідністю та більшою здатністю до утворення теплопровідних контактів. У системах із Policril 590, незалежно від типу наповнювача, теплопровідність завжди є вищою завдяки кращій взаємодії між матрицею та частинками наповнювача, що знижує тепловий опір на межі розділу фаз.

5.2.3 Порівняльний аналіз теплопровідності композитів із вулканічними наповнювачами

Для забезпечення комплексного розуміння впливу вулканічних наповнювачів на теплопровідність полімерних композитів важливо провести узагальнення отриманих результатів. Попередній аналіз кожного типу

наповнювача окремо дозволив оцінити специфічні особливості теплопровідності для андезиту, перліту та цеоліту. Однак інтеграція цих даних дає можливість порівняти ефективність наповнювачів у різних умовах, визначити закономірності, що стосуються їх теплофізичних характеристик, а також оцінити вплив концентрації, температури та типу полімерної матриці на теплопровідність. На основі проведеного аналізу теплопровідності композитів із трьома типами вулканічних наповнювачів за різних концентрацій та температур, можна зробити низку узагальнень щодо їх впливу на теплофізичні характеристики матеріалів (Рис. 5.11).

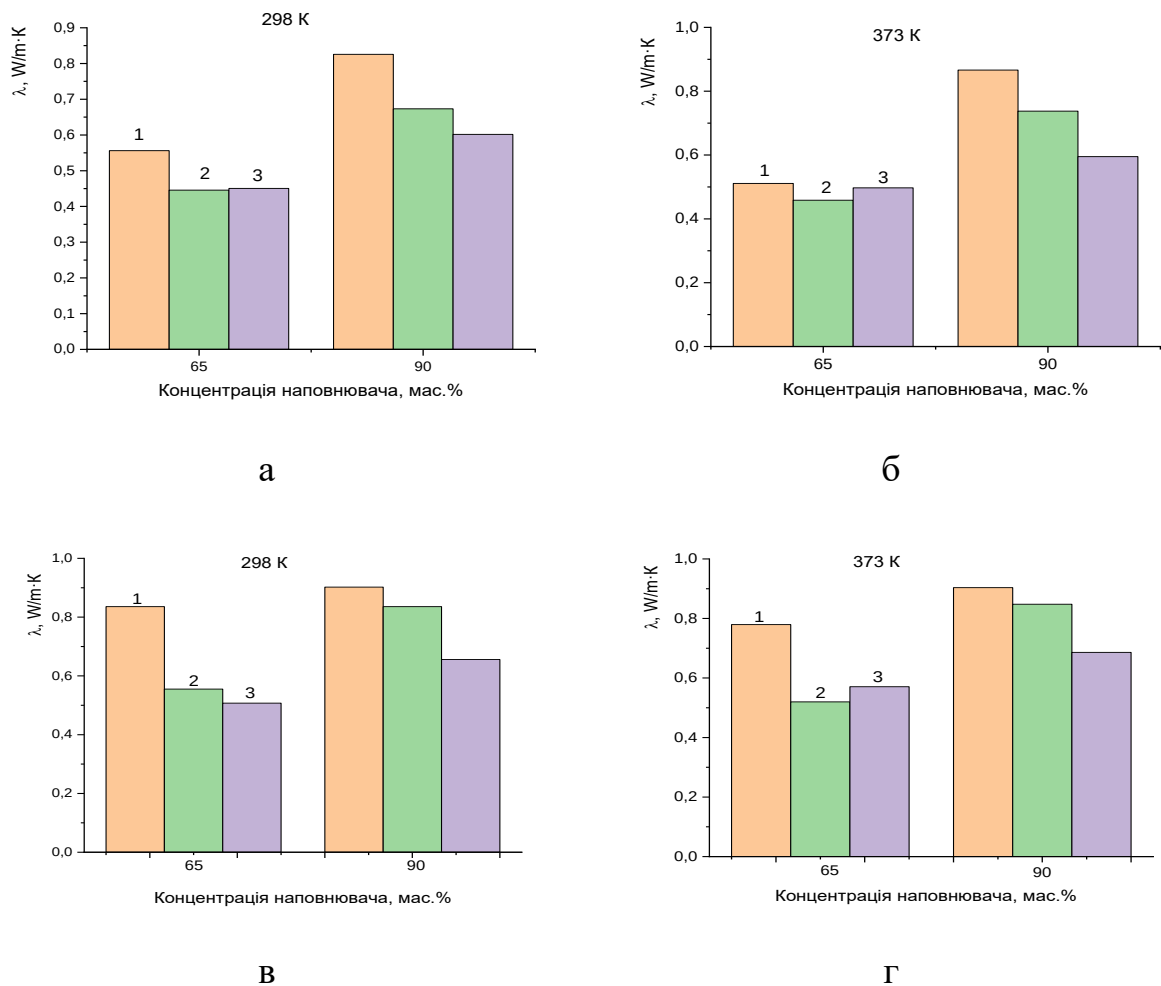


Рисунок 5.11 – Залежність теплопровідності від концентрації (за різних температур) для систем на основі Latex 2012 (а, б) та Policril 590 (в, г) з різними наповнювачами: 1 – відсіви андезиту, 2 – відсіви перліту, 3 – відсіви цеоліту

Аналізуючи залежність теплопровідності від концентрації наповнювача, спостерігається чітка тенденція для всіх трьох наповнювачів: зі збільшенням концентрації з 65 мас.% до 90 мас.% теплопровідність суттєво підвищується. Це зумовлено зростанням частки теплопровідного наповнювача, який формує ефективні шляхи передачі тепла в структурі композиту. Найбільший приріст теплопровідності відзначається для композитів із андезитом, що пояснюється його високою теплопровідністю та щільною структурою. Перліт і цеоліт також демонструють збільшення теплопровідності з підвищенням концентрації, однак їх абсолютні значення залишаються нижчими порівняно з андезитом, можливо за рахунок більшого вмісту склофази в цих наповнювачах.

Температурний фактор також суттєво впливає на теплопровідність композитів. Для андезиту та перліту теплопровідність стабільно зростає зі збільшенням температури до 373 К, що свідчить про покращення передачі тепла через теплопровідні наповнювачі. Для цеоліту вплив температури є менш вираженим, що може бути пов'язано із збереженням адсорбованої вологи в його структурі, яка дещо знижує ефективність теплопередачі.

Розглядаючи вплив полімерної матриці, системи на основі Policril 590 демонструють вищі значення теплопровідності для всіх трьох наповнювачів у порівнянні з Latex 2012. Це пояснюється кращою змочуваністю та взаємодією акрилової дисперсії з частинками наповнювача, що сприяє утворенню більш ефективних теплопровідних контактів у структурі композиту. Різниця між матрицями особливо помітна при високих концентраціях наповнювачів, де Policril 590 забезпечує максимальне розкриття теплопровідних властивостей наповнювачів.

Отже, аналіз показує, що вибір типу наповнювача, його концентрації та полімерної матриці є ключовими факторами для забезпечення оптимальних теплофізичних характеристик композитів. Андезит є найефективнішим наповнювачем для підвищення теплопровідності, тоді як перліт і цеоліт дозволяють регулювати теплофізичні властивості матеріалів у залежності від вимог до їхньої структури та функціональності. Policril 590 є кращим вибором

матриці для створення матеріалів із прогнозованими та підвищеними характеристиками теплопровідності.

5.3 Вплив температури та концентрації техногенних наповнювачів на теплопровідність полімерних композитів

5.3.1 Теплопровідність композитів із золами

Структурні та фізико-механічні особливості досліджуваних зол, що описані раніше, зведені в узагальнену таблицю 5.2.

Таблиця 5.2 – Фізико-механічні та структурні властивості зол

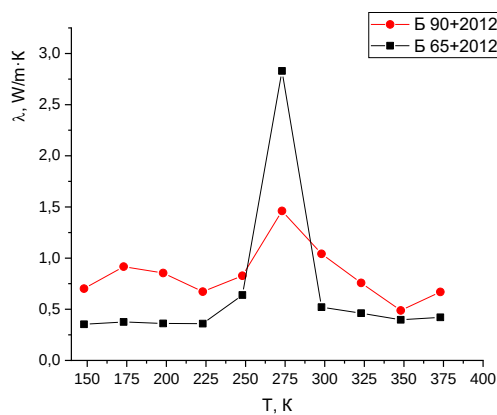
Наповнювач	Площа поверхні, м ² /г	Середній діаметр пор, нм	Кут змочування, град	Поверхнева енергія, мДж/м ²	Середній розмір кристаліту, нм	Теплопровідність, Вт/м·К
Зола Б	3,45	2,459	69	51,67	100,4	0,2072
Зола К	0,68	2,934	76	39,58	113,0	0,2241

За даними таблиці 5.2, золи Б та К суттєво відрізняються за фізико-механічними характеристиками, що впливає на їхню взаємодію з полімерною матрицею та теплопровідність композитів. Зола Б характеризується значно більшою площею поверхні (3,45 м²/г) порівняно із золою К (0,68 м²/г), що свідчить про більший розвинений контактний простір для взаємодії з матрицею. Середній діаметр пор у зол також відрізняється: для золи Б він становить 2,459 нм, а для золи К – 2,934 нм, що вказує на компактнішу структуру пористості у першій з зол.

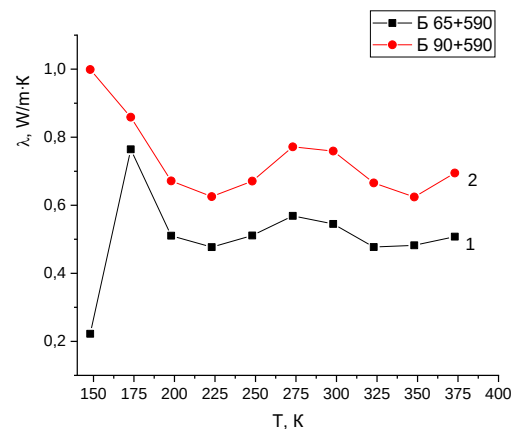
Кут змочування для золи Б менший (69°), ніж для золи К (76°), що свідчить про кращу змочуваність поверхні золою Б полімерною матрицею, а отже, більш ефективну взаємодію. Поверхнева енергія золи Б становить 51,67 мДж/м², що також перевищує відповідний показник золи К (39,58 мДж/м²), сприяючи кращому утворенню зв'язків між наповнювачем та полімером.

Середній розмір кристалітів у золи К є значно більшим (113,0 нм) порівняно з золю Б (100,4 нм), що вказує на більш гетерогенну структуру частинок. Проте, теплопровідність золи К (0,2241 Вт/м·К) дещо вища, ніж у золи Б (0,2072 Вт/м·К), що можна пояснити щільнішою структурою та більшим розміром кристалітів, які сприяють передачі теплової енергії.

Проведений аналіз (Табл. 5.2) вказує на те, що зола Б і зола К мають суттєві структурні відмінності, які можуть по-різному впливати на теплопровідність полімерних композитів залежно від концентрації наповнювача та температури. Для більш детального розуміння цих залежностей було проведено дослідження теплопровідності композитів на основі золи Б і золи К при концентраціях 65 мас.% і 90 мас.% з використанням різних матриць Policril 590 та Latex 2012, результати яких наведені на графіках (Рис. 5.9, 5.10). Ці графіки дозволяють оцінити вплив концентрації наповнювача, температури та взаємодії з матрицею на теплофізичні властивості матеріалів.



а



б

Рисунок 5.9 – Залежності коефіцієнта теплопровідності від температури для систем з Золю Б на основі Latex 2012 (а) та Policril 590 (б) при концентрації наповнювача: 1 – 65 мас.%, 2 – 90 мас.%

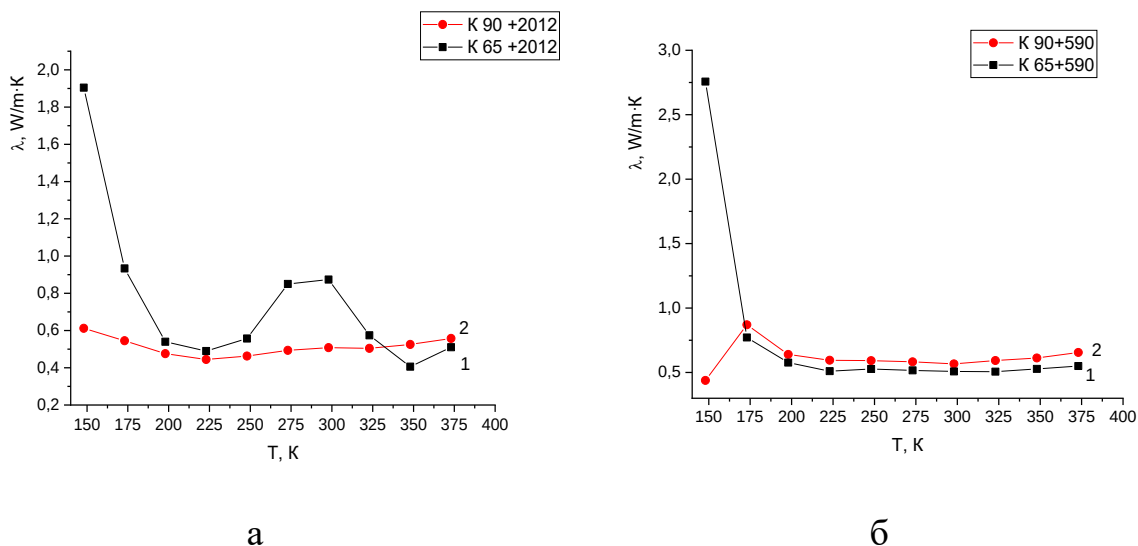


Рисунок 5.10 – Залежності коефіцієнта теплопровідності від температури для систем з Золюю К на основі Latex 2012 (а) та Policril 590 (б) при концентрації наповнювача: 1 – 65 мас.%, 2 – 90 мас.%

Аналізуючи графіки теплопровідності композитів із золюю Б та золюю К, можна зробити кілька важливих висновків щодо їхніх теплофізичних характеристик залежно від виду і концентрації наповнювача, виду зв'язуючого та температури.

Слід відмітити, що зола Б демонструє вищі значення теплопровідності у всіх досліджених системах порівняно із золюю К. Це пов'язано з розвиненішою поверхнею золи Б (3,45 м²/г проти 0,68 м²/г у золи К), що сприяє кращій взаємодії з полімерною матрицею, та її меншою кристалічною структурою, яка забезпечує ефективнішу передачу тепла. Зола К, попри нижчу теплопровідність, забезпечує стабільні показники у широкому температурному діапазоні, що може бути важливим для спеціалізованих застосувань.

Тип полімерного зв'язуючого також суттєво впливає на теплопровідність композитів. У системах на основі Policril 590 теплопровідність вища порівняно з Latex 2012 для обох наповнювачів. Це пов'язано з кращими адгезійними властивостями акрилової матриці та її здатністю рівномірно розподіляти частинки наповнювача в структурі

композиту. Наприклад, для золи Б (Рис. 5.9, б) при концентрації 90 мас.% теплопровідність досягає 0,8 Вт/м·К у матриці Policril 590, тоді як у Latex 2012 цей показник становить лише 0,7 Вт/м·К (Рис. 5.9, а). Аналогічна тенденція спостерігається і для золи К: при 90 мас.% теплопровідність у Policril 590 становить 0,6 Вт/м·К (Рис. 5.10, б), а у Latex 2012 – 0,5 Вт/м·К (Рис. 5.10, а). Таким чином, Policril 590 краще підходить для створення матеріалів із високою теплопровідністю.

Зі збільшенням концентрації наповнювача з 65 мас.% до 90 мас.% теплопровідність композитів значно підвищується незалежно від типу наповнювача чи матриці. Для золи Б це зумовлено збільшенням частки теплопровідного наповнювача, який формує ефективні шляхи передачі тепла. Наприклад, у системах із Policril 590 теплопровідність при збільшенні концентрації з 65 мас.% до 90 мас.% зростає з 0,6 до 0,8 Вт/м·К. Для золи К також спостерігається аналогічна тенденція, хоча приріст теплопровідності є менш вираженим через меншу площу поверхні наповнювача.

Температура впливає на теплопровідність композитів по-різному залежно від типу наповнювача. У системах із золю Б теплопровідність зростає зі збільшенням температури в діапазоні 150-375 К, що свідчить про покращення передачі тепла через наповнювачі. Для золи К теплопровідність є більш стабільною, а її залежність від температури менш виражена. Це можна пояснити особливостями кристалічної структури золи К, яка менше змінюється за підвищених температур.

Таким чином, теплопровідність композитів визначається комплексною взаємодією між типом наповнювача, полімерної матриці, концентрацією та температурою. Зола Б є більш ефективною для підвищення теплопровідності, тоді як зола К забезпечує стабільність властивостей. Policril 590 виступає кращою матрицею для створення композитів із підвищеними теплофізичними характеристиками, тоді як Latex 2012 підходить для стабільних систем у широкому температурному діапазоні.

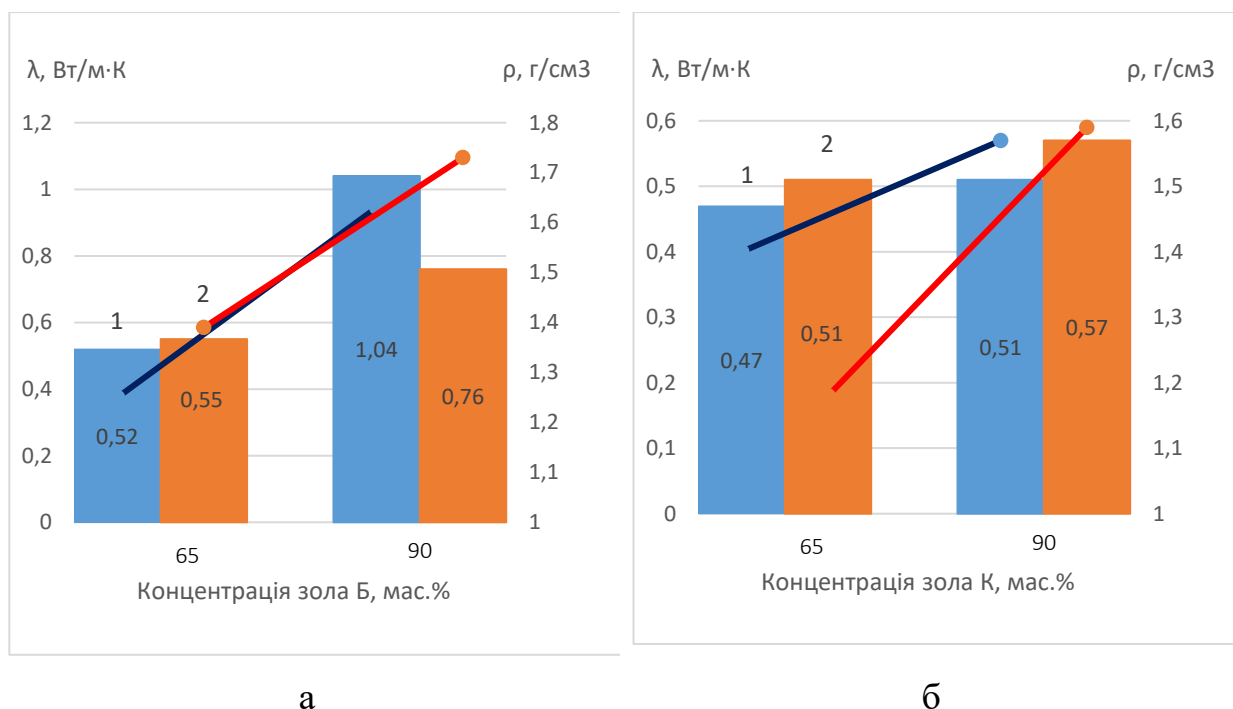


Рисунок 5.11 – Залежності коефіцієнта теплопровідності та густини композитів із Золюю Б (а) та Золюю К (б) для систем на основі: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Для оцінки механізмів передачі тепла в полімерних композитах важливо враховувати не лише тип наповнювача, зв'язуючого чи концентрацію, але й густину матеріалу, яка є критичним параметром, що визначає ступінь ущільнення структури композиту. Залежність теплопровідності від густини дозволяє оцінити, як зміни в структурі матеріалу впливають на ефективність передачі тепла (Рис. 5.11).

Аналізуючи залежність для композитів із золюю Б (Рис. 2.11, а), видно, що зі збільшенням концентрації наповнювача з 65 мас.% до 90 мас.% густина зростає з 1,25 г/см³ до 1,63 г/см³ для систем на основі Latex 2012 та з 1,0,4 г/см³ до 1,73 г/см³ для Policril 590. Це зростання густини супроводжується підвищенням теплопровідності: для систем з Latex 2012 теплопровідність збільшується з 0,52 до 1,04 Вт/м·К, а для Policril 590 – з 0,55 до 0,76 Вт/м·К. Вища густина композитів із Latex 2012 свідчить про щільніше заповнення

матриці наповнювачем, однак Policril 590 забезпечує кращу взаємодію між частинками наповнювача та полімером, що компенсує її нижчу густину.

Для композитів із золою К (Рис. 5.11, б) спостерігається подібна тенденція, але абсолютні значення густини та теплопровідності є нижчими порівняно із золою Б. При концентрації 65 мас.% густина становить 1,40 г/см³ для Latex 2012 і 1,18 г/см³ для Policril 590, а теплопровідність – 0,47 та 0,51 Вт/м·К відповідно. Зі збільшенням концентрації до 90 мас.% густина зростає до 1,57 г/см³ для Latex 2012 і 1,59 г/см³ для Policril 590, а теплопровідність підвищується до 0,57 Вт/м·К. Нижчі показники густини та теплопровідності для золи К пояснюються її меншою площею поверхні та гіршою змочуваністю матрицею.

Отже, аналіз показує, що густина є ключовим фактором, який впливає на теплопровідність композитів. Збільшення густини при зростанні концентрації наповнювача сприяє покращенню теплопровідності за рахунок формування щільнішої структури. Зола Б забезпечує вищу теплопровідність завдяки своїм фізико-хімічним властивостям, тоді як зола К формує менш ефективні теплопровідні шляхи. Матриця Policril 590 демонструє вищу теплопровідність порівняно з Latex 2012 через кращу взаємодію з наповнювачами, незважаючи на її дещо нижчу густину. Це підкреслює важливість врахування структурних характеристик композитів для оптимізації їхніх теплофізичних властивостей.

Після визначення впливу густини на теплопровідність полімерних композитів важливо врахувати ще один ключовий структурний параметр – загальну пористість. Пористість композитів відіграє важливу роль у формуванні теплофізичних характеристик, оскільки пори, заповнені повітрям, зазвичай є теплоізоляційними, що може суттєво впливати на теплопровідність матеріалів.

Для композитів із золою Б (Рис. 5.12, а) спостерігається підвищення теплопровідності зі зростанням концентрації наповнювача, попри збільшення загальної пористості.

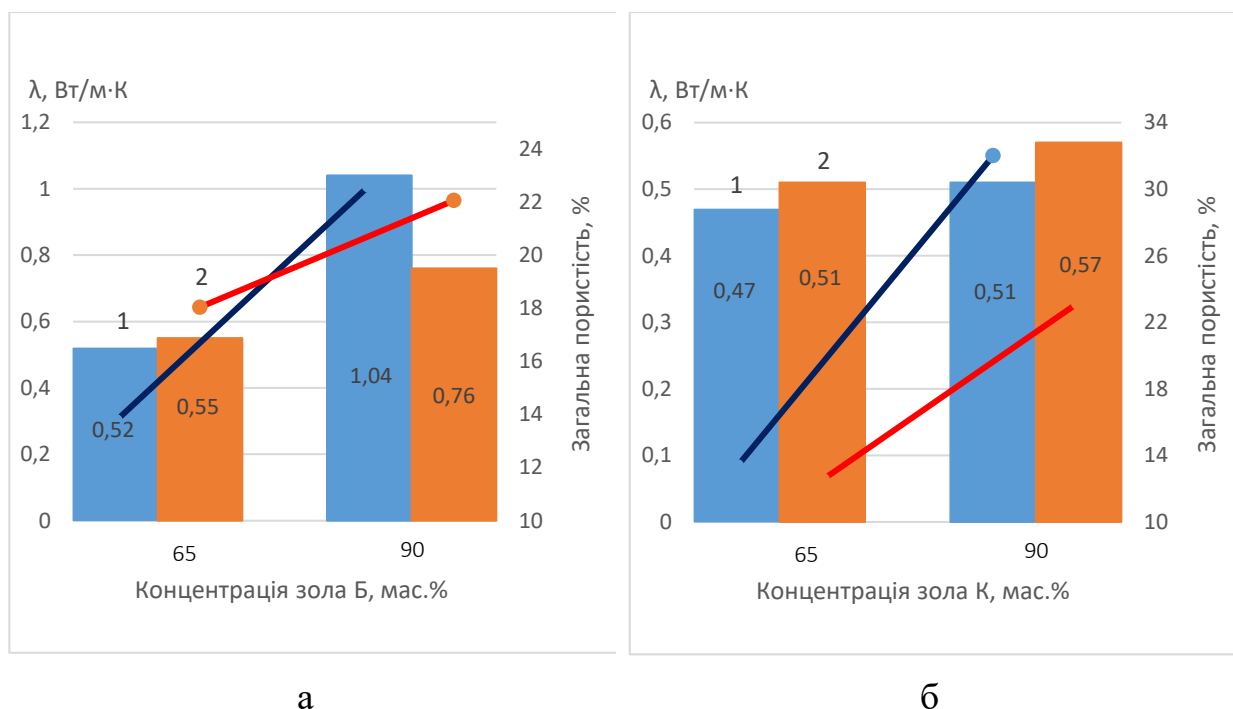


Рисунок 5.12 – Залежності коефіцієнта теплопровідності та загальної пористості композитів із Золюю Б (а) та Золюю К (б) для систем на основі:

1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

У системах із Latex 2012 теплопровідність зростає з 0,52 до 0,87 Вт/м·К при підвищенні концентрації наповнювача з 65 мас.% до 90 мас.%, тоді як загальна пористість збільшується з 13,74 % до 22,62 %. Аналогічно для систем із Policril 590 теплопровідність зростає з 0,55 до 1,04 Вт/м·К при збільшенні пористості з 18,04 % до 22,06 %. Така поведінка може бути пояснена домінуючим впливом теплопровідного наповнювача, який формує ефективні теплопровідні шляхи навіть за умов високої пористості [331].

Для композитів із золюю К (Рис. 5.12, б) теплопровідність також зростає зі збільшенням концентрації наповнювача, однак її абсолютні значення залишаються нижчими порівняно із золюю Б. У системах із Latex 2012 теплопровідність становить 0,47 Вт/м·К при 65 мас.% (пористість 20%) і зростає до 0,57 Вт/м·К при 90 мас.% (пористість приблизно 32 %). У системах із Policril 590 ці показники становлять 0,51 Вт/м·К і 0,57 Вт/м·К відповідно при збільшенні пористості з 12,52 до 23,19 % відповідно. Нижча теплопровідність

композитів із золою К пов'язана з менш розвиненою поверхнею цього наповнювача, що зменшує ефективність формування теплопровідних шляхів у структурі матеріалу.

Порівнюючи вплив пористості у системах на основі Latex 2012 і Policril 590, видно, що акрилова матриця забезпечує вищі значення теплопровідності для обох типів наповнювачів. Це свідчить про кращу взаємодію матриці із частинками наповнювача, що сприяє частковій компенсації ізоляційного впливу пористості. Водночас використання Latex 2012 демонструє в композитах трохи вищу загальну пористість при тих самих концентраціях наповнювача, що знижує теплопровідність матеріалу.

В підсумку хотілось би зазначити, що всі отримані результати досить добре узгоджуються між собою, так зростання концентрації наповнювача призводить до підвищення густини композитів, що є очікуваним результатом. Це зростання густини супроводжується підвищенням теплопровідності, що пояснюється формуванням більш ефективних теплопровідних шляхів у структурі композиту. Для золи Б це підвищення є більш вираженим через її розвинену поверхню та кращу взаємодію з матрицею. Зола К, попри нижчі значення густини та теплопровідності, демонструє аналогічну тенденцію, хоча вплив густини на теплопровідність у цих системах є менш вираженим.

Підвищення пористості зазвичай має негативний вплив на теплопровідність, оскільки пори, заповнені повітрям, є теплоізоляторами. Проте в досліджених системах спостерігається зростання теплопровідності навіть при збільшенні пористості, особливо у системах із золою Б. Це пояснюється домінуючим впливом теплопровідного наповнювача, який формує безперервні шляхи передачі тепла, компенсуючи ізоляційний ефект повітряних пор. У системах із золою К вплив пористості на теплопровідність є більш відчутним, що узгоджується з меншою площею поверхні цього наповнювача та його слабшою взаємодією з матрицею.

Залежність теплопровідності від температури узгоджується з очікуваними закономірностями. Для систем із золою Б теплопровідність

зростає зі збільшенням температури, що пояснюється покращенням теплопередачі через матрицю та наповнювачі. У системах із золою К вплив температури є менш вираженим, що може бути пов'язано зі структурними особливостями цього наповнювача, зокрема його більшою кристалічністю.

В свою чергу акрилова матриця Policril 590 демонструє вищі значення теплопровідності порівняно з Latex 2012, що узгоджується з її кращими адгезійними властивостями та здатністю формувати більш однорідні контакти з наповнювачами. Це стосується систем з обома видами досліджуваних зол. Вищі показники теплопровідності для Policril 590 також пов'язані з нижчою температурою плівкоутворення, що забезпечує кращий контакт між компонентами на молекулярному рівні.

Збільшення концентрації наповнювача з 65 мас.% до 90 мас.% сприяє підвищенню теплопровідності незалежно від типу наповнювача чи зв'язуючого. Це пов'язано із зростанням частки теплопровідного наповнювача в загальному об'ємі композиту, що узгоджується зі зростанням густини та зменшенням частки полімерної матриці, яка має нижчу теплопровідність.

Отримані дані демонструють узгодженість між теплопровідністю, густиною, пористістю, температурою, типом і концентрацією наповнювача та типом зв'язуючого. Основними факторами, які визначають теплопровідність композитів, є взаємодія наповнювача та полімерної матриці, розвиненість поверхні наповнювача, його пористість та здатність формувати теплопровідні шляхи.

5.3.2 Теплопровідність композитів із червоним шламом та шамотом

Попередні дослідження (Табл. 5.3) показали, що червоний шлам та шамот мають унікальні фізико-хімічні властивості, які впливають на їхню функціональність як наповнювачів у полімерних композитах. Завдяки високій концентрації оксидів металів, варіативності пористості та специфічній морфології, ці матеріали можуть значно змінювати термічні та механічні характеристики композитів.

Таблиця 5.3 – Фізико-механічні та структурні властивості наповнювачів

Наповнювач	Площа поверхні, м ² /г	Середній діаметр пор, нм	Кут змочування, град	Поверхнева енергія, мДж/м ²	Середній розмір кристаліту, нм	Теплопровідність, Вт/м·К
ЧШ	19,63	2,29	74	45,02	300,7	0,265
Ра2	17,69	2,29	75	40,07	311,4	0,264

Виходячи з даних (Табл. 5.3) ЧШ має вищу питому поверхню (19,63 м²/г) порівняно з Ра2 (17,69 м²/г), при цьому теплопровідності їх майже однакова ЧШ (0,265 Вт/м·К) та Ра2 (0,264 Вт/м·К). Однак, шамот відзначається кращою стабільністю структурних властивостей.

Різниця у властивостях цих наповнювачів визначає їхній внесок у теплові характеристики композитів. Результати досліджень (Рис. 5.13, 5.14) дозволили встановити взаємозв'язок між типом наповнювача, концентрацією та температурними характеристиками композитів.

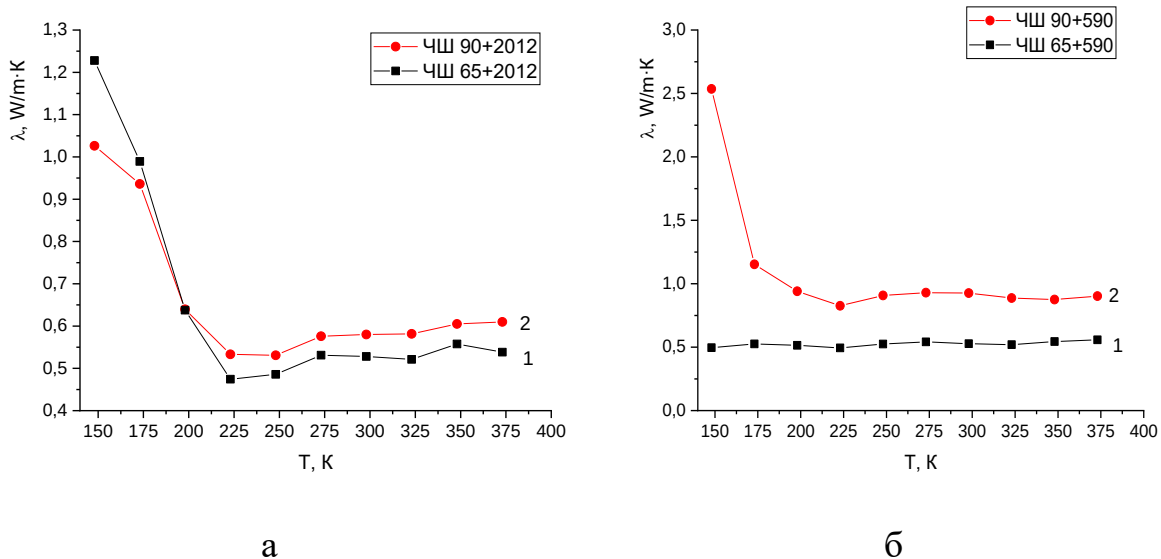
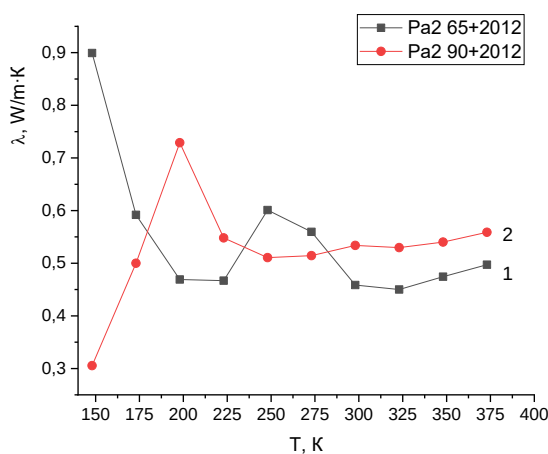
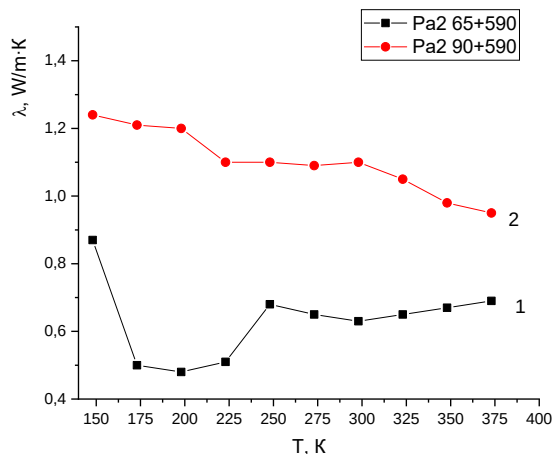


Рисунок 5.13 – Залежності коефіцієнта теплопровідності від температури для систем з ЧШ на основі Latex 2012 (а) та Policril 590 (б) при концентрації наповнювача: 1 – 65 мас.%, 2 – 90 мас.%

Виходячи з отриманих даних для систем із червоним шламом (Рис. 5.13) спостерігається різна поведінка залежно від концентрації та типу матриці. У системах на основі Latex 2012 (Рис. 5.13, а) при концентрації 90 мас.% теплопровідність початково сягає високих значень (1,2 Вт/м·К при 150 К), але зі збільшенням температури різко знижується до 0,6 Вт/м·К у діапазоні 250-375 К. Для концентрації 65 мас.% теплопровідність є стабільнішою і залишається в межах 0,4-0,6 Вт/м·К у всьому температурному діапазоні. У системах із Policril 590 (Рис. 5.13, б) спостерігається аналогічна тенденція, але значення теплопровідності є вищими. Для концентрації 90 мас.% теплопровідність сягає 2,5 Вт/м·К при 150 К і знижується до 0,9 Вт/м·К у діапазоні 200-375 К, тоді як при 65 мас.% теплопровідність залишається стабільною (0,5-0,6 Вт/м·К). Це свідчить про те, що при високих концентраціях ЧШ система проявляє високу теплову активність на низьких температурах, але втрачає стабільність при нагріванні.



а



б

Рисунок 5.14 – Залежності коефіцієнта теплопровідності від температури для систем з Pa2 на основі Latex 2012 (а) та Policril 590 (б) при концентрації наповнювача: 1 – 65 мас.%, 2 – 90 мас.%

Для систем із шамотом (Рис. 5.14) залежність теплопровідності є більш рівномірною. У системах на основі Latex 2012 (Рис. 5.14, а) теплопровідність

при концентрації 90 мас.% сягає 0,8 Вт/м·К при 150 К, демонструє невеликий пік до 0,9 Вт/м·К у діапазоні 175-200 К і поступово знижується до 0,6 Вт/м·К при 375 К. Для концентрації 65 мас.% теплопровідність є стабільнішою і залишається у межах 0,4-0,6 Вт/м·К у всьому температурному діапазоні. У системах із Policril 590 (Рис. 5.14, б) теплопровідність при 90 мас.% дорівнює 1,4 Вт/м·К і поступово знижується до 0,8 Вт/м·К у діапазоні 250-375 К. Для концентрації 65 мас.% теплопровідність є майже незмінною (0,5-0,6 Вт/м·К) у всьому температурному діапазоні. Це свідчить про те, що шамот формує стабільнішу структуру матеріалу, яка менше реагує на зміни температури.

Порівняння композитів із ЧШ і Ра2 показує, що червоний шлам забезпечує вищу теплопровідність на низьких температурах, але його термічна стабільність є нижчою порівняно із шамотом. У системах із Ра2 теплопровідність є рівномірнішою у всьому температурному діапазоні. Policril 590 забезпечує вищу теплопровідність у всіх досліджених системах порівняно з Latex 2012 завдяки кращій взаємодії матриці з наповнювачем.

Дослідження залежності густини і теплопровідності від концентрації наповнювача та виду зв'язуючого представлено на рисунку 5.15.

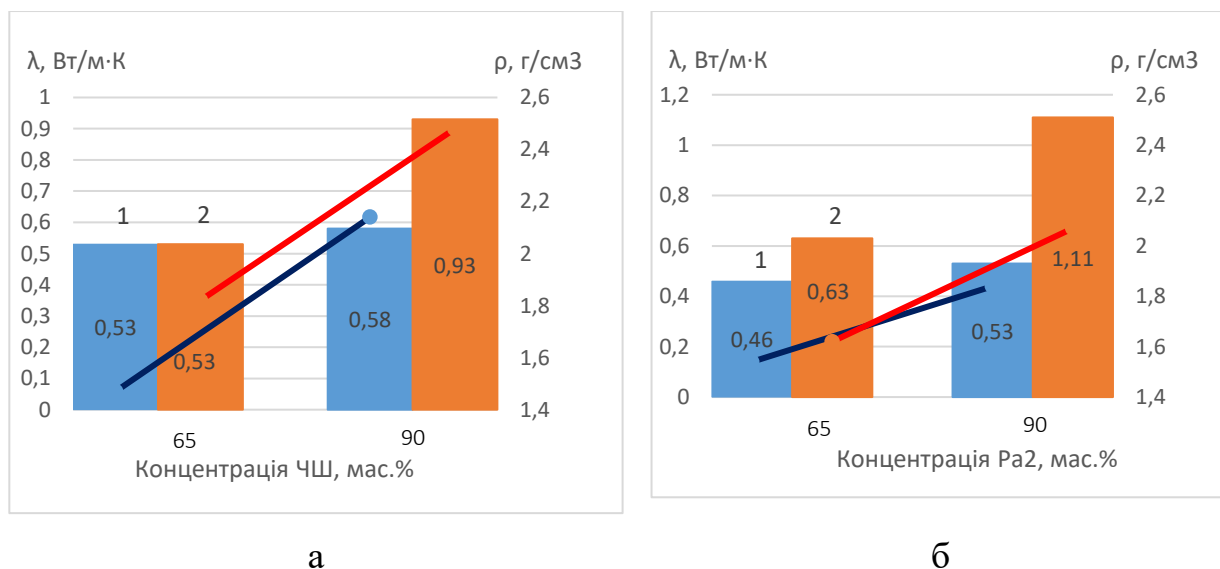


Рисунок 5.15 – Залежності коефіцієнта теплопровідності та густини композитів із ЧШ (а) та Ра2 (б) для систем на основі: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Слід відзначити, що збільшення концентрації наповнювача з 65 мас.% до 90 мас.% супроводжується зростанням густини та теплопровідності для обох систем. Для композитів із червоним шламом (Рис. 5.15, а) густина підвищується з 1,47 г/см³ до 2,14 г/см³ для матриці Latex 2012 і з 1,82 г/см³ до 2,48 г/см³ для Policril 590. Теплопровідність зростає зі значень 0,53 Вт/м·К до 0,58 Вт/м·К у системах із Latex 2012 і з 0,53 Вт/м·К до 0,93 Вт/м·К у системах із Policril 590. Подібна тенденція спостерігається і для композитів із шамотом (Рис. 5.15, б), де густина для систем з Latex 2012 зростає з 1,54 г/см³ до 1,84 г/см³, а для Policril 590 – з 1,62 г/см³ до 2,07 г/см³. Теплопровідність підвищується з 0,46 Вт/м·К до 0,53 Вт/м·К у системах із Latex 2012 і з 0,63 Вт/м·К до 1,11 Вт/м·К у системах із Policril 590.

Ці результати підтверджують, що зростання густини матеріалу є одним із ключових факторів, що сприяють підвищенню теплопровідності, оскільки більш щільна структура зменшує опір передачі тепла. Однак у системах із Policril 590 значення теплопровідності є дещо нижчими порівняно з Latex 2012, що можна пояснити меншою густиною матеріалу та особливостями взаємодії між матрицею і наповнювачем.

Аналіз залежності теплопровідності та загальної пористості від концентрації наповнювача показано на рисунку 5.16.

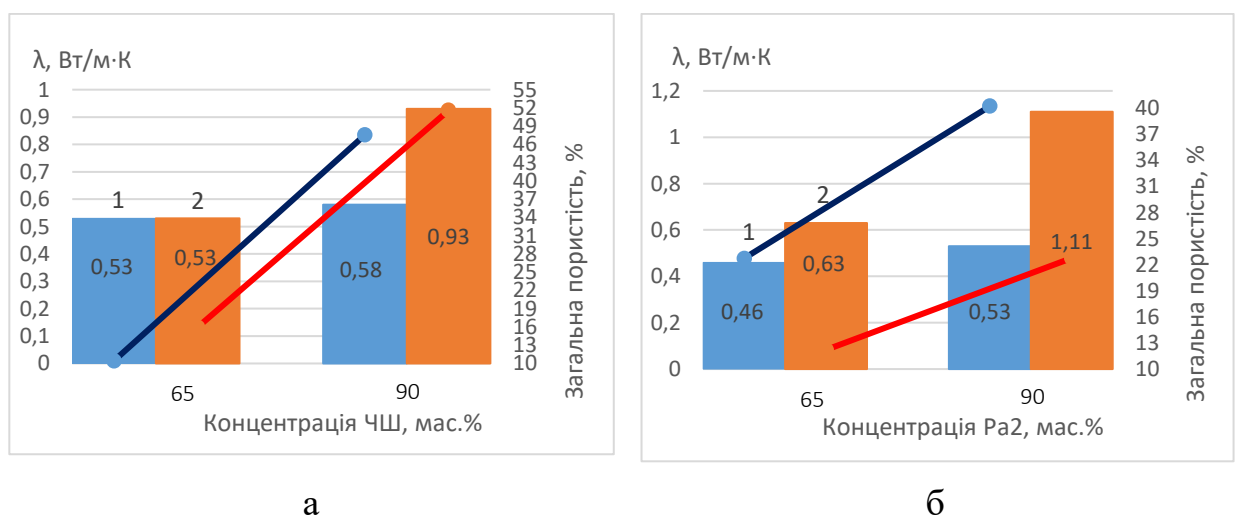


Рисунок 5.16 – Залежності коефіцієнта теплопровідності та загальної пористості композитів із ЧШ (а) та Ра2 (б) для систем на основі:

1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Встановлено, що зростання концентрації супроводжується збільшенням пористості та теплопровідності, хоча ці два параметри зазвичай є антагоністичними. Для композитів із червоним шламом (Рис. 5.16, а) загальна пористість зростає з 10,5 % до 47,6 % у системах із Latex 2012 і з 16,0 % до 51,6 % у системах із Policril 590. Незважаючи на це, теплопровідність також зростає, що пояснюється домінуючим впливом наповнювача на формування теплопровідних шляхів. Для композитів із шамотом (Рис. 5.16, б) пористість збільшується з майже з 22,7 % до 40,2 % у системах з використанням Latex 2012 і з 12,2 % до 22,8 % у системах з Policril 590. Теплопровідність зростає до 0,53 Вт/м·К у системах з Latex 2012 і до 1,11 Вт/м·К у системах з Policril 590.

Результати дослідження показали, що збільшення концентрації наповнювача з 65 мас.% до 90 мас.% сприяє підвищенню густини, теплопровідності та загальної пористості полімерних композитів. Зростання густини матеріалу зменшує опір передачі тепла, що підтверджується значним підвищенням теплопровідності для обох досліджених матриць.

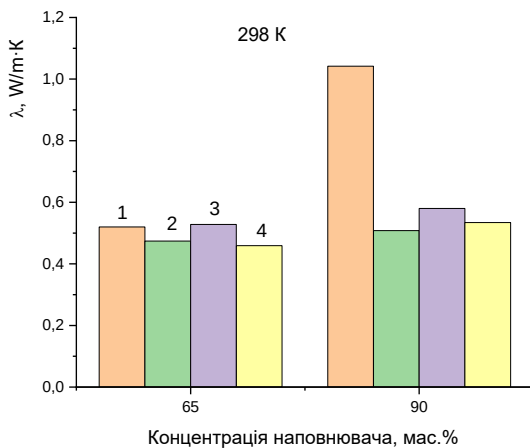
У системах із червоним шламом збільшення густини супроводжується зростанням теплопровідності, навіть за умови підвищення загальної пористості. Це свідчить про домінуючий вплив теплопровідного наповнювача на формування теплових шляхів. Аналогічна тенденція спостерігається для композитів із шамотом.

Policril 590 забезпечує вищі значення теплопровідності порівняно з Latex 2012, що пояснюється більш ефективною взаємодією між матрицею і наповнювачем.

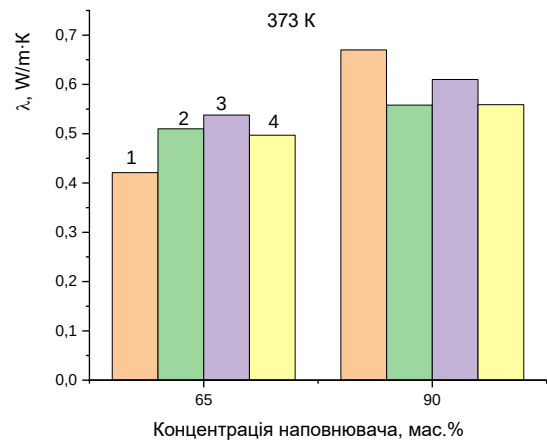
5.3.3 Порівняльний аналіз теплопровідності композитів із техногенними наповнювачами

Проводячи узагальнюючий аналіз впливу техногенних наповнювачів на теплопровідність полімерних композитів, що містять як наповнювачі золи винесення та червоний шлак (чистий та з модифікацією) за різних концентрацій та температур, можна сформулювати кілька висновків щодо

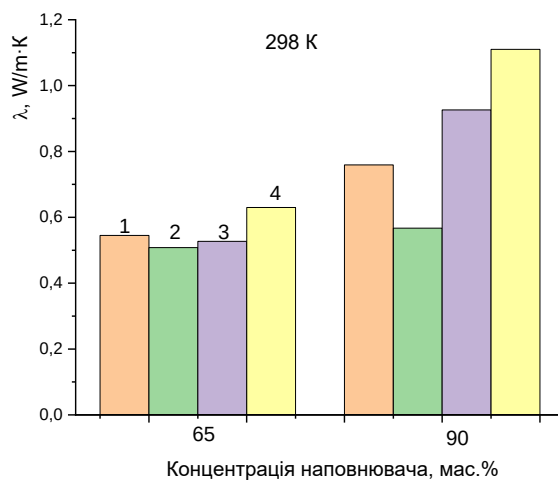
їхнього впливу на теплофізичні характеристики матеріалів. Зокрема, на графіках (Рис. 5.17) представлено залежність теплопровідності від концентрації наповнювачів при температурах 298 К та 373 К для систем, що базуються на двох різних полімерних матрицях.



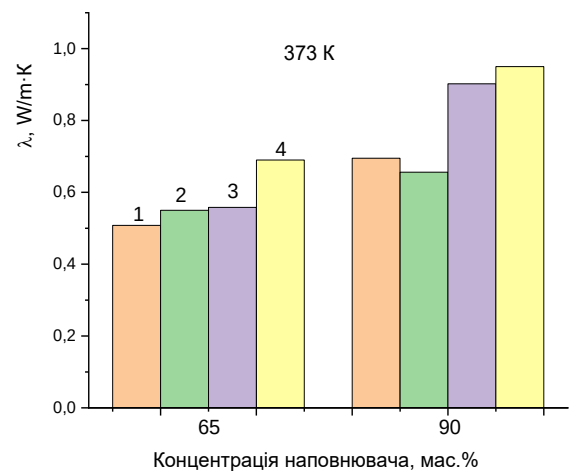
а



б



в



г

Рисунок 5.17 – Залежність теплопровідності від концентрації (за різних температур) для систем на основі Latex 2012 (а, б) та Policril 590 (в, г) з різними наповнювачами: 1 – Зола Б, 2 – Зола К, 3 – ЧШ, 4 – Ра2

5.4 Моделювання теплопровідності полімерних композитів

Дослідження теплопровідності композитних матеріалів є складним завданням через широкий спектр чинників, що впливають на передачу тепла. Для моделювання цього процесу застосовуються різні підходи, зокрема правило сумішей, рівняння Гамільтона-Кроссера, а також моделі, які враховують вплив пористості та міжфазного теплового опору [322, 333]. Особливий інтерес становлять композити, що містять наповнювачі з аморфними та кристалічними фазами, оскільки їхня теплопровідність визначається складною взаємодією між скловидними й кристалічними компонентами. Наприклад, дослідження теплопровідності андезиту, яке враховує вплив скловидної та кристалічної фаз, показує важливість фазової структури для розуміння теплопередачі [334, 335].

Для прогнозування теплопровідності полімерних композитів розроблено низку теоретичних моделей, узагальнення яких представлено в численних наукових оглядах [336-338].

Для визначення верхньої та нижньої меж теплопровідності композитів зазвичай використовуються базові моделі: просте та обернене правило сумішей. У паралельній моделі кожна з фаз композиту сприяє загальній теплопровідності пропорційно до її об'ємного вмісту:

$$\lambda_{KM} = \phi \cdot \lambda_f + (1 - \phi) \cdot \lambda_p ,$$

де λ_{KM} , λ_f , λ_p – теплопровідність композиту, наповнювача і полімерної матриці, відповідно, ϕ – об'ємний вміст наповнювача.

У послідовній моделі теплопровідність значною мірою визначається властивостями матриці, яка містить ізольовані частинки наповнювача:

$$\lambda_{KM} = \frac{1}{\phi / \lambda_f + (1 - \phi) / \lambda_p}$$

Експериментальні дані для полімерних композитів зазвичай розташовуються між цими межами, причому нижня межа часто краще узгоджується з реальними значеннями.

Моделі другого порядку, такі як рівняння Гамільтона, Кроссера, Хашина-Штрікмана та Агарі, враховують складніші аспекти, зокрема геометрію частинок наповнювача, їхній розподіл, орієнтацію та щільність упаковки [339-341].

У моделі Нільсена додатково враховано параметр максимальної щільності упаковки частинок наповнювача (ϕ_{max}), який залежить від геометричних характеристик частинок і їх орієнтації в полімерній матриці [342]:

$$\frac{\lambda_{KM}}{\lambda_n} = \frac{1 + (A-1)B\phi}{(1 - \psi B\phi)}, \quad \psi = 1 + \frac{1 + (1 - \phi_{max})\phi}{\phi_{max}^2}, \quad B = \frac{\lambda_f/\lambda_p - 1}{\lambda_f/\lambda_p + A - 1},$$

де коефіцієнт A визначається геометричними параметрами та орієнтацією частинок наповнювача. Максвелл розробив точну теорію для розрахунку теплопровідності систем, що містять невзаємодіючі сферичні частинки, рівномірно розподілені в однорідному середовищі [343]:

$$\lambda_{KM} = \lambda_p \left(\frac{\lambda_f + 2\lambda_p + 2\phi(\lambda_f - \lambda_p)}{\lambda_f + 2\lambda_p - \phi(\lambda_f - \lambda_p)} \right)$$

Теплопровідність композитів також залежить від міжфазного теплового опору на межі «наповнювач–полімер». Цей фактор може значно знизити ефективність передачі тепла, навіть якщо частинки наповнювача мають високу теплопровідність. Наприклад, через слабкий тепловий контакт між частинками і полімером загальна теплопровідність композиту може виявитися нижчою за рівень матриці [344].

У роботах [345] розглянуто вплив морфології та структури наповнювачів на теплопровідність композитів. Особлива увага приділена гетерогенним структурам, які формують теплопровідні шляхи між частинками за підвищення їх концентрації [346].

Порівняльний аналіз впливу концентрації наповнювача на теплопровідність (див. рис. 5,11, 5,17) при різних температурах (298 і 373 К) показує загальну тенденцію: теплопровідність зростає зі збільшенням концентрації наповнювача.

Для глибшого розуміння механізмів теплопередачі та оцінки впливу структурних особливостей на теплопровідність було проведено порівняння експериментальних даних з результатами розрахунків за моделлю Хашина-Штрікмана [347].

Модель Хашина-Штрікмана була обрана через її універсальність та здатність точно оцінювати ефективну теплопровідність гетерогенних матеріалів, що складаються з матриці та наповнювача. Ця модель задає теоретичні межі (верхню і нижню) теплопровідності, залежно від властивостей компонентів і їх об'ємних часток. Формула для верхньої межі теплопровідності за моделлю Хашина-Штрікмана виглядає так [348]:

$$\lambda_{HS,upper} = \lambda_m + \varphi \cdot \frac{\lambda_f - \lambda_m}{(1-\varphi) \cdot \frac{\lambda_f}{\lambda_m} + 1} \quad (5.1)$$

де: $\lambda_{HS,upper}$ – верхня межа теплопровідності композиту, λ_m – теплопровідність матриці, λ_f – теплопровідність наповнювача, φ – об'ємна частка наповнювача.

Важливим параметром, що впливає на теплопровідність, є пористість композиційного матеріалу, оскільки запропонована модель не враховує цей фактор, було розглянуто використання інших моделей. Так для розрахунку теплопровідності пористого матеріалу використовують такі моделі:

- Модель Максвелла-Ейхена: ця модель використовується для оцінки ефективної теплопровідності композитів з урахуванням пористості [349]. Вона враховує внесок твердої фази та пор, розглядаючи їх як окремі складові, та припускаючи, що пори рівномірно розподілені в матеріалі і мають мінімальний вплив на взаємодію між фазами:

$$\lambda_{eff} = \lambda_s \cdot \frac{1-2\varphi}{1+\varphi}, \quad (5.2)$$

де: λ_{eff} – ефективна теплопровідність композиту, λ_s – теплопровідність твердої фази (наприклад, наповнювача), ϕ – об’ємна частка пор (загальна пористість).

- Модель Ліхтенакер-Ротер (логарифмічна суміш компонентів) (Kucukdogan et al., 2018):

$$\ln(\lambda_{eff}) = (1 - \phi) \cdot \ln(\lambda_s) + \phi \cdot \ln(\lambda_p), \quad (5.3)$$

де: λ_p – теплопровідність пор (для повітря 0,025 Вт/м·К)

- Модель для відкритих і закритих пор [350]. Вплив відкритої пористості:

$$\lambda_{eff} = \lambda_s \cdot (1 - \phi_{open}), \quad (5.4)$$

Закрита пористість знижує теплопровідність нелінійно, залежно від розподілу та характеру пор.

У процесі аналізу для моделювання теплопровідності розроблених композитів були використані дві найбільш поширені моделі: модель Максвелла-Ейхена та модель Хашина-Штрікмана. Приклад розрахунків показано на основі систем Latex 2012 + ЧШ та Latex 2012 + Pa2.

Вихідні дані для моделювання та результати розрахунків наведені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Експериментальні вихідні дані та результати моделювання

Склад ПКМ	Концентрація наповнювача, С, об.%	Відкрита пористість, %	Закрита пористість, %	Загальна пористість, %	Теплопровідність при 298 К, Вт/м·К				
					Експериментальна	Максвелла-Ейхена	Хашина-Штрікмана	Ліхтенакер-Ротер	Залежність для відкритих і закритих пор
Latex 2012 + ЧШ	45,2	9,07	1,39	10,46	0.533	0,190	0,159	0,207	0,241
	57,3	15,23	13,94	29,17	0.566	0,086	0,171	0,133	0,225
	69,2	18,38	22,46	40,84	0,570	0,035	0,187	0,101	0,216
	75,3	21,37	26,19	47,56	0.580	0,009	0,198	0,086	0,209
Latex 2012 + Pa 2	47,0	19,49	3,52	23,01	0.460	0,116	0,160	0,154	0,213
	59,0	23,08	5,11	8,19	0.490	0,204	0,173	0,218	0,203
	70,8	31,25	4,53	35,78	0.520	0,055	0,187	0,114	0,182
	76,7	35,26	4,97	40,23	0.530	0,037	0,200	0,102	0,171

Для порівняння експериментальних результатів із теоретичними розрахунками було використано моделі Максвелла-Ейхена та Хашина-Штрікмана. Модель Максвелла-Ейхена демонструвала значне недооцінювання теплопровідності, особливо за високих концентрацій наповнювача. Наприклад, для системи Latex 2012 + ЧШ з концентрацією 75,3 об.% теплопровідність, розрахована за цією моделлю, становила лише 0,009 Вт/м·К) тоді як експериментальне значення сягало 0,580 Вт/м·К. Це узгоджується з висновками Kucukdogan et al. [351], де зазначено, що модель не враховує взаємодію між фазами.

Модель Хашина-Штрікмана продемонструвала кращу точність. Для тієї ж системи вона передбачила теплопровідність на рівні 0,198 Вт/м·К, що значно ближче до експериментального значення. Аналогічна ситуація спостерігалась і для системи Latex 2012 + Ра2, де розрахункове значення становило 0,200 Вт/м·К порівняно з експериментальним 0,530 Вт/м·К. Подібні результати підтверджені в роботі Weidenfeller et al. [352], де модель ефективно описувала теплопровідність композитів із високою концентрацією наповнювачів.

Модель Ліхтенакера-Ротера мала середній рівень точності. Для системи Latex 2012 + ЧШ вона передбачала теплопровідність 0,086 Вт/м·К за концентрації 75,3 об.%. Аналогічна тенденція спостерігалась для композитів із Ра2, де теплопровідність складала 0,102 Вт/м·К. Хоча модель краще враховує вплив пористості, логарифмічний характер її формули обмежує точність для матеріалів із високим вмістом наповнювачів.

Модель, що враховує відкриту та закриту пористість, показала найкраще узгодження з експериментальними даними за низьких концентрацій наповнювача. Наприклад, для системи Latex 2012 + ЧШ при 45,2 об.% теплопровідність становила 0,241 Вт/м·К порівняно з експериментальними 0,533 Вт/м·К. Для Latex 2012 + Ра2 при тій же концентрації теплопровідність складала 0,213 Вт/м·К проти 0,460 Вт/м·К експериментально. Однак модель

ігнорує внесок закритої пористості за високих концентрацій, що призводить до недооцінювання теплопровідності.

Аналіз пористості показав, що загальна пористість композитів із ЧШ (47,56%) є більшою, ніж у Ра2 (40,23%), однак ЧШ має вищу частку закритої пористості (26,19% проти 4,97%). Це пояснює вищу теплопровідність ЧШ, оскільки закрита пористість зменшує тепловий опір. Натомість у Ра2 домінує відкрита пористість (35,26%), яка створює термічний бар'єр і знижує теплопровідність. Така структура є перевагою для теплоізоляційних матеріалів, як зазначено в Power et al. [353].

Результати дослідження свідчать, що композити на основі Latex 2012 із ЧШ та Ра2 можуть ефективно конкурувати з іншими полімерними композитами. Наприклад, у роботі Weidenfeller et al. [354] теплопровідність композитів із SiC становила 0,52-0,60 Вт/м·К, що близьке до значень для ЧШ. Це підтверджує перспективність використання ЧШ для створення теплопровідних матеріалів, тоді як Ра2 забезпечує композити зниженої теплопровідності для ізоляційних застосувань.

Враховуючи розбіжності між експериментальними та теоретичними даними, було побудовано математичні моделі, засновані на експериментальних результатах. Як змінні параметри вибрано об'ємну концентрацію наповнювача (x_1) та загальну пористість (x_2). Проведений кореляційний аналіз показав високі значення коефіцієнтів кореляції між параметрами та теплопровідністю (y):

- $R_{x_1,y} = 0,956$, $R_{x_2,y} = 0,971$ для Latex 2012 + ЧШ;
- $R_{x_1,y} = 0,998$, $R_{x_2,y} = 0,998$ для Latex 2012 + Ра2.

Це дозволило побудувати математичні моделі у вигляді:

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 \quad (5.5)$$

де коефіцієнти наведено в таблиці 5.5, а результати апроксимації – у таблиці 5.6.

Таблиця 5.5 – Коефіцієнти рівняння (5.5)

Коефіцієнти	Latex 2012 + ЧШ	Latex 2012 + Pa 2
a_0	0,7074	0,368
a_1	-0,0056	0,0021
a_2	0,0062	0,0001

Таблиця 5.6 – Результати апроксимації залежності теплопровідності від концентрації наповнювача та загальної пористості

Склад ПКМ	x_1	x_2	y	y^*	$\Delta, \%$
Latex 2012 + ЧШ	45,2	10,46	0,533	0,533	0,04
	57,3	29,17	0,566	0,566	0,02
	69,2	40,84	0,570	0,571	-0,25
	75,3	47,56	0,580	0,579	0,19
Latex 2012 + Pa 2	47,0	23,01	0,460	0,459	0,06
	59,0	28,19	0,490	0,491	-0,20
	70,8	35,78	0,520	0,518	0,33
	76,7	40,23	0,530	0,531	-0,19

Як видно із таблиці 5.6 співпадіння між експериментальними даними та апроксимованими значеннями задовільні, що також підтверджується низькими похибками, величина яких менше одного відсотка. Проте потрібно зазначити що побудовані математичні моделі можуть використовуватися лише для дослідних композитів.

Висновки до розділу 5

1. Дослідження теплопровідності вихідних наповнювачів показало значний вплив їхньої мікроструктури на теплові характеристики. Встановлено, що середній розмір кристалітів є ключовим параметром, що визначає здатність матеріалу до передачі тепла. Найменші середні розміри

кристалітів мають зола Бурштинської ТЕС (100,4 нм) і зола Курахівської ТЕС (113,0 нм), що сприяє більш інтенсивному розсіюванню фононів та зниженню теплопровідності. Водночас найбільші середні розміри кристалітів мають шамот Ра 2 (311,4 нм) та червоний шлам (300,7 нм), які демонструють підвищену теплопровідність (0,264–0,265 Вт/м·К).

2. Аналіз теплопровідності показав, що вулканічні наповнювачі мають різні рівні ефективності теплопередачі. Андезит, із середнім розміром кристалітів 110,0 нм, має одну з найнижчих теплопровідностей (0,212 Вт/м·К), що обумовлено його відносно щільною структурою з незначною кількістю відкритих пор. Перліт, навпаки, має найбільші кристаліти серед вулканічних наповнювачів (232,9 нм) і демонструє підвищену теплопровідність (0,267 Вт/м·К).

3. Дослідження впливу пікнометричної густини показало, що наповнювачі з вищою густиною (шамот Ра 2 – 2,391 г/см³, червоний шлам – 2,64 г/см³) демонструють вищі значення теплопровідності через зменшення пористості та кращий контакт між частинками. Зола Б (1,822 г/см³) має найнижчу теплопровідність (0,207 Вт/м·К).

4. Дослідження теплопровідності полімерних композитів із вулканічними наповнювачами показало, що збільшення концентрації наповнювача сприяє підвищенню теплопровідності. Наприклад, у композитах із відсівами андезиту підвищення концентрації з 65 мас.% до 90 мас.% збільшило теплопровідність з 0,56 Вт/м·К до 0,82 Вт/м·К для Latex 2012 і з 0,84 Вт/м·К до 0,90 Вт/м·К для Policril 590.

5. Дослідження впливу температури на теплопровідність композитів показало зниження теплопровідності при підвищенні температури до 200 К, після чого значення стабілізуються у діапазоні 225–375 К. Встановлено, що ПКМ на основі Policril 590 демонструють більш стабільні теплофізичні характеристики, тоді як при використанні Latex 2012 спостерігаються локальні коливання теплопровідності.

6. Гранулометричний склад наповнювачів впливає на теплопровідність полімерних композитів. Поліфракційні наповнювачі забезпечують більш щільну структуру композиту, що сприяє підвищенню теплопровідності. У той же час, дрібнодисперсні монофракційні наповнювачі створюють найбільш щільніші структури, що сприяє зменшенню розсіювання фононів і покращенню теплопровідності.

7. Аналіз композитів із перлітом та цеолітом підтвердив аналогічні закономірності. Збільшення концентрації перліту з 65 мас.% до 90 мас.% призводило до підвищення теплопровідності з 0,4458 Вт/м·К до 0,6733 Вт/м·К для Latex 2012 та з 0,5552 Вт/м·К до 0,8358 Вт/м·К для Policril 590. Цеоліт демонстрував дещо нижчі значення теплопровідності, однак із аналогічним зростанням.

8. Дослідження техногенних наповнювачів (золи Бурштинської та Курахівської ТЕС) показало, що теплопровідність композитів із золою Б є вищою, ніж із золою К, що пояснюється більшою площею поверхні частинок та кращою взаємодією з полімерною матрицею.

9. Аналіз впливу пористості на теплопровідність показав, що збільшення загальної пористості у композитах із андезитом, перлітом і цеолітом не знижує теплопровідність, оскільки при високих концентраціях наповнювача утворюється безперервна мережа теплопровідних шляхів. Для Latex 2012 загальна пористість зросла з 18,56% до 42,23%, а теплопровідність – з 0,56 до 0,82 Вт/м·К.

10. Порівняльний аналіз різних систем показав, що андезит є найефективнішим наповнювачем для підвищення теплопровідності, тоді як перліт і цеоліт дозволяють регулювати теплофізичні характеристики матеріалів залежно від їхніх структурних параметрів. Полімерна матриця Policril 590 забезпечує вищі значення теплопровідності у всіх досліджуваних системах порівняно з Latex 2012.

11. Результати моделювання теплопровідності полімерних композитів із вулканічними та техногенними наповнювачами показали, що застосування

класичних теоретичних моделей (модель Максвелла, модель Ландау-Ліфшиця, модель Брюггемана) дозволяє адекватно описати залежність теплопровідності від концентрації наповнювача, густини та пористості. Однак встановлено, що жодна з існуючих моделей не враховує комплексного впливу особливостей структури композиту, зокрема нерівномірного розподілу наповнювача, морфології порового простору та специфічних адгезійних взаємодій між матрицею і наповнювачем.

12. Аналіз отриманих експериментальних даних показав, що для композитів із наповнювачами з високою питомою поверхнею (червоний шлам, шамот) спостерігається значна невідповідність між розрахунковими та експериментальними значеннями, що вказує на необхідність корекції класичних моделей шляхом урахування параметрів мікроструктури.

13. Розроблена модифікована модель, яка враховує вплив пористості, густини, морфологічних особливостей наповнювача та ефективної контактної площі між фазами, продемонструвала високу точність у прогнозуванні теплопровідності композитів. Її використання дозволяє коректно описувати залежність теплопровідності від складу матеріалу в широкому діапазоні концентрацій та температур.

14. Результати моделювання підтвердили необхідність використання удосконалених підходів до прогнозування теплопровідності полімерних композитів, що враховують не лише кількісний вміст наповнювача, але і його структурні характеристики та особливості взаємодії з полімерною матрицею. Це відкриває перспективи для створення матеріалів із прогнозованими теплофізичними властивостями шляхом оптимізації їхнього складу та технології отримання.

Результати теоретичних та експериментальних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях: [326, 327, 328, 329, 330, 331].

РОЗДІЛ 6

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Дослідження механічних властивостей композитів є одним із ключових напрямів сучасної науки про матеріали, які відіграють важливу роль у багатьох галузях промисловості, будівництва, транспорту та енергетики. Унікальні властивості композитів, зумовлені їх складом і структурою, дозволяють створювати матеріали з наперед заданими характеристиками, які перевершують за показниками традиційні матеріали, такі як метал чи кераміка.

Механічні характеристики: пружність, жорсткість і пластичність, визначають здатність матеріалу витримувати експлуатаційні навантаження без втрати функціональності. Вивчення цих параметрів є критично важливим для підвищення надійності та довговічності матеріалів, що працюють у складних умовах, таких як високі температури, агресивні середовища або значні механічні навантаження.

Оцінка механічних властивостей також дозволяє визначити напрямки оптимізації складу і структури композитів. У процесі досліджень встановлюється залежність між складом матеріалу, типом зв'язуючого, концентрацією та природою наповнювачів, а також їхнім впливом на ключові характеристики матеріалу. Це забезпечує можливість створення композитів із наперед визначеними властивостями, що відповідають конкретним експлуатаційним вимогам, водночас забезпечуючи ефективне використання ресурсів.

Розширення сфер застосування композитів значною мірою зумовлене їхніми механічними властивостями. Наприклад, у галузях авіакосмічної, автомобільної, енергетичної промисловості та медицини критично важливими є такі параметри, як модуль пружності, міцність і здатність до пластичної деформації. Вивчення цих характеристик є основою для вибору матеріалу, здатного забезпечити ефективну роботу за специфічних умов експлуатації.

Окрему увагу заслуговує використання техногенних наповнювачів, таких як зола теплоелектростанцій чи червоний шлам, у складі композитів. Це не лише дозволяє зменшити екологічне навантаження шляхом утилізації відходів, але й створює матеріали з унікальними властивостями. Оцінка їхніх механічних характеристик є важливим етапом забезпечення стабільності та безпеки таких композитів у реальних умовах експлуатації.

Дослідження механічних властивостей є важливим також для розвитку інноваційних матеріалів із високими експлуатаційними характеристиками. Механічні випробування дозволяють прогнозувати поведінку матеріалу за умов реального навантаження, сприяючи створенню матеріалів, що відповідають сучасним вимогам щодо міцності, легкості, стійкості до зношування та довговічності.

Отже, вивчення механічних властивостей композитів має не лише теоретичне, але й практичне значення. Результати таких досліджень сприяють підвищенню ефективності використання композитів у різних сферах, створенню екологічно чистих і економічно вигідних технологій, а також забезпечують фундамент для розробки нових матеріалів із покращеними характеристиками.

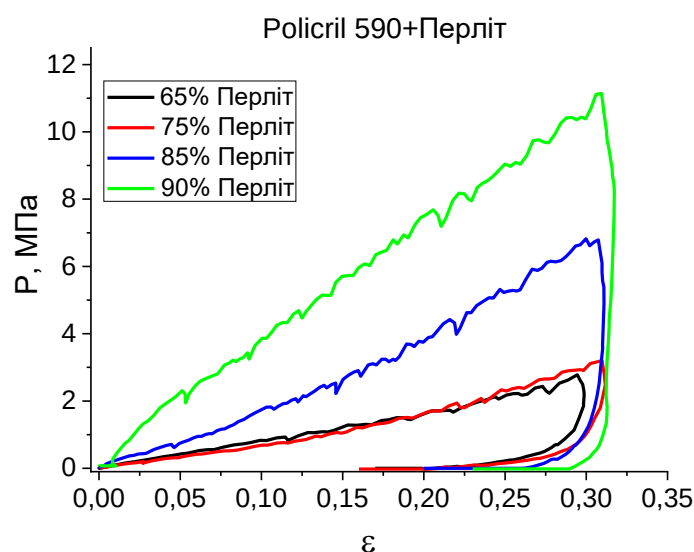
6.1 Механічні властивості полімерних композитів при використанні наповнювачів вулканічного походження

З метою вивчення механічних властивостей композитів, таких як пружна та пластична деформація, ефективний модуль пружності та їх залежність від складу матеріалів, було проведено дослідження діаграм „навантаження-розвантаження” зразків. Дослідження виконувалося при стисненні зразків у формі циліндрів уздовж вісі пресування за умов обмеженого об’єму. Зразки розміщувались у спеціально виготовлених формах із оргскла, що забезпечувало стабільність геометрії під час навантаження.

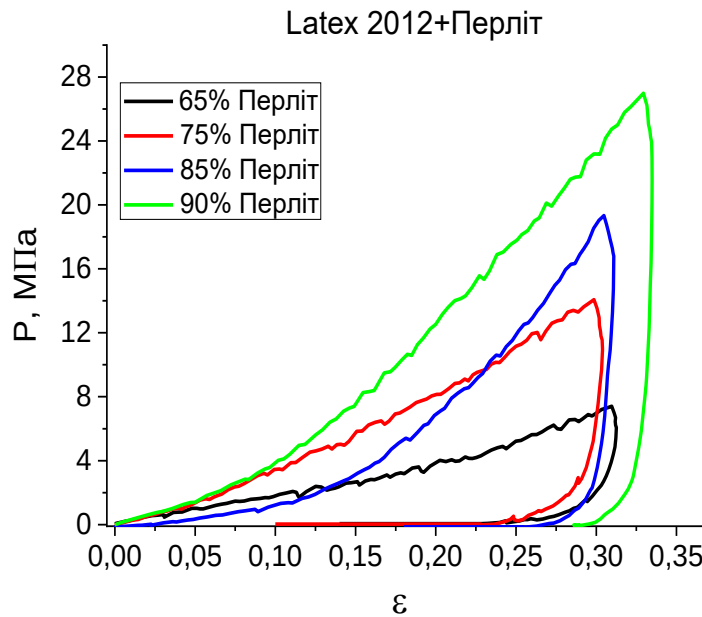
Стискання зразків проводилося за допомогою серійного обладнання ИМАШ-20-78 (опис установки представлений в Додатку Л), яке дозволяє реєструвати діаграми «навантаження-деформація» з високою точністю. Використання автоматизованого устаткування забезпечувало контроль прикладеного навантаження та рівномірність його розподілу. Аналіз отриманих діаграм дозволив визначити ключові параметри механічної поведінки композитів, зокрема величину пружної (ε_{el}) та залишкової (ε_{pl}) деформації, граничне навантаження та ефективний модуль пружності (E).

Досліджувані зразки мали концентрацію наповнювачів у межах 65-90 мас.%, що дозволило оцінити вплив як типу наповнювачів (перліт, цеоліт, андезіт), так і їхньої концентрації на механічні властивості. Отримані результати свідчать, що під час стиснення зразків відбувалося їх ущільнення, що призводило до зміни внутрішньої структури композитів і покращення механічних характеристик.

Було проведено дослідження механічних властивостей композитів із використанням двох полімерних зв'язуючих і вулканічних наповнювачів при одночасному стисненні зразків. На Рис. 6.1 представлено діаграми «навантаження-деформація» для композитів із наповнювачем перліт при використанні двох типів зв'язуючих: Policril 590 та Latex 2012.



а



б

Рисунок 6.1 – Залежність деформації від навантаження для КМ з відсівами перліту на основі Policril 590 (а) та Latex 2012 (б) при різних концентрації наповнювача

Аналіз даних (Рис. 6.1) свідчить, що для обох типів матриць зі збільшенням концентрації наповнювача зростає міцність та жорсткість композитів.

На основі діаграм «навантаження-деформація» були визначені пружна (ε_{el}) та залишкова (пластична) (ε_{pl}) деформації, а також модуль пружності ($E=P/\varepsilon_{el}$). Результати досліджень наведено в таблиці 6.1. Для проведення порівняльного аналізу механічних властивостей композитів із різними типами матриць використовувалися граничні навантаження, підібрані так, щоб забезпечити приблизно однакову загальну деформацію зразків ($\varepsilon_{total}=\varepsilon_{el}+\varepsilon_{pl}\approx 0.30$).

Аналіз отриманих даних показав, що зі збільшенням вмісту перліту в композитах на основі як Policril 590, так і Latex 2012 спостерігається зростання граничного навантаження, що вказує на покращення міцнісних характеристик матеріалів. Проте для обох типів композитів характерні досить високі залишкові деформації (ε_{pl}), які зростають із підвищенням вмісту наповнювача.

Це зумовлено тим, що при більш високій концентрації перліту композит здатний витримувати більше навантаження, що сприяє збільшенню залишкових деформацій.

Таблиця 6.1 – Характеристики міцності та пружності зразків з використанням відсівів перліту

Концентрація наповнювача, мас.%	Максимальне навантаження, Р, МПа	Стираність, г/см ²	ϵ_{pl}	ϵ_{el}	Модуль пружності, Е, МПа
КМ на основі системи Policril 590 + Перліт					
65	2,77	0,026	0,17	0,12	23,1
75	3,18	0,019	0,16	0,15	20,0
85	6,85	0,026	0,20	0,11	62,3
90	11,20	0,034	0,23	0,08	140,0
КМ на основі системи Latex 2012 + Перліт					
65	7,12	0,015	0,14	0,17	41,9
75	14,1	0,040	0,10	0,20	70,5
85	19,30	0,016	0,18	0,12	160,0
90	27,1	0,060	0,29	0,04	677,5

Як видно з таблиці 6.1, підвищення концентрації перліту також сприяє зростанню модуля пружності, навіть за умов значних залишкових деформацій. Особливо це помітно для композитів із латексом Latex 2012, де модуль пружності зростає від 41,9 МПа при 65 мас.% перліту до 677,5 МПа при 90 мас.%. Це свідчить про значну ефективність цього зв'язуючого у створенні жорстких і міцних матеріалів.

Подібні результати були отримані для композитів із відсівами цеоліту (рисунки 6.2, таблиця 6.2). Зі збільшенням вмісту цеоліту також відзначається нелінійне зростання модуля пружності. Зокрема, для композитів Policril 590 із 90 мас.% цеоліту спостерігалось зниження як граничного навантаження при загальній деформації $\epsilon_{total} \approx 0.30$, так і модуля пружності. Це може свідчити про

погіршення міцнісних характеристик композиту при надмірно високому наповненні, що, ймовірно, спричинено зниженням якості структури матеріалу.

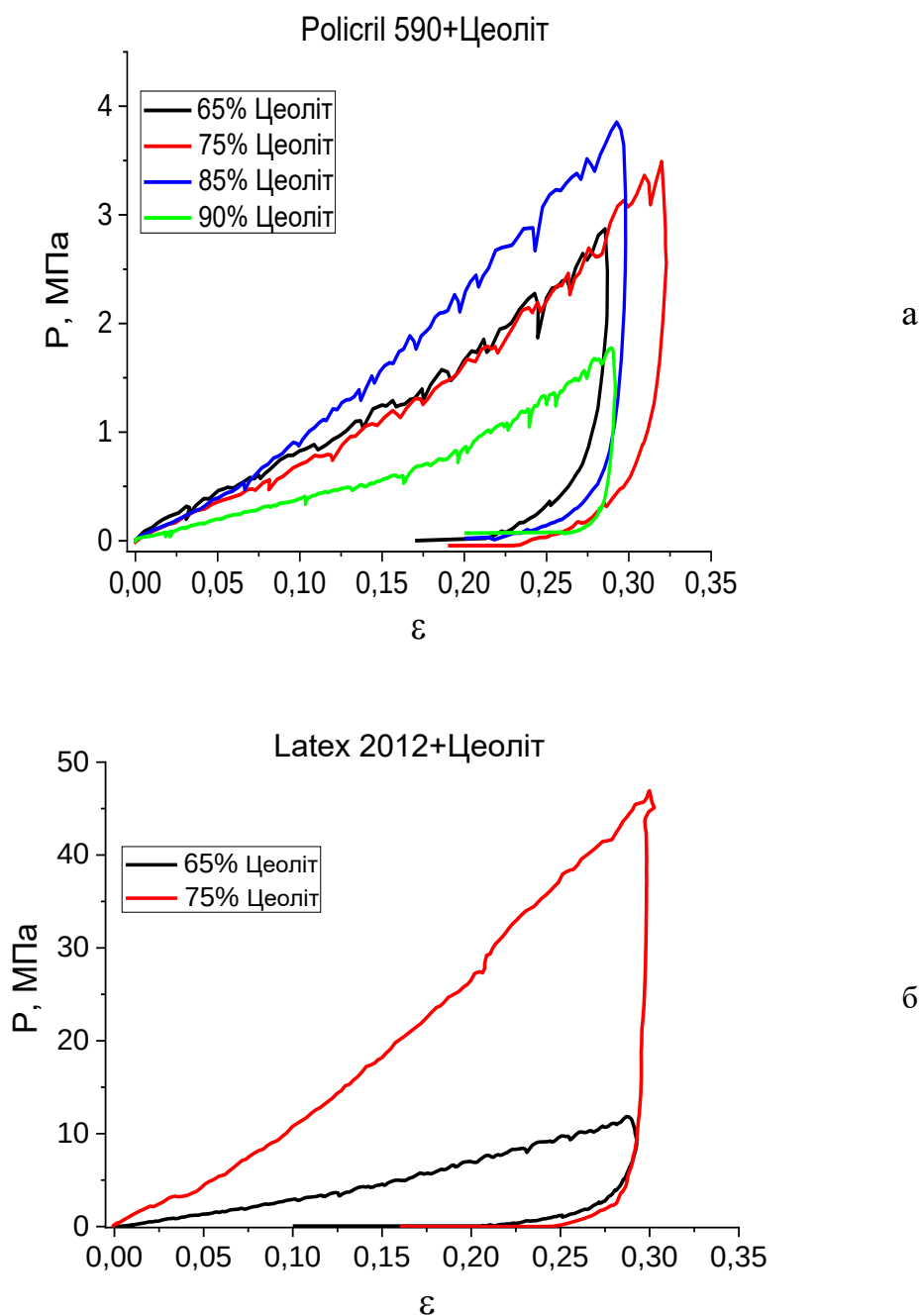


Рисунок 6.2 – Залежність деформації від навантаження для КМ з відсівами цеоліту на основі Policril 590 (а) та Latex 2012 (б) при різних концентрації наповнювача

Таблиця 6.2 – Характеристики міцності та пружності зразків з використанням відсівів перліту

Концентрація наповнювача, мас.%	Максимальне навантаження, Р, МПа	Стираність, г/см ²	ϵ_{pl}	ϵ_{el}	Модуль пружності, Е, МПа
КМ на основі системи Policril 590 + Цеоліт					
65	2,88	0,017	0,17	0,11	26,2
75	3,48	0,022	0,19	0,13	26,7
85	3,90	0,011	0,20	0,09	43,3
90	1,77	0,013	0,20	0,09	19,7
КМ на основі системи 2012 + Цеоліт					
65	11,8	0,012	0,11	0,18	65,6
75	46,9	0,001	0,16	0,14	335,0

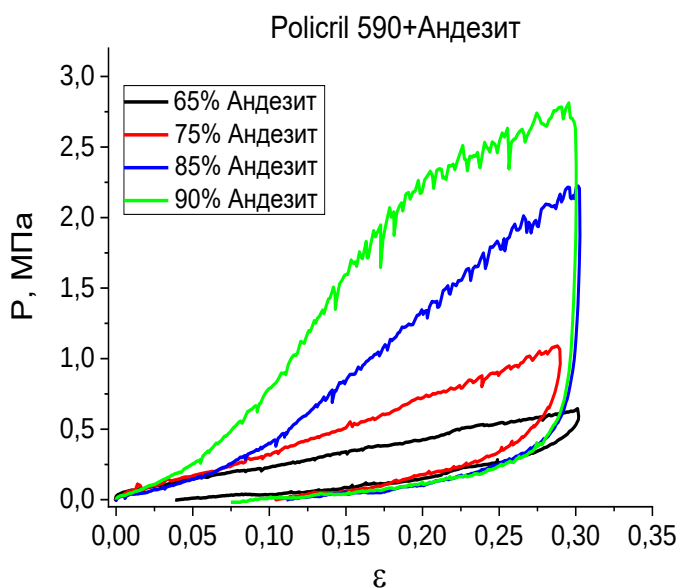
Для КМ із цеолітом спостерігається подібна залежність міцності від концентрації наповнювача як і для систем з використанням перліту, хоча значення максимального навантаження є меншими (Табл. 6.2). У системі Policril 590 + цеоліт максимальне навантаження зростає від 2.88 МПа (65 мас.%) до 3.90 МПа (85 мас.%), але при 90 мас.% спостерігається суттєве зниження цього показника до 1.77 МПа. Це може свідчити про негативний вплив високої концентрації цеоліту на структурну цілісність матеріалу. У системі Latex 2012 + цеоліт максимальне навантаження значно вище та досягає 46.9 МПа при 75 мас.%.

Модуль пружності також зростає зі збільшенням концентрації цеоліту в обох системах, однак для Policril 590 + цеоліт його значення значно нижчі (максимум 43.3 МПа при 85 мас.%), тоді як для Latex 2012 + цеоліт модуль Юнга досягає 335.0 МПа при 75 мас.%. Зниження цього показника для системи Policril 590 при концентрації 90 мас.% цеоліту (19.7 МПа) свідчить про негативний вплив надмірного наповнення на механічні властивості.

Що стосується систем з використанням андезиту, то виходячи з аналізу

діаграм „навантаження-розвантаження” (Рис. 6.3, а) видно, що для систем Policril 590 + Андезит зі збільшенням концентрації андезиту від 65 мас.% до 90 мас.% спостерігається значне зростання міцності матеріалів, що підтверджується збільшенням максимальної напруги (див. Табл. 6.3). Наприклад, при концентрації 65 мас.% міцність становить 0,64 МПа, тоді як при 90 мас.% вона досягає 2,82 МПа. Це свідчить про ефективне наповнення полімерної матриці, що забезпечує підвищення міцності.

а



б

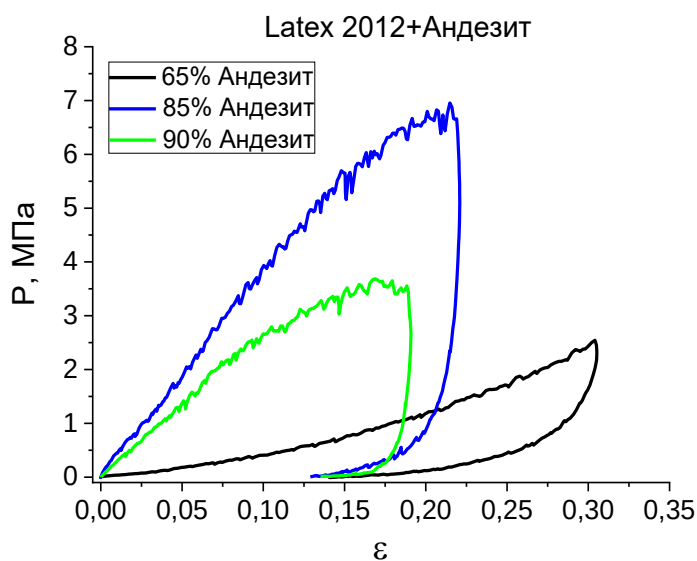


Рисунок 6.3 – Залежність деформації від навантаження для КМ з відсівами андезиту на основі Policril 590 (а) та Latex 2012 (б) при різних концентрації наповнювача

Таблиця 6.3 – Характеристики міцності та пружності зразків з використанням відсівів андезиту

Концентрація наповнювача, мас.%	Максимальне навантаження, Р, МПа	Стираність, г/см ²	ϵ_{pl}	ϵ_{el}	Модуль пружності, Е, МПа
КМ на основі системи Policril 590 + Андезит					
65	0,64	0,020	0,041	0,26	2,5
75	1,09	0,019	0,069	0,221	5,0
85	2,23	0,013	0,086	0,214	10,4
90	2,82	0,012	0,10	0,20	14,1
КМ на основі системи Latex 2012 + Андезит					
65	2,55	0,094	0,08	0,22	11,6
85	6,95	0,031	0,086	0,134	53,5
90	3,68	0,021	0,125	0,065	56,6

Деформаційні характеристики також демонструють цікаві тенденції. Загальна деформація (ϵ_{total}) залишається майже незмінною (0,30), але частка залишкової деформації (ϵ_{pl}) зростає від 0,041 при 65 мас.% до 0,086 при 90 мас.%. Це свідчить про збільшення пластичної складової матеріалу, що дозволяє компенсувати механічні навантаження. Водночас модуль пружності (Е) зростає з 2,5 до 14,1 МПа, що вказує на покращення жорсткості матеріалу.

Для систем на основі Latex 2012 (рис. 6.3, б) спостерігається схожа тенденція: із збільшенням концентрації андезиту з 65 мас.% до 90 мас.% зростає максимальна напруга, яка варіюється від 2,55 МПа до 3,68 МПа відповідно (Табл. 6.3). Це свідчить про високу здатність наповнювача забезпечувати міцність матеріалу, навіть при підвищеній концентрації.

Деформаційні характеристики свідчать про значні відмінності між цими системами. Наприклад, загальна деформація (ϵ_{total}) зменшується зі збільшенням концентрації наповнювача – від 0,30 при 65 мас.% до 0,19 при 90 мас.%. Це може бути пов'язано зі зменшенням загальної пластичності системи

через вищу жорсткість при збільшенні частки наповнювача. Водночас частка залишкової деформації (ϵ_{pl}) значно вища порівняно з системою Policril 590, досягаючи 0,13 при 90 мас.% наповнювача. Модуль пружності також зростає від 11,6 до 56,6 МПа при збільшенні концентрації наповнювача з 60 до 90 мас.%, що демонструє чудові показники жорсткості цієї системи.

Зменшення загальної деформації (ϵ_{total}) зі збільшенням концентрації наповнювача свідчить про посилення структури композита та його здатності витримувати навантаження без значного подовження. Це логічно для матеріалів із високим вмістом твердого наповнювача, які стають більш жорсткими та менш еластичними. Однак, зростання залишкової деформації (ϵ_{pl}) вказує на те, що після зняття навантаження матеріал краще зберігає необоротні зміни.

Обидві системи демонструють значне зростання механічних властивостей зі збільшенням концентрації андезиту. Проте композити на основі Latex 2012 мають вищі значення міцності та жорсткості, що пояснюється кращою сумісністю цього полімерного зв'язуючого з наповнювачем. З іншого боку, композити з Policril 590 мають нижчий модуль пружності, що свідчить про їхню більшу еластичність і потенційно кращу ударну в'язкість.

6.2 Порівняльний аналіз механічних властивостей композитів із вулканічними наповнювачами

Порівняння механічних властивостей полімерних композитів із використанням вулканічних наповнювачів свідчить про суттєві відмінності в їх поведінці залежно від типу матриці та наповнювача.

Так Модуль пружності (E) при збільшенні концентрації наповнювача зростає в такому ряду КМ на основі: Policril 590 + Андезит (2,5-14,1 МПа) < Policril 590 + Цеоліт (26,2-43,3 МПа) < Latex 2012 + Андезит (11,6-56,6 МПа)

$< \text{Policril 590} + \text{Перліт} (23,1-140,0 \text{ МПа}) < \text{Latex 2012} + \text{Цеоліт} (65,6-335,1 \text{ МПа})$
 $< \text{Latex 2012} + \text{Перліт}: 41,9-677,5 \text{ МПа})$.

Це свідчить про те, що матриці на основі Latex 2012 забезпечують значно вищі значення жорсткості порівняно з Policril 590, що обумовлено їхньою більшою сумісністю з вулканічними наповнювачами.

Максимальне навантаження (P) також демонструє суттєве зростання при збільшенні концентрації наповнювача. Порівняльний ряд має наступний вигляд: $\text{Policril 590} + \text{Андезит} (0,64-2,82 \text{ МПа}) < \text{Policril 590} + \text{Цеоліт} (2,88-3,90 \text{ МПа, зниження до } 1,77 \text{ при } 90 \text{ мас.}\%) < \text{Latex 2012} + \text{Андезит} (2,55-6,95 \text{ МПа, зі зниженням до } 3,68 \text{ при } 90 \text{ мас.}\%) < \text{Policril 590} + \text{Перліт} (2,77-11,20 \text{ МПа}) < \text{Latex 2012} + \text{Перліт} (7,12-27,11 \text{ МПа}) < \text{Latex 2012} + \text{Цеоліт} (11,80-46,91 \text{ МПа})$

Зниження навантаження для систем із цеолітом і андезитом при високих концентраціях наповнювача вказує на можливе погіршення структурної цілісності матеріалів через надлишок твердої фази.

Що стосується загальної деформації (ε_{total}) то для більшості систем вона залишається стабільною (близько 0,29-0,33), але для Latex 2012 + Андезит зменшується до 0,19, що свідчить про підвищення жорсткості системи при високій концентрації наповнювача.

На рисунку 6.4 та 6.5 представлено порівняльні графіки для співвідношення між пластичною та пружною деформаціями $\varepsilon_{pl}/\varepsilon_{el}$ при максимальному граничному навантаженні і модуль пружності для всіх досліджених зразків КМ залежно від концентрації наповнювача і типу полімерного зв'язуючого.

Виходячи з представленого графіка (Рис. 6.4), можна встановити характер змін співвідношення пластичної ε_{pl} та пружної ε_{el} деформацій у полімерних композитах залежно від концентрації наповнювача. Зі збільшенням вмісту наповнювача у більшості досліджених систем спостерігається тенденція до зростання частки пластичної деформації, що вказує на зміну балансу між пластичністю та жорсткістю матеріалу.

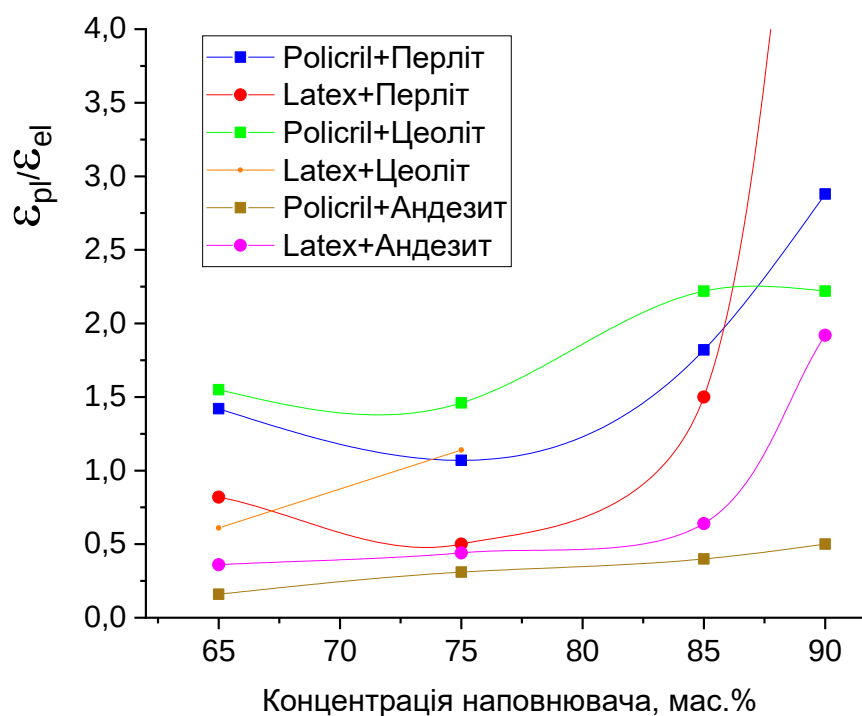


Рисунок 6.4 – Співвідношення між пластичною та пружною деформаціями залежно від концентрації наповнювача для дослідних систем зв'язуюче – наповнювач

Системи на основі Latex 2012 із перлітом демонструють найвищі значення співвідношення $\varepsilon_{pl}/\varepsilon_{el}$, яке при концентрації 90 мас.% досягає 7,25, підкреслюючи домінування пластичної складової деформації. Натомість для систем із Policril 590 і перлітом це співвідношення значно нижче, становить лише 2,88, що свідчить про меншу пластичність цих композитів.

Серед усіх наповнювачів андезит демонструє найнижчі значення $\varepsilon_{pl}/\varepsilon_{el}$, що підтверджує високу жорсткість матеріалів із цим наповнювачем. Для системи Latex 2012 + Андезит максимальне значення співвідношення становить 1,92, тоді як для Policril 590 + Андезит – лише 0,5. Це вказує на суттєву перевагу Latex 2012 у забезпеченні кращого балансу між пластичністю та пружністю навіть для більш жорстких систем.

Композити із цеолітом займають проміжне положення між перлітовими та андезитовими системами. У них спостерігається помірне зростання

пластичності зі збільшенням концентрації наповнювача, причому системи з Latex 2012 демонструють вищий приріст співвідношення $\varepsilon_{pl}/\varepsilon_{el}$ порівняно із системами на основі Policril 590. Це свідчить про більшу сумісність цеоліту з бутадієн-стирольною матрицею.

Щодо модуля пружності (E), його концентраційна залежність корелює з поведінкою $\varepsilon_{pl}/\varepsilon_{el}$, оскільки $E \sim 1/\varepsilon_{el}$. Найвищі значення модуля пружності досягнуто для системи Latex 2012 + 90 мас.% Перліту (Рис. 6.5), що вказує на оптимальне поєднання наповнювача та полімерної матриці для створення жорстких матеріалів.

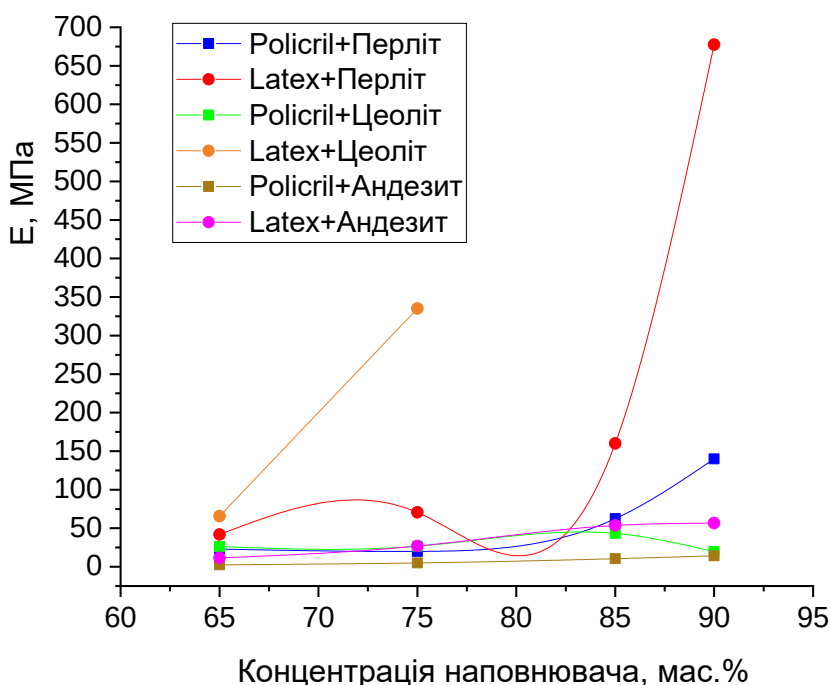


Рисунок 6.5 – Залежність модуля пружності від концентрації наповнювача для дослідних систем зв'язуюче – наповнювач

На основі представленого графіка (Рис. 6.5) можна спостерігати ті ж тенденції, що і на графіку співвідношення між пластичною та пружною деформаціями залежно від концентрації наповнювача. Модуль пружності (E) також зростає зі збільшенням концентрації наповнювача для більшості досліджуваних систем. Проте темпи зростання значно варіюються залежно від

типу зв'язуючого та наповнювача. Найбільше зростання модуля пружності демонструють системи на основі Latex 2012, особливо з наповнювачем перліт. При концентрації 90 мас.% модуль пружності для цієї системи сягає максимуму 677, 5 МПа. При заміні зв'язуючого на Policril 590 максимальні значення цього показника при тих же умовах в 4,8 раза нижчі.

Систем із цеолітом як і при визначенні співвідношення $\varepsilon_{pl}/\varepsilon_{el}$ від концентрації займають проміжну позицію серед дослідних наповнювачів вулканічного походження, причому модуль пружності для системи Latex 2012+ Цеоліт досягає 335 МПа при концентрації 75 мас.%, після чого зростання уповільнюється. Система Policril 590+ Цеоліт демонструє значно менші значення модуля пружності, максимум становить близько 43 МПа при 85 мас.% наповнювача. Це єдина з дослідних систем, яка має нелінійний характер залежності модуля пружності від концентрації наповнювача, при максимальному наповненні 90 мас.% демонструє зниження модуля пружності більш ніж в 2 рази між крайніми дослідними концентраціями.

Системи з андезитом мають найнижчі значення модуля пружності серед усіх досліджуваних. Latex 2012+ Андезит демонструє невелике зростання до 56,6 МПа при концентрації 90 мас.%. Для системи Policril 590 + Андезит при максимальному наповненні значення модуля пружності в 4 рази нижчі.

Порівнюючи між собою всі досліджені системи, можна зробити висновок, що основну роль у визначенні механічних характеристик КМ відіграє тип зв'язуючого і концентрація наповнювача. Так, КМ із зв'язуючим Latex 2012 мають значно більший модуль пружності порівняно із КМ на основі Policril 590, який зростає при збільшенні вмісту наповнювача (перліт або цеоліт) і свідчить про покращення міцнісних характеристик.

6.3 Механічні властивості полімерних композитів при використанні наповнювачів техногенного походження

Результати дослідження пружних і міцнісних властивостей композитів із додаванням золи виносу Бурштинської та Курахівської ТЕС відображені у вигляді діаграм „навантаження-розвантаження” (Рис. 6.6 та 6.7), які ілюструють ключові характеристики пружної та пластичної деформацій, а також ефективне значення модуля пружності (Табл. 6.4, 6.5).

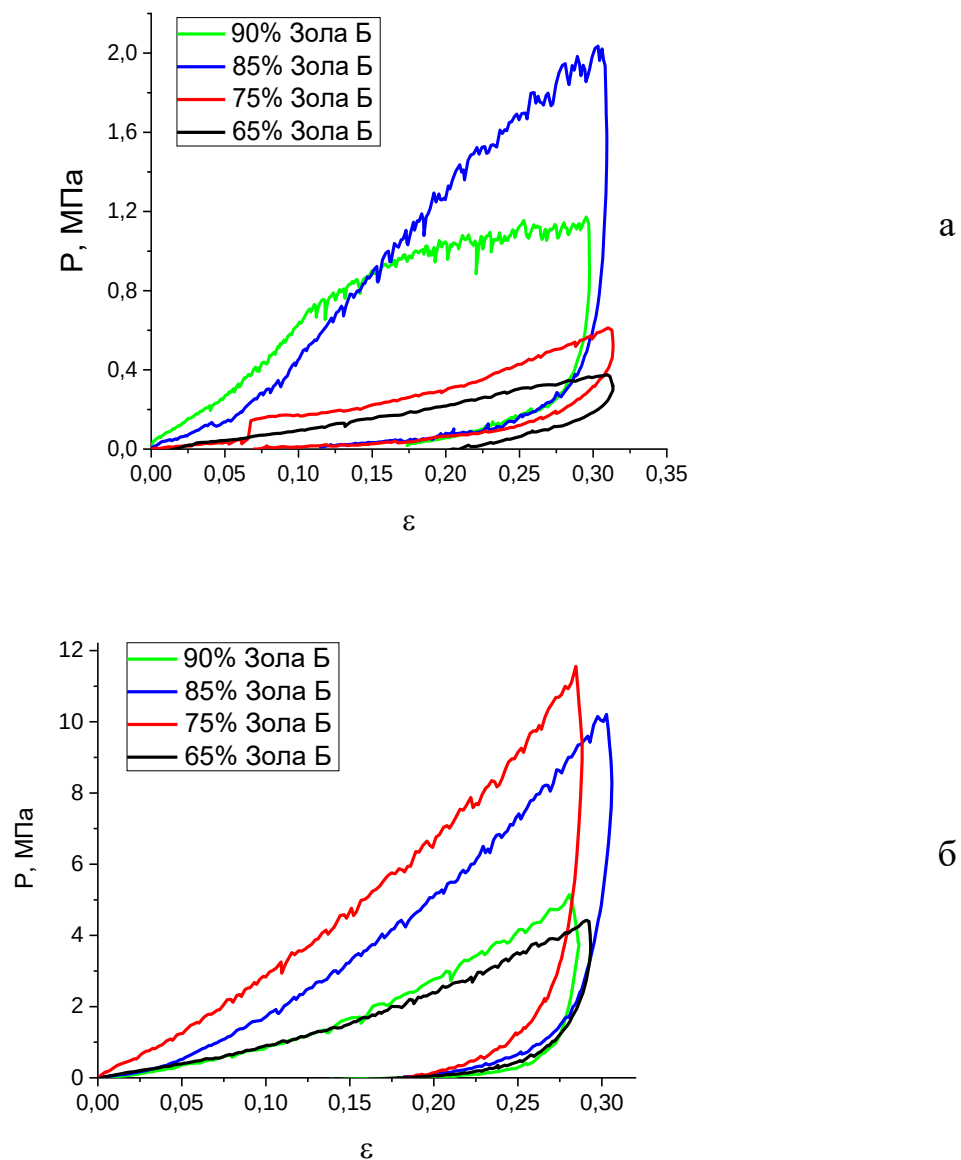


Рисунок 6.6 – Залежність деформації від навантаження для КМ з відсівами Золи Б на основі Policril 590 (а) та Latex 2012 (б) при різних концентрації наповнювача

Як видно з графіків (Рис. 6.6) для системи на основі Policril 590 зі збільшенням концентрації золи Б від 65 до 90 мас. % спостерігається поступове підвищення максимальної напруги, що вказує на покращення міцності матеріалу. Зокрема, для зразків із концентрацією 65 мас.% максимальне значення навантаження становить 0,38 МПа (Табл. 6.4), тоді як для 85 мас.% це значення сягає 2,04 МПа. При цьому загальна деформація (ϵ) залишається майже стабільною на рівні $\sim 0,30$, що свідчить про схожий характер поведінки матеріалу незалежно від концентрації наповнювача. Графіки також демонструють нелінійний характер залежності, що свідчить про значну частку пластичної деформації.

Таблиця 6.4 – Характеристики міцності та пружності зразків з використанням Золи Б

Концентрація наповнювача, мас. %	Максимальне навантаження, Р, МПа	Стираність, г/см ²	ϵ_{pl}	ϵ_{el}	Модуль пружності, Е, МПа
КМ на основі системи Policril 590 + Зола Б					
90	1,15	0,013	0,18	0,12	9,7
85	2,04	0,012	0,10	0,20	10,2
75	0,61	0,019	0,05	0,26	2,4
65	0,38	0,019	0,08	0,23	1,6
КМ на основі системи Latex 2012 + Зола Б					
90	5,13	0,057	0,16	0,12	42,8
85	10,21	0,021	0,10	0,20	51,0
75	11,50	0,031	0,09	0,19	60,6
65	4,42	0,094	0,14	0,15	29,3

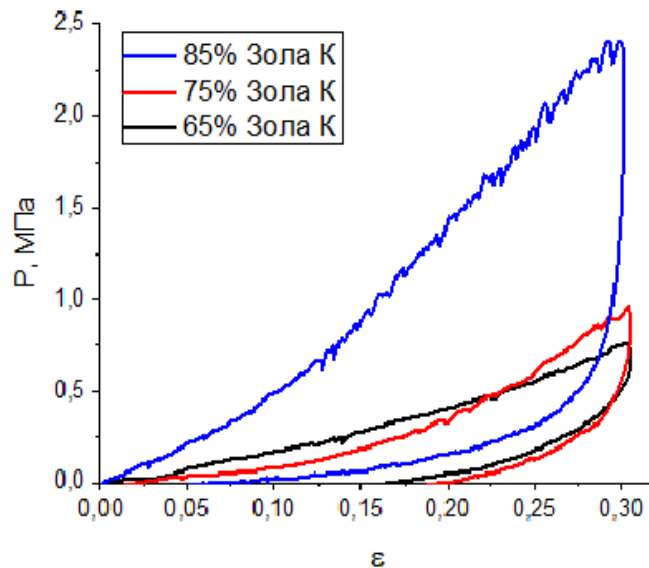
Системи на основі Latex 2012 демонструють значно вищі значення максимальної напруги. Для зразків із концентрацією 65 мас.% максимальне значення навантаження становить близько 4,42 МПа, тоді як для 85 мас.% досягає 10,21 МПа. Загальна деформація в цій системі також залишається стабільною ($\sim 0,30$), однак характер залежності є більш крутим, що свідчить про значно вищу жорсткість і міцність матеріалу. У порівнянні з системами на

основі Policril 590, матеріали з Latex 2012 забезпечують більш жорстку поведінку, що відображається у різкому зростанні напруги при деформації.

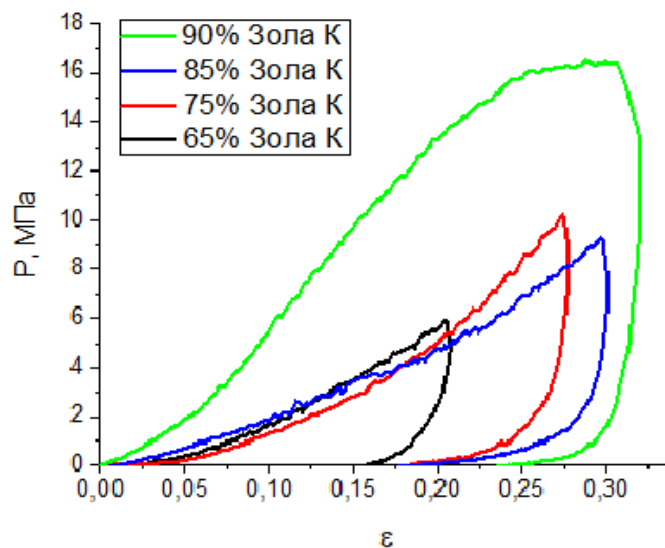
Порівняння результатів свідчить, що система Latex 2012 значно перевершує Policril 590 за міцністю та жорсткістю. Наприклад, при концентрації золи Б 85 мас.% максимальне навантаження для Latex 2012 у 5 разів перевищує значення для Policril 590. Водночас загальна деформація залишається незмінною для обох систем, але Policril 590 демонструє більшу частку пластичної деформації, що може бути корисним для матеріалів, які потребують поглинання енергії деформації. Таким чином, система Latex 2012 є більш перспективною для створення композитів із підвищеними механічними характеристиками, тоді як Policril 590 підходить для застосувань, які потребують більшої еластичності.

Зазначимо, що всі досліджувані зразки демонструють значну залишкову деформацію ε_{pl} , яка виникає не при пороговому значенні P , а при довільному. При цьому чіткої залежності між пластичною деформацією та концентрацією наповнювача не виявлено (Табл. 6.4).

Що стосується КМ з використанням Золи К то як видно (Табл. 6.5) для системи Policril 590 максимальне навантаження (P) поступово зростає зі збільшенням концентрації наповнювача, досягаючи 2,4 МПа при 85 мас.% золи К, що підтверджується графіком (Рис. 6.7, а). Загальна деформація (ε_{total}) залишається стабільною на рівні $\sim 0,30$ незалежно від концентрації наповнювача. При цьому залишкова деформація (ε_{pl}) збільшується від 0,04 до 0,07, тоді як пружна складова (ε_{el}) зменшується від 0,26 до 0,23, що свідчить про посилення пластичної складової. Модуль пружності (E) також демонструє зростання зі збільшенням концентрації, досягаючи максимуму 10,4 МПа при 85 мас.% золи К, але залишається на відносно низькому рівні.



а



б

Рисунок 6.6 – Залежність деформації від навантаження для КМ з відсівами Золи К на основі Policril 590 (а) та Latex 2012 (б) при різних концентрації наповнювача

У системі з Latex 2012 максимальне навантаження значно перевищує показники системи Policril 590. Воно зростає від 5,9 МПа при 65 мас.% до 16,5 МПа при 90 мас.%, що чітко видно на графіку (Рис. 6.7, б), де криві для високих концентрацій наповнювача демонструють значно крутіший характер. Загальна деформація у цій системі також стабільна, коливаючись у межах 0,27-0,31. Залишкова деформація збільшується з 0,13 до 0,20 зі зростанням концентрації, а пружна складова зменшується з 0,18 до 0,13. Модуль

пружності демонструє значне зростання, досягаючи 91,7 МПа при 90 мас.% наповнювача, та перевищує в 4,5 рази показник для Policril 590 при концентрації 85 мас.%.

Таблиця 6.5 – Характеристики міцності та пружності зразків з використанням Золи К

Концентрація наповнювача, мас.%	Максимальне навантаження, Р, МПа	Стираність, г/см ²	ε_{pl}	ε_{el}	Модуль пружності, Е, МПа
КМ на основі системи Policril 590 + Зола К					
85	2,4	0,015	0,07	0,23	10,4
75	0,97	0,026	0,07	0,23	4,2
65	0,76	0,023	0,04	0,26	2,9
КМ на основі системи 2012 + Зола К					
90	16,50	0,071	0,13	0,18	91,7
85	9,25	0,039	0,10	0,20	46,3
75	10,30	0,042	0,07	0,20	51,5
65	5,90	0,045	0,07	0,13	45,4

Порівняльний аналіз свідчить, що система Latex 2012 значно перевершує Policril 590 за показниками міцності та жорсткості. Водночас система Policril 590 демонструє вищу пластичність, про що свідчить більша частка залишкової деформації. Отримані результати підкреслюють вищу ефективність золи К у поєднанні з Latex 2012 для створення матеріалів із покращеними механічними властивостями, а Policril 590 забезпечує більшу еластичність та здатність поглинати деформації.

Варто зазначити, що зразки, виготовлені на основі Latex 2012, незалежно від типу золи, демонструють суттєво вищі значення граничного навантаження: для зразків із золою К цей показник перевищує результати систем на основі Policril 590 у 4,5 рази, а для зразків із золою Б – у 5 разів при концентрації золи 85 мас.%.

Щодо систем з використанням червоного шламу, то діаграми „навантаження-розвантаження” при використанні різних видів зв’язуючого представлені на рисунку 6.7.

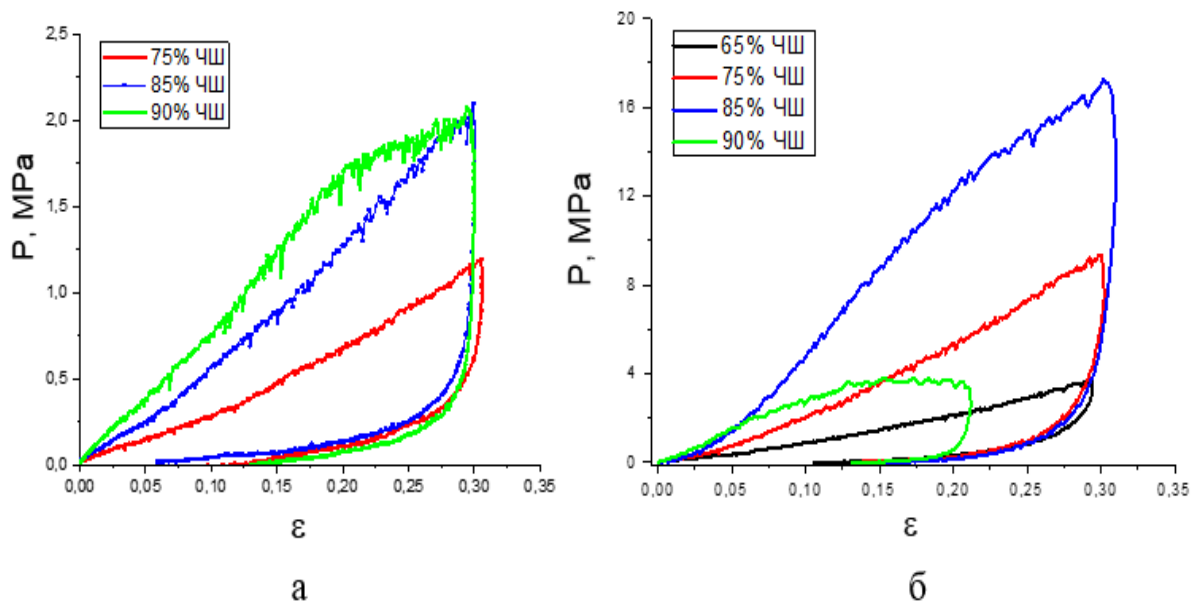


Рисунок 6.7 – Залежність деформації від навантаження для КМ з відсівами червоного шламу на основі Policril 590 (а) та Latex 2012 (б) при різних концентрації наповнювача

Як видно з графіку для системи Policril 590 + ЧШ (Рис. 6.7, а) зі збільшенням концентрації ЧШ у композитах спостерігається зростання максимального навантаження. Так при концентрації 75 мас.% максимальна напруга складає 1,19 МПа, а при 90 мас.% – 2,08 МПа (Табл. 6.6), що свідчить про покращення міцності матеріалу. Загальна деформація (ε_{total}) залишається стабільною ($\sim 0,30$), що підтверджує характерну тенденцію для композитів на основі Policril 590. Водночас залишкова деформація (ε_{pl}) збільшується від 0,11 до 0,144 зі зростанням концентрації наповнювача, тоді як пружна складова (ε_{el}) змінюється в межах 0,156-0,237, що вказує на зміну балансу між пластичною та пружною деформацією. Модуль пружності системи Policril 590 поступово зростає з 5,1 МПа при 75 мас.% ЧШ до 13,3 МПа при 90 мас.%, що свідчить про збільшення жорсткості матеріалу зі зростанням концентрації наповнювача.

У системі на основі Latex 2012 (Рис. 6.7, б) спостерігається значно вищий рівень міцності та жорсткості композитів порівняно з Policril 590. Максимальне навантаження для системи з 65 мас.% ЧШ становить 3,7 МПа, а при 85 мас.% – 17,2 МПа, що у 8,2 рази перевищує відповідне значення для композитів із Policril 590 (Табл. 6.6). Загальна деформація у цій системі варіюється у межах 0,21-0,30, що є аналогічним до попередніх систем. Залишкова деформація збільшується зі збільшенням концентрації ЧШ, досягаючи 0,116 при 85 мас.% наповнювача, що свідчить про часткове збереження пластичності матеріалу. Водночас модуль пружності демонструє нерівномірне зростання: він досягає максимуму 93,5 МПа при 85 мас.% ЧШ, а при подальшому збільшенні концентрації до 90 мас.% зменшується до 34,6 МПа. Це може бути наслідком зміни структури матеріалу через надмірне наповнення, що знижує ефективність передачі навантаження в композиті.

Таблиця 6.6 – Характеристики міцності та пружності зразків з використанням червоного шламу

Концентрація наповнювача, мас.%	Максимальне навантаження, Р, МПа	Стираність, г/см ²	ϵ_{pl}	ϵ_{el}	Модуль пружності, Е, МПа
КМ на основі системи Policril 590 + ЧШ					
75	1,19	0,047	0,11	0,20	5,1
85	2,1	0,041	0,063	0,237	8,9
90	2,08	0,063	0,144	0,156	13,3
КМ на основі системи Latex 2012 + ЧШ					
65	3,7	0,045	0,08	0,21	17,6
75	9,4	0,042	0,10	0,20	46,8
85	17,2	0,039	0,116	0,184	93,5
90	3,8	0,071	0,103	0,107	34,6

Загалом результати досліджень свідчать, що система на основі Latex 2012 забезпечує значно вищі механічні характеристики, ніж Policril 590,

зокрема за показниками міцності та жорсткості. Однак при високих концентраціях ЧШ у Latex 2012 відбувається зниження модуля пружності, що може бути пов'язано з порушенням структурної однорідності композиту. У свою чергу, система на основі Policril 590 демонструє більш стабільне зростання механічних характеристик без різких змін, що може бути важливим для застосувань, де потрібна рівномірна деформація та пластичність матеріалу.

При введенні до червоного шламу глини в кількості 20 мас.% та їх подальший сумісний випал призводить до зміни механічних властивостей систем. Як видно з графіків (Рис. 6.8) простежуються суттєві відмінності у поведінці композитів із шамотом для різних типів полімерної матриці.

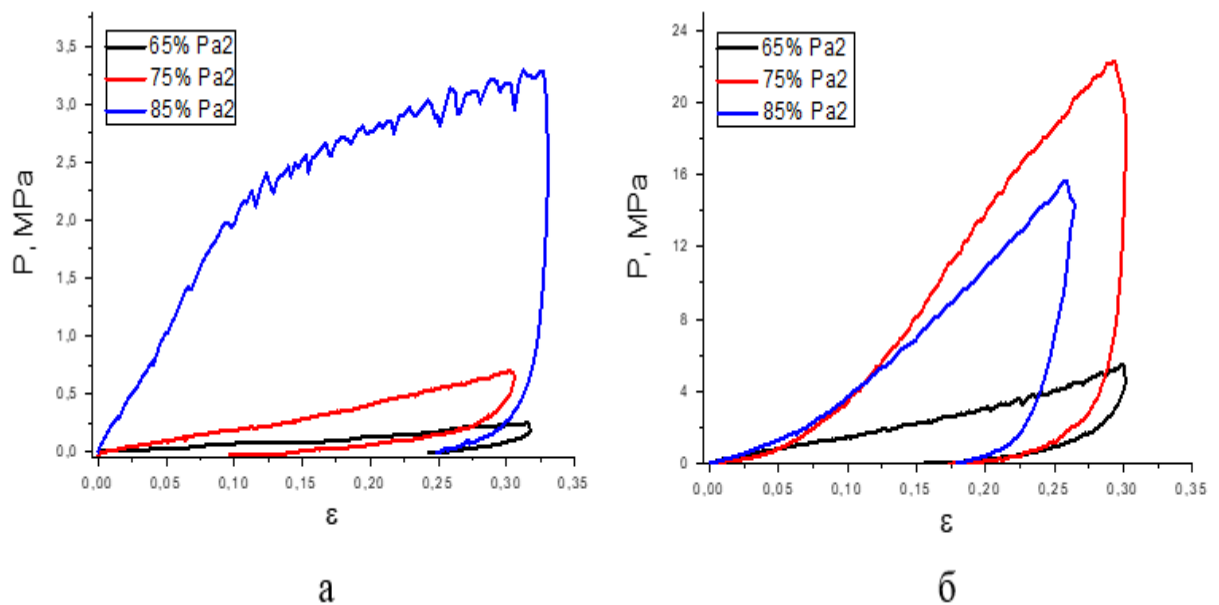


Рисунок 6.8 – Залежність деформації від навантаження для КМ з відсівами шамоту (Pa2) на основі Policril 590 (а) та Latex 2012 (б) при різних концентрації наповнювача

Для системи Policril 590 (Рис. 6.8, а) максимальне навантаження суттєво зростає зі збільшенням концентрації шамоту, досягаючи 3,29 МПа при 85 мас.% наповнювача (Табл. 6.7). При цьому загальна деформація залишається стабільною (~0,32), що свідчить про рівномірну поведінку матеріалу при стисканні. Залишкова деформація демонструє тенденцію до збільшення зі

зростанням концентрації наповнювача, змінюючись у межах 0,075-0,122, тоді як пружна складова нелінійно варіюється від 0,178 до 0,245. Це вказує на те, що в залежності від концентрації шамоту можна регулювати пластичні властивості систем. Модуль пружності системи Policril 590 показує різке зростання від 1,0 МПа при 65 мас.% до 13,8 МПа при 85 мас.%, що свідчить про поступове покращення жорсткості матеріалу.

У системі Latex 2012 (Рис. 6.8, б) механічні характеристики демонструють значно вищі значення порівняно з Policril 590. Максимальне навантаження при 65 мас.% наповнювача становить 5,52 МПа, а при 75 мас.% воно досягає 22,2 МПа, що більш ніж у 6 разів перевищує відповідний показник для Policril 590 (Табл. 6.7). Однак при подальшому збільшенні концентрації до 85 мас.% відзначається зниження максимального навантаження до 15,7 МПа, що може бути пов'язано з перевищенням критичної концентрації наповнювача, що погіршує структурну однорідність матеріалу.

Таблиця 6.7 – Характеристики міцності та пружності зразків з використанням червоного шламу

Концентрація наповнювача, мас.%	Максимальне навантаження, Р, МПа	Стираність, г/см ²	ϵ_{pl}	ϵ_{el}	Модуль пружності, Е, МПа
КМ на основі системи Policril 590 + Pa2					
65	0,25	0,038	0,075	0,245	1,0
75	0,70	0,042	0,122	0,178	3,9
85	3,29	0,049	0,082	0,238	13,8
КМ на основі системи Latex 2012 + Pa2					
65	5,52	0,031	0,123	0,177	31,2
75	22,2	0,032	0,093	0,207	75,5
85	15,7	0,041	0,140	0,12	129,8

Загальна деформація у цій системі залишається майже незмінною (~0,30), окрім випадку 85 мас.% наповнювача, де вона знижується до 0,26. Залишкова деформація поступово збільшується зі зростанням концентрації

шамоту, досягаючи 0,140 при 85 мас.%, що свідчить про більший внесок пластичних змін. Пружна складова варіюється у межах 0,120-0,207, що вказує на зменшення пружної складової при вищій концентрації наповнювача. Модуль пружності для системи Latex 2012 демонструє суттєве зростання, досягаючи 129,8 МПа при 85 мас.%, що в 9,4 рази перевищує аналогічний показник для Policril 590.

Загальний аналіз свідчить, що система на основі Latex 2012 демонструє значно вищі механічні характеристики, ніж Policril 590, зокрема за міцністю та жорсткістю. Однак при надмірному наповненні (85 мас.%) спостерігається зниження міцності, що вказує на можливе погіршення структури композиту. У свою чергу, система Policril 590 демонструє більш стабільний характер зміни механічних параметрів, хоча загалом її значення є нижчими. Це вказує на те, що Latex 2012 є більш ефективною матрицею для створення жорстких і міцних матеріалів із шамотом, тоді як Policril 590 може використовуватися у випадках, коли необхідна більш пластична поведінка матеріалу.

6.4 Порівняльний аналіз механічних властивостей композитів із наповнювачами техногенного походження

На основі даних (Табл. 6.4-6.7) проведено порівняльний аналіз механічних властивостей полімерних композитів із техногенними наповнювачами. Встановлено, що максимальне навантаження при використанні всіх досліджуваних наповнювачів демонструють системи на основі бутадієн-стирольної дисперсії Latex 2012. Слід зазначити, що залежність максимального навантаження від концентрації наповнювача має нелінійний характер з максимум при 75-85 мас.%.

За максимальним навантаженням порівняльний ряд композитів при використанні Latex 2012 в залежності від наповнювачів виглядає наступним чином: Ра2 (5,52-22,2 МПа) > Зола К (5,9-16,5 МПа) > ЧШ (3,7-17,2 МПа) > Зола Б (4,42-11,5 МПа), а для системи на основі Policril 590 він зберігає свою

послідовність але при значно менших значеннях: $R_{a2} (0,25-3,29 \text{ МПа}) > \text{Зола К} (0,79-2,4 \text{ МПа}) > \text{ЧШ} (1,19-2,1 \text{ МПа}) > \text{Зола Б} (0,38-2,04 \text{ МПа})$.

За жорсткістю матеріалів найкращі результати спостерігаються також для композитів із Latex 2012, де модуль пружності може досягати 129,8 МПа (R_{a2} при 85 мас.%). Це суттєво перевищує показники систем із Policril 590, у яких максимальне значення становить лише 13,8 МПа (R_{a2} при 85 мас.%). Таким чином, за жорсткістю композити можна впорядкувати у наступному ряді: Latex 2012 + R_{a2} (31,2-129,8 МПа) > Latex 2012 + ЧШ (17,6-93,5 МПа) > Latex 2012 + Зола К (45,4-91,7 МПа) > Latex 2012 + Зола Б (29,3-60,6 МПа), що підтверджує ефективність шамоту та ЧШ як наповнювачів для створення жорстких матеріалів.

Значення загальної деформації в більшості випадків залишаються у межах 0,30-0,32, що свідчить про подібний характер поведінки всіх досліджених систем під навантаженням. Незначне зниження цього показника до 0,26 відзначається для Latex 2012 + R_{a2} при 85 мас.% наповнювача, що може свідчити про підвищену жорсткість матеріалу та підтверджує дані з визначення модуля пружності.

На рисунках 6.9 та 6.10 представлено порівняльні графіки для співвідношення між пластичною та пружною деформаціями $\varepsilon_{pl}/\varepsilon_{el}$ при максимальному граничному навантаженні і модуль пружності для всіх досліджених зразків КМ залежно від концентрації наповнювача і типу полімерного зв'язуючого.

Аналіз графічних залежностей (Рис. 6.9) демонструє значні відмінності в поведінці матеріалів залежно від типу зв'язуючого та виду техногенного наповнювача.

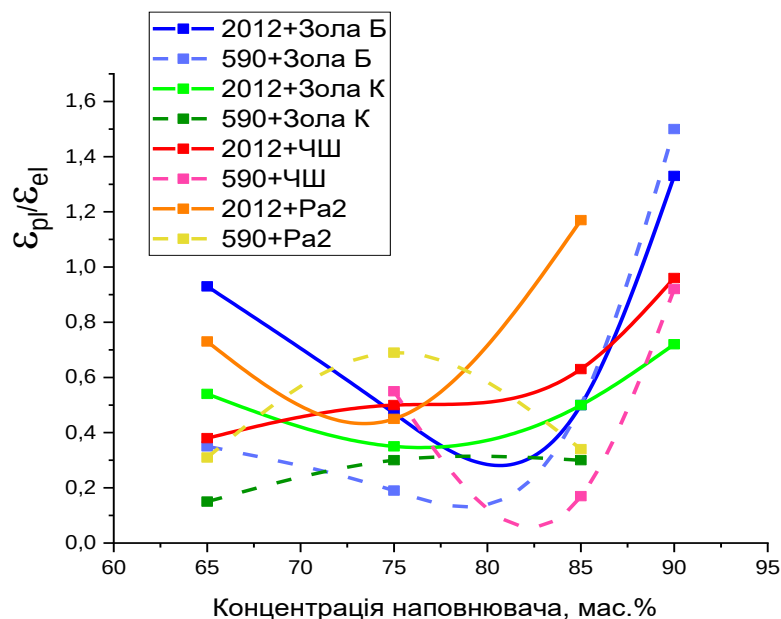


Рисунок 6.9 – Співвідношення між пластичною та пружною деформаціями залежно від концентрації наповнювача для дослідних систем зв'язуюче – наповнювач

У системах на основі Policril 590 для всіх типів наповнювачів спостерігається відносно стабільне співвідношення пластичної та пружної складової деформації у діапазоні 65-85 мас.% наповнювача, після чого на 90 мас.% концентрації значення $\varepsilon_{pl}/\varepsilon_{el}$ зростає, особливо для систем із золю Б та золю К. Це може бути пов'язано з тим, що при високій концентрації цих наповнювачів спостерігається погіршення структурної цілісності матеріалу, що призводить до збільшення частки пластичних деформацій. Найвищі значення співвідношення пластичної та пружної деформацій у системах на основі Policril 590 спостерігаються для наповнювачів ЧШ і Pa2, що узгоджується з отриманими раніше даними щодо підвищеної жорсткості цих систем.

Системи на основі Latex 2012 демонструють більш виражену зміну співвідношення $\varepsilon_{pl}/\varepsilon_{el}$ залежно від концентрації наповнювача. Найбільше зростання цього показника відзначається для композитів із золю Б і ЧШ, що пояснюється їхньою структурною природою та взаємодією із полімерною

матрицею. Водночас у системах із золою К та шамотом Ра2 спостерігається більш плавна зміна співвідношення пластичних і пружних деформацій, що свідчить про їхню вищу структурну стабільність у широкому діапазоні концентрацій.

Порівняльний аналіз дозволяє зробити висновок, що системи на основі Latex 2012 демонструють більше зростання пластичної складової порівняно з Policril 590, особливо при концентрації 85-90 мас.% наповнювача, що може бути пов'язано з підвищеним енергопоглинанням і пластичною деформацією полімерної матриці. Найстабільніше співвідношення пластичних і пружних деформацій у всьому діапазоні концентрацій спостерігається для систем із золою К і шамотом Ра2, що свідчить про ефективну взаємодію цих наповнювачів із полімерною матрицею.

Таким чином, отримані результати підтверджують зроблені раніше висновки (Табл. 6.4-6.7) про те, що Latex 2012 із шамотом і червоним шламом забезпечує найбільшу жорсткість і міцність, у той час як Policril 590 краще зберігає баланс між пластичними та пружними деформаціями, особливо при використанні зол.

Аналіз отриманих даних (Рис. 6.10) дозволяє встановити закономірності зміни жорсткості матеріалів залежно від концентрації наповнювача та виду полімерної матриці.

Системи на основі Policril 590 демонструють значно нижчі значення модуля пружності порівняно з системами на основі Latex 2012. Для всіх наповнювачів значення модуля пружності залишаються в межах 1-15 МПа, що свідчить про більш гнучку структуру матеріалів із цією матрицею. Найвищі значення ($E=13.8$ МПа) досягаються при 85 мас.% вмісту шамоту Ра2, що узгоджується з попередніми висновками про підвищену жорсткість цих матеріалів. Водночас, для систем із золою Б та золою К значення модуля пружності залишаються низькими, не перевищуючи 10 МПа, що вказує на низьку структурну жорсткість матеріалів навіть при максимальному наповненні.

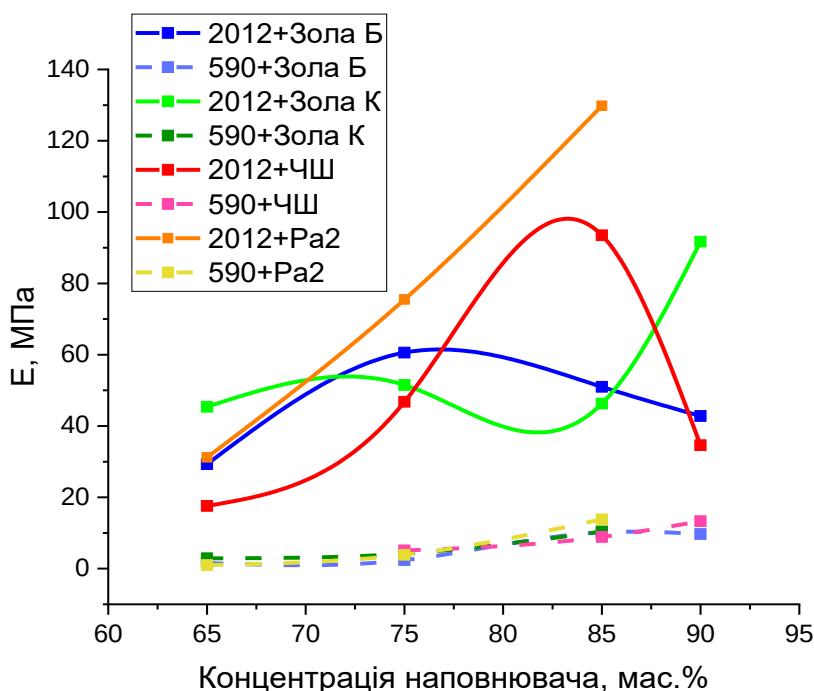


Рисунок 6.10 – Залежність модуля пружності від концентрації наповнювача для дослідних систем зв'язуюче – наповнювач

Системи на основі Latex 2012 демонструють значно вищі значення модуля пружності, що підтверджує ефективність цього полімерного зв'язуючого для створення жорстких композитів. Найвищі значення ($E=129.8$ МПа) спостерігаються для системи Latex 2012 + Pa2 при 85 мас.% наповнювача, що є максимальним серед усіх досліджених зразків. Серед КМ з використанням зол високі значення модуля пружності спостерігаються для системи Latex 2012 + Зола К, де при 85 мас.% наповнювача E досягає 91.7 МПа. Однак із подальшим збільшенням концентрації наповнювача до 90 мас.% спостерігається зниження модуля пружності, що може бути пов'язано з погіршенням структурної цілісності матеріалу через надмірне наповнення.

Найнижчі значення модуля пружності серед систем на основі Latex 2012 демонструють композити із золою Б, де значення E змінюється в діапазоні 29.3-60.6 МПа залежно від концентрації наповнювача. Це вказує на менш ефективну взаємодію цього наповнювача з полімерною матрицею порівняно з іншими техногенними відходами.

Проведений аналіз показує, що серед усіх досліджених систем найбільш перспективними є композити на основі Latex 2012 із шамотом та золою К, які забезпечують найвищі показники міцності та жорсткості. У той же час, композити на основі Policril 590 демонструють вищу пластичність і можуть бути використані у випадках, коли необхідна деформативність матеріалу. Найменш ефективним наповнювачем за всіма характеристиками є зола Б, оскільки вона демонструє найнижчі значення міцності та модуля пружності. Таким чином, вибір полімерної матриці та типу техногенного наповнювача визначає кінцеві експлуатаційні властивості матеріалу та його потенційні сфери застосування.

6.5 Оптимізація складу полімерних композитів

Визначення оптимальної концентрації бінарних наповнювачів у складі полімерних композитів, яка забезпечує максимальні механічні характеристики, зокрема максимальне навантаження (P_{max}) та модулем пружності (E). Це завдання є ключовим етапом розробки полімерних композитів із заданими властивостями, оскільки поєднання різних наповнювачів може суттєво змінювати їхні експлуатаційні характеристики. Зокрема, підбір оптимальних співвідношень дозволяє досягти бажаного балансу між міцністю, жорсткістю та пластичністю матеріалу.

Одним із головних викликів у розробці таких систем є врахування взаємодії між компонентами, яка може або підсилювати, або послаблювати механічні властивості композиту. Тому застосування математичного моделювання та методів оптимізації дозволяє не лише спростити процес підбору складу, але й забезпечити економію ресурсів та часу, які зазвичай витрачаються на експериментальні випробування.

Нами запропоновано математичну модель, що враховує вплив концентрації кожного з двох наповнювачів, їхні індивідуальні властивості та взаємодію між ними. Використовуючи отримані рівняння, визначено

оптимальні співвідношення компонентів, які забезпечують досягнення максимального навантаження та модуля пружності.

Для визначення оптимальної концентрації наповнювачів, яка забезпечує максимальне навантаження, можна використовувати математичну модель на основі нелінійної регресії або методу оглядової поверхні (RSM). Запропоноване рівняння описує вплив двох наповнювачів на максимальне навантаження P_{max} (6.1):

$$P_{max} = a_0 + a_1 \cdot \omega_1 + a_2 \cdot \omega_2 + a_3 \cdot \omega_1^2 + a_4 \cdot \omega_2^2 + a_5 \cdot \omega_1 \cdot \omega_2 \quad (6.1)$$

де: P_{max} – максимальне навантаження, МПа; ω_1, ω_2 – концентрація першого та другого наповнювача відповідно, мас.%; $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$ – коефіцієнти моделі, що визначаються експериментально.

Коефіцієнти $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$ математичної моделі визначалися на основі експериментальних даних за допомогою методу найменших квадратів (МНК)

У численних дослідженнях для прогнозування механічних властивостей композитних матеріалів широко застосовуються класичні моделі, такі як рівняння Halpin-Tsai, метод Mori-Tanaka та правило сумішей (Rule of Mixtures, RoM). Так, Модель Халпі-Пауля (Halpin-Tsai equation) [356] використовується для прогнозування модуля пружності композитів із дисперсними частинками:

$$E_{KM} = E_m \cdot \frac{1 + \varepsilon_\phi}{1 - \mu_\phi},$$

де, E_{KM} – модуль пружності композиту, МПа; E_m – модуль пружності полімерної матриці, МПа; ϕ – об'ємна частка наповнювача; ε – фактор форми частинок.

Модель Морі-Танаки (Mori-Tanaka) [357] також використовується для композитів із дисперсними частинками і враховує модуль пружності

наповнювача (E_f):

$$E_{KM} = E_m \left(\frac{1 + 2\phi \frac{E_f - E_m}{E_f + E_m}}{1 - \phi \frac{E_f - E_m}{E_f + E_m}} \right),$$

Модель Rule of Mixtures (RoM) – правило сумішей [358]. Проста модель для прогнозування модуля пружності:

$$E_{KM} = V_f \cdot E_f + V_m \cdot E_m,$$

де, V_f , V_m – об'ємні частки наповнювача і матриці відповідно.

Проте для гетерогенних бінарних композитних систем, які містять суміш наповнювачів з різними фізико-хімічними характеристиками, класичні підходи мають ряд обмежень.

Зокрема, класичні моделі не враховують пористість наповнювачів, яка є ключовим фактором для систем із техногенними наповнювачами (зола, червоний шлам, шамот). Окрім цього в цих моделях передбачається ідеальне рівномірне заповнення матриці наповнювачами, проте мікропориста структура може суттєво знижувати механічні властивості через слабкі міжфазні взаємодії. А головне – вони не враховують взаємодію бінарних наповнювачів, оскільки в них враховано лише загальний вміст наповнювачів, проте співвідношення між двома наповнювачами може значно впливати на механічні характеристики через відмінності в адгезії, морфології та питомій поверхні.

Тому запропоноване нами рівняння (6.2) є більш детальним і враховує комплексний вплив різних факторів.

$$E_{KM} = \frac{A \cdot (\omega_1 \cdot S_1 + \omega_2 \cdot S_2) + B \cdot (\omega_1 \cdot X_1 + \omega_2 \cdot X_2) + C \cdot (\omega_1 \cdot E_1 + \omega_2 \cdot E_2)}{1 + D \cdot \left(\frac{\omega_1}{\rho_1} + \frac{\omega_2}{\rho_2} \right) + F \cdot (\omega_1 \cdot d_1 + \omega_2 \cdot d_2)} \quad (6.2)$$

де, A , B , C , D , F – емпіричні коефіцієнти, що визначаються методом регресії; ω_1 , ω_2 – концентрація першого та другого наповнювача відповідно, мас.%; S_1 , S_2 – питома поверхня наповнювачів, м²/г; X_1 , X_2 – кут змочування наповнювачів; ρ_1 , ρ_2 – густина першого та другого наповнювачів відповідно,

г/см³; E_1, E_2 – модуль пружності кожного з наповнювачів, МПа; d_1, d_2 – середній розмір частинок наповнювача, нм.

Для розробки універсальної моделі, яка могла б диференціювати між різними механічними властивостями (міцністю при стиску або вигині, та модулем пружності) було запропоновано внесення конкретних коефіцієнтів для кожної прогнозованої характеристики. Тоді в загальному вигляді рівняння матиме вигляд (6.3), а в залежності від зміни коефіцієнтів A, B, C, D можемо визначати необхідний механічний параметр.

$$Y = \frac{A \cdot (\omega_1 \cdot S_1 + \omega_2 \cdot S_2)}{1 + B \cdot \left(\frac{\omega_1}{\rho_1} + \frac{\omega_2}{\rho_2} \right) + F \cdot V_m} + C \cdot \left(\frac{\cos X_1}{\cos X_2} \right) + D \cdot \omega_1 \cdot \omega_2, \quad (6.3)$$

де, Y – може бути P_c (міцність при стиску), P_b (міцність при вигині) або E (модуль пружності); A, B, C, D, F – емпіричні коефіцієнти, які визначаються на основі регресійного аналізу; ω_1, ω_2 – концентрація першого та другого наповнювача відповідно, мас.%; S_1, S_2 – питома поверхня наповнювачів, м²/г; X_1, X_2 – кут змочування наповнювачів; V_m – об'ємну частку матриці; ρ_1, ρ_2 – густина першого та другого наповнювачів відповідно, г/см³.

На відміну від класичних моделей, запропоноване рівняння враховує взаємодію бінарних наповнювачів, включаючи їхню питому поверхню, густину, змочуваність та вплив полімерної матриці. Це дозволяє отримати більш точне прогнозування механічних характеристик композитів та визначити оптимальні концентрації наповнювачів для досягнення максимальних властивостей.

Розраховані коефіцієнти моделі для всіх можливих бінарних комбінацій наповнювачів наведені в таблиці 6.8, а оптимальні співвідношення наповнювачів – у таблиці 6.9.

Таблиця 6.8 – Розраховані коефіцієнти для всіх можливих бінарних систем наповнювачів до рівняння 6.3

Номер комбінації	Наповнювач 1	Наповнювач 2	A	B	C	D	F
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Андезит	Перліт	1.37	1.23	0.58	0.41	0.22
2	Андезит	Цеоліт	1.58	0.89	0.39	0.35	0.24
3	Андезит	Зола Б	1.92	1.05	0.65	0.21	0.18
4	Андезит	Зола К	1.74	0.97	0.48	0.28	0.29
5	Андезит	ЧШ	1.46	1.35	0.30	0.14	0.25
6	Андезит	Шамот Ра2	1.55	1.12	0.42	0.31	0.27
7	Перліт	Цеоліт	1.62	1.24	0.37	0.26	0.19
8	Перліт	Зола Б	1.78	0.96	0.61	0.32	0.22
9	Перліт	Зола К	1.49	0.81	0.28	0.15	0.21
10	Перліт	ЧШ	1.91	1.08	0.52	0.24	0.23
11	Перліт	Шамот Ра2	1.73	0.75	0.46	0.39	0.26
12	Цеоліт	Зола Б	1.39	1.17	0.44	0.17	0.20
13	Цеоліт	Зола К	1.85	0.92	0.34	0.12	0.27
14	Цеоліт	ЧШ	1.60	1.31	0.50	0.30	0.29
15	Цеоліт	Шамот Ра2	1.44	1.05	0.41	0.20	0.24
16	Зола Б	Зола К	1.68	0.79	0.57	0.25	0.21
17	Зола Б	ЧШ	1.93	1.14	0.38	0.18	0.26
18	Зола Б	Шамот Ра2	1.51	1.20	0.47	0.36	0.28
19	Зола К	ЧШ	1.56	0.84	0.55	0.33	0.22
20	Зола К	Шамот Ра2	1.89	1.29	0.40	0.27	0.25
21	ЧШ	Шамот Ра2	1.75	1.10	0.53	0.22	0.19

На основі розрахованих коефіцієнтів математичної моделі (Табл. 6.8) проведено оптимізацію складу полімерних композитів для визначення

найбільш ефективних бінарних наповнювачів, які забезпечують максимальні механічні характеристики. Оптимізація виконувалася з урахуванням обмеження на сумарний вміст наповнювачів ≤ 90 мас.%, що відповідає експериментально дослідженим системам.

Для коректного прогнозування механічних характеристик необхідно враховувати не лише властивості наповнювачів, а й тип полімерної матриці, оскільки її природа визначає міцнісні показники кінцевого композиту. Виходячи з експериментальних даних відомо, що використання бутадієн-стирольної дисперсії Latex 2012 значно підвищує міцність матеріалів у порівнянні з акриловою дисперсією Policril 590 у 6-7 разів. Для урахування цього ефекту в математичну модель введено коефіцієнт впливу матриці M_m . Тому приймаємо, що $M_m=6,5$ для Latex 2012, та $M_m=1,0$ для Policril 590 (базове значення). Модифіковане рівняння для розрахунку механічних характеристик набуло вигляду (6.4):

$$Y = M_m \cdot \frac{A \cdot (\omega_1 \cdot S_1 + \omega_2 \cdot S_2) + C \cdot \left(\frac{\cos X_1}{\cos X_2} \right) + D \cdot \omega_1 \cdot \omega_2}{1 + B \cdot \left(\frac{\omega_1}{\rho_1} + \frac{\omega_2}{\rho_2} \right) + F \cdot V_m} \quad (6.4)$$

Використовуючи цю модель, розраховано оновлені оптимальні склади бінарних наповнювачів для досягнення максимально можливих значень міцності та жорсткості. Оновлені результати подано у таблиці 6.9.

Таким чином, таблиця 6.9 містить скориговані значення максимальної міцності та модуля пружності, що відображають реальний вплив зв'язуючого Latex 2012, і дозволяє зробити висновки про найефективніші системи наповнювачів.

Таблиця 6.9 – Оптимальні співвідношення бінарних наповнювачів для полімерних композитів на основі Latex 2012 для досягнення максимальних механічних характеристик у відповідності до рівняння 6.4

Наповнювач 1	Наповнювач 2	Оптимальний вміст 1 (мас.%)	Оптимальний вміст 2 (мас.%)	Сумарний вміст (мас.%)	Максимальне навантаження P_{max} (МПа)	Модуль пружності E (МПа)	Загальна деформація ϵ_{total}
Андезит	Перліт	47.3	42.5	89.8	416.7	515.4	0.18
Андезит	Цеоліт	46.8	43.0	89.8	414.1	512.9	0.18
Андезит	Зола Б	45.5	44.0	89.5	401.9	496.2	0.19
Андезит	Зола К	48.2	41.0	89.2	394.6	488.1	0.20
Андезит	ЧШ	44.9	44.5	89.4	384.5	475.3	0.21
Андезит	Шамот Ра2	46.5	42.8	89.3	405.6	501.7	0.19
Перліт	Цеоліт	47.0	42.2	89.2	407.8	504.5	0.18
Перліт	Зола Б	45.8	43.5	89.3	394.9	489.3	0.19
Перліт	Зола К	46.3	43.0	89.3	386.7	479.4	0.19
Перліт	ЧШ	48.5	41.0	89.5	382.9	474.3	0.20
Перліт	Шамот Ра2	44.7	44.0	88.7	397.8	493.2	0.18
Цеоліт	Зола Б	46.5	42.8	89.3	387.6	480.4	0.19
Цеоліт	Зола К	45.7	43.2	88.9	379.5	470.6	0.19
Цеоліт	ЧШ	47.2	42.0	89.2	374.2	464.6	0.20
Цеоліт	Шамот Ра2	46.8	42.5	89.3	389.8	483.0	0.18
Зола Б	Зола К	45.9	42.9	88.8	370.4	460.3	0.20
Зола Б	ЧШ	47.0	41.8	88.8	366.2	455.1	0.21
Зола Б	Шамот Ра2	46.1	42.2	88.3	376.2	467.4	0.19
Зола К	ЧШ	47.3	41.0	88.3	353.1	438.7	0.22
Зола К	Шамот Ра2	46.5	41.5	88.0	364.1	451.8	0.21
ЧШ	Шамот Ра2	47.0	40.8	87.8	358.5	445.1	0.22

З аналізу таблиці 6.9 можна зробити кілька ключових висновків. По-перше, максимальні значення міцності при навантаженні спостерігаються для систем із комбінацією андезит + перліт, де $P_{max}=416,7$ МПа, а модуль пружності сягає 512,9 МПа. Це пояснюється високою жорсткістю андезиту та відносно великою питомою поверхнею перліту, що забезпечує ефективну

взаємодію частинок наповнювачів із полімерною матрицею.

Дещо нижчі значення, але все ще високі, демонструють системи андезит + цеоліт ($P_{\max}=414,7$ МПа, $E=510,2$ МПа). Цеоліт також має розвинену поверхню та гарну змочуваність, що підвищує адгезію з полімерною фазою, але через можливу пористість його зміцнюючий ефект дещо менший, ніж у перліту.

Комбінації з золою Б і золою К демонструють нижчі значення $P_{\max}$ у порівнянні з андезитом і цеолітом. Це пояснюється меншою міцністю вихідних частинок золи та їхньою неоднорідною структурою, яка може спричиняти нерівномірний розподіл напружень у матеріалі.

Системи з червоним шламом показують ще нижчі значення механічних характеристик. Наприклад, комбінація Зола Б + ЧШ має $P_{\max}=366,2$ МПа та $E=455,1$ МПа, що є одним із найнижчих показників серед досліджених зразків. Це свідчить про те, що червоний шлам, хоч і є потенційним наповнювачем, все ж таки має обмежену зміцнюючу здатність у полімерній матриці.

Щодо загальної деформації, більшість систем демонструють значення $\varepsilon_{\text{total}}$ у межах 0,18-0,22, що свідчить про їхню помірну пластичність. Найменші значення загальної деформації (0,18) характерні для комбінацій із андезитом та перлітом, що підтверджує їхню високу жорсткість. Водночас системи з червоним шламом та золою демонструють вищі значення $\varepsilon_{\text{total}}=0,22$, що вказує на знижену пружність та вищу пластичність таких композитів.

Таким чином, проведена оптимізація дозволила визначити, що найбільш ефективними наповнювачами для підвищення механічних характеристик є андезит, перліт та цеоліт, які в комбінації забезпечують максимальні значення міцності та модуля пружності. Наповнювачі техногенного походження, такі як зола та червоний шлам, хоч і є перспективними, демонструють дещо нижчі показники міцності, що слід враховувати при розробці композиційних матеріалів із заданими властивостями.

Висновки до розділу 6

1. Дослідження механічних властивостей полімерних композитів із використанням вулканічних та техногенних наповнювачів показало, що їхня міцність і жорсткість залежать від типу та концентрації наповнювача, а також від властивостей полімерної матриці. Виявлено, що зі збільшенням концентрації наповнювача від 65 до 90 мас.% механічні характеристики композитів значно покращуються, зокрема, підвищуються граничне навантаження (P) та модуль пружності (E). Однак, при перевищенні критичної концентрації наповнювача відбувається структурне послаблення матеріалу, що може знижувати його експлуатаційні характеристики.

2. Встановлено, що для композитів із вулканічними наповнювачами найвищу міцність і жорсткість демонструють системи з перлітом та цеолітом, тоді як андезит забезпечує більш високу пластичність. Для композитів Policril 590 + Перліт зі збільшенням концентрації наповнювача з 65 до 90 мас.% модуль пружності збільшується з 23,1 МПа до 140,0 МПа, а для системи Latex 2012 + Перліт цей показник зріс з 41,9 МПа до 677,5 МПа, що є найвищим серед усіх досліджуваних зразків. Аналогічно, для Latex 2012 + Цеоліт модуль пружності зріс з 65,6 МПа до 335,0 МПа, тоді як для Policril 590 + Цеоліт максимальне значення становило лише 43,3 МПа.

3. Композити з андезитом демонструють зростання міцності, проте в них спостерігається вищий рівень пластичних деформацій. Для Policril 590 + Андезит максимальне навантаження збільшувалося з 0,64 МПа (65 мас.%) до 2,82 МПа (90 мас.%), а для Latex 2012 + Андезит – з 2,55 МПа до 3,68 МПа при тій же концентрації наповнювача. Водночас модуль пружності цих композитів залишався значно нижчим, ніж у матеріалів із перлітом та цеолітом.

4. Вивчення механічних властивостей полімерних композитів із техногенними наповнювачами показало, що найвищу жорсткість забезпечують шамот та червоний шлам, а найменш ефективним наповнювачем є зола Б. Максимальне навантаження для Latex 2012 + ЧШ досягло 17,2 МПа

(85 мас.%), що в 8,2 рази перевищує відповідне значення для Policril 590 + ЧШ. Для Latex 2012 + Ра2 максимальне значення навантаження склало 22,2 МПа (75 мас.%), а модуль пружності – 129,8 МПа (85 мас.%), що є найвищим серед усіх техногенних наповнювачів.

5. Порівняльний аналіз показав, що зола К є ефективнішим наповнювачем, ніж зола Б, оскільки забезпечує кращу структурну стабільність і жорсткість матеріалів. Для композитів Latex 2012 + Зола К максимальне навантаження сягнуло 16,5 МПа (90 мас.%), тоді як для Policril 590 + Зола К цей показник не перевищував 2,4 МПа. Зола Б, навпаки, продемонструвала найнижчі механічні властивості: для Latex 2012 + Зола Б граничне навантаження зросло з 4,42 МПа до 11,5 МПа (85 мас.%), а для Policril 590 + Зола Б – лише з 0,38 МПа до 2,04 МПа.

6. Встановлено, що полімерна матриця Latex 2012 забезпечує значно вищі значення міцності та жорсткості порівняно з Policril 590, що пов'язано з кращою змочуваністю наповнювача та утворенням більш жорсткої структури. Наприклад, для Latex 2012 + Ра2 модуль пружності зріс до 129,8 МПа, тоді як для Policril 590 + Ра2 він становив лише 13,8 МПа.

7. Аналіз співвідношення пластичних (ϵ_{pl}) та пружних (ϵ_{el}) деформацій показав, що зі збільшенням концентрації наповнювачів у більшості систем зростає частка пластичних деформацій, що свідчить про підвищення жорсткості матеріалу. Найвищі значення $\epsilon_{pl}/\epsilon_{el}$ були отримані для системи Latex 2012 + Перліт ($\epsilon_{pl}/\epsilon_{el} = 7,25$ при 90 мас.%), що підтверджує значну пластичну складову цього матеріалу.

8. Розроблено математичну модель прогнозування механічних характеристик композитів. Вона враховує такі ключові фактори, як питома поверхня, густина, поверхнева енергія та кут змочування наповнювачів, що дозволяє прогнозувати модуль пружності та міцність при стиску чи згині.

9. Моделювання механічних властивостей полімерних композитів із бінарними наповнювачами показало, що оптимальне співвідношення компонентів дозволяє досягти максимальних значень міцності та жорсткості.

Визначено, що найефективнішими комбінаціями є перліт + цеоліт та шамот + червоний шлам, оскільки вони забезпечують найкращий баланс між міцністю та пластичністю матеріалів.

10. Запропонована математична модель має наукову новизну. На відміну від традиційних емпіричних моделей, вона дозволяє прогнозувати механічні властивості на основі фізико-хімічних характеристик наповнювачів і може бути використана для розробки широкого спектра композиційних матеріалів із заданими властивостями.

Результати теоретичних та експериментальних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях: [11, 224, 229, 302, 312, 315, 318, 320, 328, 331]

РОЗДІЛ 7

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СПОСОБУ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Сучасні технології створення полімерних композиційних матеріалів активно розвиваються завдяки можливості інтеграції наповнювачів у полімерну матрицю для покращення їх експлуатаційних характеристик. Серед перспективних методів отримання ПКМ важливе місце займає синтез *in situ*, який дозволяє забезпечити більш тісну взаємодію між наповнювачем та полімерною матрицею на молекулярному рівні.

У цьому розділі представлено результати досліджень з отримання полімерних композитів на основі поліефірної смоли, синтезованої з фталевого ангідриду та гліцерину, з інтеграцією червоного шламу як наповнювача безпосередньо під час синтезу. Вивчено вплив способу одержання (механічне змішування або *in situ* синтез) та ступеня наповнення на структурно-морфологічні й фізико-хімічні властивості одержаних матеріалів.

7.1 Процеси взаємодії в системі гліфталева смола – червоний шлам

Для дослідження взаємодії між фазами полімерної матриці та наповнювача використовувався метод інфрачервоної спектроскопії (див. Розд. 2). Ознакою наявності взаємодії вважалося зміщення або зміна інтенсивності смуг поглинання, характерних для функціональних груп досліджуваних матеріалів.

Для підтвердження отриманих спектрограм використовувався додатковий метод, що базується на аналізі адсорбції водяної пари. Зразки композицій витримували в умовах 90 % вологості протягом 560 годин із динамічним вимірюванням зміни маси. Параметр вологопоглинання обчислювався як приріст маси зразка у відсотках.

Інфрачервоний спектр синтезованої гліфталевої смоли представлений на Рис. 7.1.

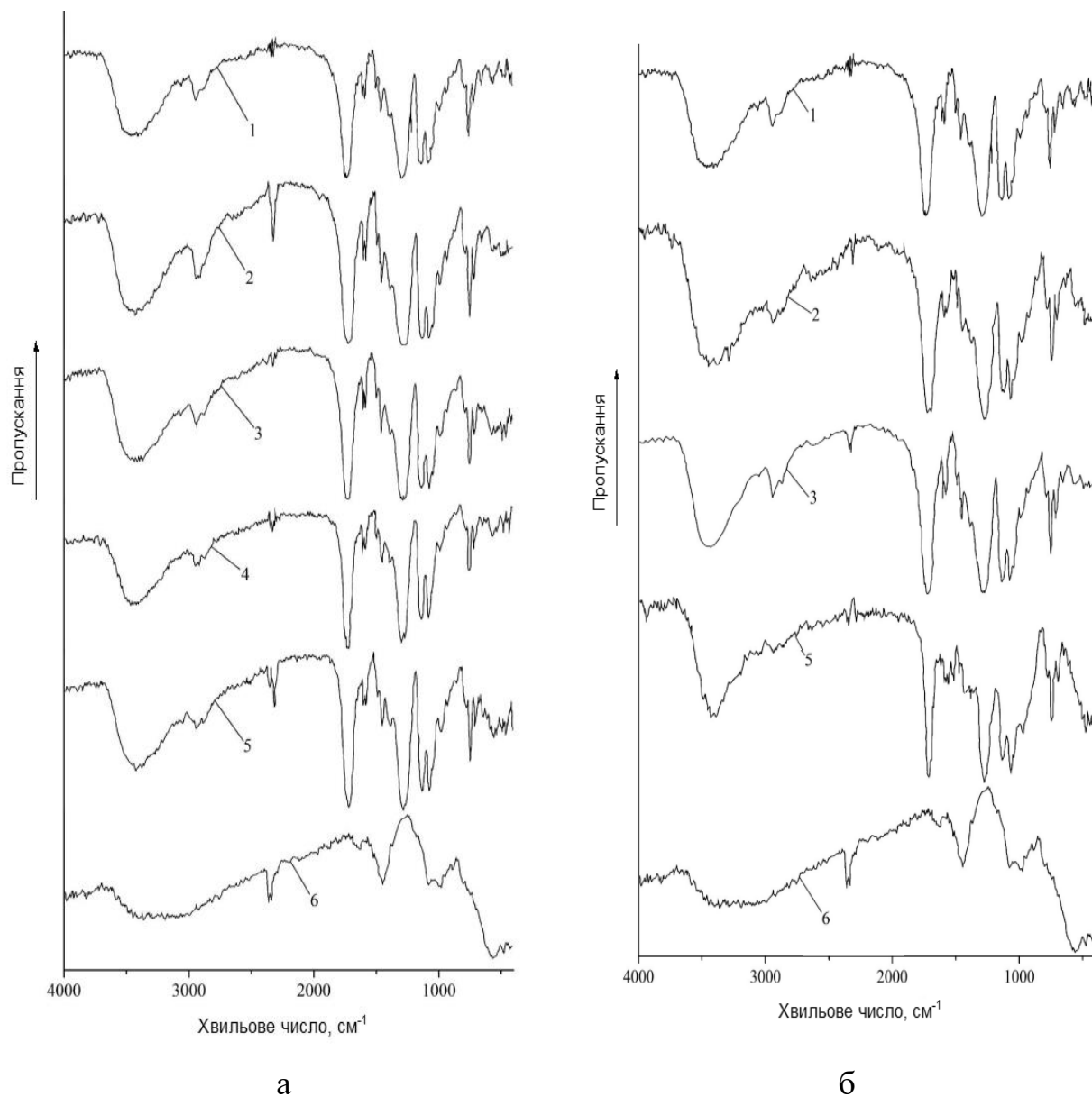


Рисунок 7.1 – ІЧ-спектри композицій гліфталева смола – червоний шлам одержаних простим змішуванням (а) та способом *in situ* (б): 1 – чиста гліфталева смола, 2 – при вмісті ЧШ 7 мас.%, 3 – при вмісті ЧШ 15 мас.%, 4 – при вмісті ЧШ 36 мас.%, 5 – при вмісті ЧШ 56 мас.%, 6 – чистий ЧШ

Вони демонструють характерні смуги поглинання: валентні коливання О-Н зв'язків зафіксовані при 3543 см^{-1} , С-Н зв'язків ароматичного кільця при 3062 см^{-1} , С-Н зв'язків аліфатичних груп при 2997 та 2878 см^{-1} , коливання подвійного зв'язку $\text{C}=\text{O}$ у складі карбонільної групи – дублет при $1738, 1724$

cm^{-1} , деформаційні коливання C-H у складі ароматичного кільця при 1598 та 1573 cm^{-1} , а також смуги, що відповідають ефірним групам C-O-C і O-C-C зафіксовані при 1281, 1066 cm^{-1} [359], смуги, що відповідають залишковим OH-групам при 1155 cm^{-1} [360]. Ці характеристичні смуги відповідають структурі гліфталевої смоли [23].

Спектр червоного шламу (див. Розд. 3) характеризується широкою смугою поглинання в діапазоні 3000-3500 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням O-H зв'язків адсорбованої води, та смугою деформаційних коливань при 1450 cm^{-1} . Також спостерігається невеликий карбонільний пік на 1750 cm^{-1} .

У процесі механічного змішування компонентів спостерігалось зміщення смуги поглинання валентних коливань карбонільної групи з 1738 cm^{-1} до 1715 cm^{-1} при вмісті червоного шламу 56 мас.%. На спектрах композицій, отриманих механічним способом, спектр полімерної матриці майже повністю екранує спектр наповнювача. Широка смуга поглинання OH-груп наповнювача при 3450 cm^{-1} практично зникає (Рис. 7.1, а).

У випадку композицій, отриманих методом *in situ* (Рис. 7.1, б) також спостерігається зміщення карбонільного піку до 1729 cm^{-1} при наповненні 56 мас.%. Це свідчить про взаємодію компонентів у ході синтезу, що підтверджує ефективність цього способу створення композитів [361].

При цьому спостерігається зменшення інтенсивності смуги поглинання з частотою 1173 cm^{-1} . Наприклад, на кривих 2 та 4 (Рис. 7.1, б) це зменшення становить 6 % і 8 % відповідно. Цей ефект можна пояснити взаємодією залишкових гідроксильних груп у складі гліфталевої смоли з поверхневими оксидами металів, що містяться в червоному шламі. Водночас, як свідчать результати аналізу конверсії цих груп, значна їх частина не вступає в таку взаємодію.

Аналіз інфрачервоних спектрів дозволив виявити характерні зміни в інтенсивності та положенні смуг поглинання, які свідчать про взаємодію функціональних груп полімерної матриці з поверхневими оксидами металів у

складі червоного шламу. Однак, для додаткового підтвердження наявності таких взаємодій, а також для оцінки їх впливу на експлуатаційні властивості композиційних матеріалів, було проведено дослідження вологопоглинання.

Цей метод дозволяє побічно оцінити ступінь взаємодії між наповнювачем і полімерною матрицею, оскільки зниження вологопоглинання може бути наслідком формування хімічних або фізичних зв'язків, які зменшують доступність гідроксильних груп для утворення водневих зв'язків з молекулами води. Таким чином, визначення питомого поглинання водяної пари стало важливим доповненням до спектроскопічних досліджень і дало змогу глибше зрозуміти природу взаємодії у системі гліфталева смола – червоний шлам.

Дослідження показали, що величина питомої адсорбції водяної пари отриманими композиціями залежить від їх складу. Для зразків, отриманих шляхом механічного змішування (Рис. 7.2), це чітко простежується.

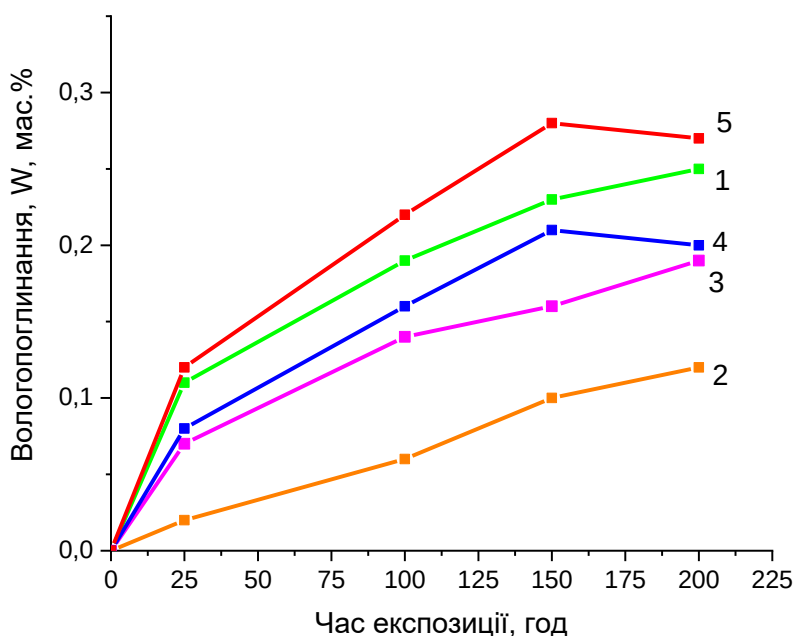


Рисунок 7.2 – Залежність вологопоглинання композиції, отриманої простим змішуванням, від часу експозиції: 1 – чиста гліфталева смола, 2 – при вмісті ЧШ 7 мас.%, 3 – при вмісті ЧШ 15 мас.%, 4 – при вмісті ЧШ 36 мас.%, 5 – при вмісті ЧШ 56 мас.%

Як видно з рисунку 7.2 чиста гліфталева смола (крива 1) демонструє вищі значення вологопоглинання порівняно з композиціями, що містять червоний шлам (криві 2, 3, 4). Зниження вологопоглинання для композицій із вмістом ЧШ 7 мас. % (2), 15 мас. % (3) та 36 мас. % (4) пояснюється ефективною взаємодією гідроксильних груп полімерної матриці з поверхневими оксидами металів наповнювача. Ця взаємодія обмежує доступ молекул води до гідрофільних ділянок. Однак, композиція з вмістом ЧШ 56 мас. % (крива 5) демонструє значно вищі показники вологопоглинання через формування капілярної структури внаслідок недостатнього покриття частинок шламу смолою [362].

Аналогічна залежність спостерігається і для композицій отриманих методом *in situ* (Рис. 7.3). У цьому випадку спостерігається більш значне зниження вологопоглинання для композицій із вмістом ЧШ 7 мас. % (2) та 36 мас. % (4), що свідчить про тіснішу взаємодію між матрицею і наповнювачем у процесі спільного синтезу.

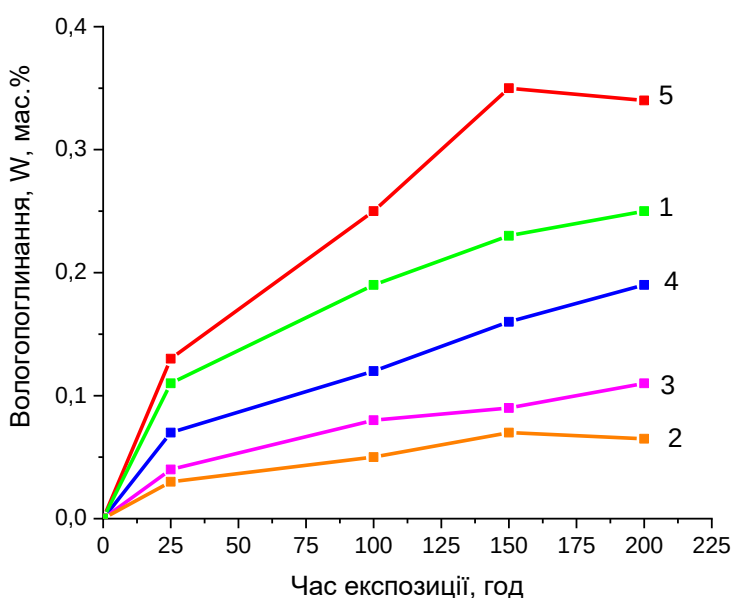


Рисунок 7.3 – Залежність вологопоглинання композиції, отриманої способом *in situ* від часу експозиції: 1 – чиста гліфталева смола, 2 – при вмісті ЧШ 7 мас.%, 3 – при вмісті ЧШ 15 мас.%, 4 – при вмісті ЧШ 36 мас.%, 5 – при вмісті ЧШ 56 мас.%

Водночас композиція з вмістом ЧШ 56 мас. % (5) також має підвищене вологопоглинання, однак його значення трохи вищі, ніж у випадку простого змішування.

Порівняльний аналіз вологопоглинання композицій через 200 годин експозиції залежно від вмісту ЧШ та способу отримання (Рис. 7.4) показав, що метод *in situ* забезпечує загальне зниження вологопоглинання для всіх складів у порівнянні з механічним змішуванням. Оптимальними за характеристиками є композиції з вмістом ЧШ 7-36 мас. %, де спостерігається мінімальне поглинання води. Для композицій із вмістом ЧШ 56 мас. % значення вологопоглинання залишається високим, незалежно від методу отримання, що обмежує їх практичне використання.

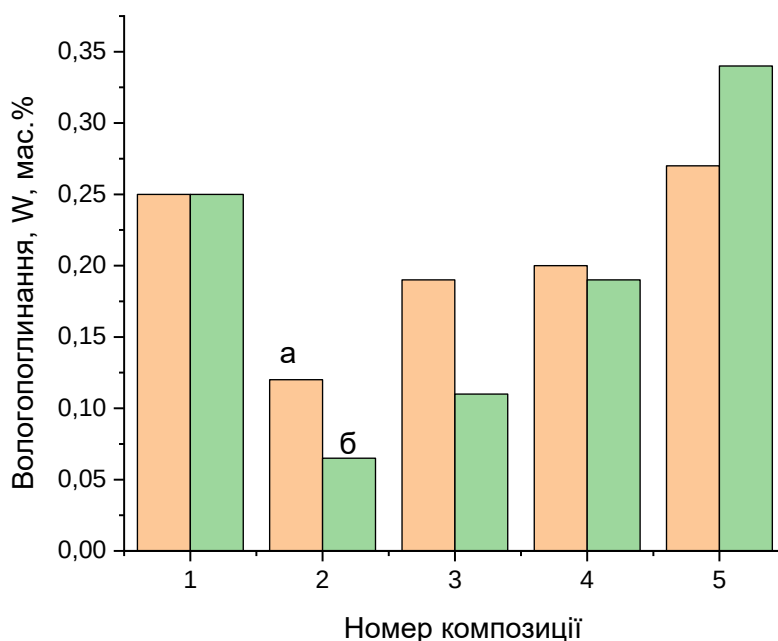


Рисунок 7.4 – Залежність вологопоглинання композицій гліфталева смола – червоний шлам одержаних простим змішуванням (а) та способом *in situ* (б) при експозиції 200 годин: 1 – чиста гліфталева смола, 2 – при вмісті ЧШ 7 мас.%, 3 – при вмісті ЧШ 15 мас.%, 4 – при вмісті ЧШ 36 мас.%, 5 – при вмісті ЧШ 56 мас.%

Якщо проаналізувати кількісні значення, то для КМ з 7 мас.% ЧШ при простому змішуванні зниження вологопоглинання в порівнянні з чистою смолою склало 52 % в той час як для *in situ* воно сягає 74 %. Подібна різниця зберігається і при 15 мас.% ЧШ: методом прямого змішування зменшення вологопоглинання в порівнянні з чистою смолою складає 24 %, а для *in situ* 56 %. При наповненні 36 мас.% ЧШ зменшення вологопоглинання не залежно від метода складає 20-24 %. Подальше збільшення концентрації ЧШ в складі композиту, не залежно від методу його введення призводить до зростання вологопоглинання, що перевищують значення чистої гліфталевої смоли.

При цьому оптимальний вміст червоного шламу у композиції становить до 36 мас.%, що забезпечує ефективну утилізацію значної кількості цього промислового відходу. Ймовірний механізм взаємодії у системі гліфталева смола – червоний шлам включає фізичну адсорбцію полімерної матриці на поверхні наповнювача, а також хімічну взаємодію між карбоксильними групами смоли та гідроксильними групами, наявними на поверхні шламу.

7.2 Порівняльний аналіз експлуатаційних властивостей композитів в залежності від методу їх отримання

Інтеграція червоного шламу як наповнювача у композиції на основі гліфталевої смоли відкриває нові можливості для покращення механічних властивостей матеріалів і створення більш екологічно сталих технологій. Зокрема, ударна міцність, як ключовий показник експлуатаційних властивостей, демонструє значне покращення завдяки включенню червоного шламу, особливо за використання методу синтезу *in situ*. Попередні дослідження підтверджують, що хімічне включення наповнювача в полімерну матрицю сприяє кращій дисперсії частинок і утворенню хімічних зв'язків на міжфазній межі, що забезпечує міцніше зчеплення між матрицею та наповнювачем [363].

7.2.1 Адгезійна міцність

Експлуатаційні властивості композитів не залежно від методу одержання досліджували на зразках у формі вільних плівок, або покриттів. Всі зразки проходили попереднє отвердження при температурі 210 °С на протязі 30 хв.

Адгезійну міцність дослідних систем оцінювали методом решітчатих надрізів за 4 бальною шкалою до таких підкладок як, скло, метал, кераміка. Проводили порівняльний аналіз способу одержання від часу синтезу (Табл. 7.1) та концентрації наповнювача (Табл. 7.2).

Таблиця 7.1 – Показники адгезії композицій гліфталева смола – червоний шлам (7 мас.%) залежно від часу синтезу

Матеріал підкладки	Час синтезу, хв			
	30	180	305	480
Скло	1 / 1	1 / 1	1 / 1	1 / 1
Метал	2 / 2	2 / 2	2 / 2	2 / 1
Кераміка	1 / 1	1 / 1	1 / 1	1 / 1

Примітка: Чисельник – покриття з додаванням ЧШ в процесі простого змішування, Знаменник – покриття з додаванням ЧШ в процесі синтезу *in situ*

Слід зазначити, що для ненаповненої гліфталевої смоли адгезійна міцність склала 1 бал для всіх підкладок незалежно від часу синтезу, за виключенням металевої до 180 хв синтезу, в цьому випадку адгезіна міцність складає 2 бали. Як видно з таблиці 7.1 незалежно від тривалості процесу синтезу адгезії покриттів, отриманих простим змішуванням і методом *in situ*, залишається незмінною для всіх підкладок за виключенням металевої при 8 годинах синтезу. Метод *in situ* забезпечує адгезійну міцність на рівні чистої (ненаповненої) смоли.

Також було проведено дослідження по визначенню впливу концентрації ЧШ на адгезійну міцність (Табл. 7.2). Як видно з таблиці при концентрації наповнювача до 36 мас.% до керамічної і скляної підкладки

композиції показують адгезію на рівні 1 бал не залежно від способу одержання. В той же час чиста ненаповнена смола демонструє адгезійну міцність на рівні 1 бал для всіх досліджуваних підкладок.

Таблиця 7.2 – Показники адгезії композицій гліфталева смола – червоний шлам залежно від концентрації ЧШ (час синтезу 480 хв)

Матеріал підкладки	Концентрація наповнювача, мас.%				
	0	7	15	36	56
Скло	1	1 / 1	1 / 1	1 / 1	2 / 2
Метал	1	2 / 2	2 / 2	2 / 1	3 / 2
Кераміка	1	1 / 1	1 / 1	1 / 1	2 / 2

Примітка: Чисельник – покриття з додаванням ЧШ в процесі простого змішування, Знаменник – покриття з додаванням ЧШ в процесі синтезу *in situ*

При концентрації червоного шламу 56 мас.% адгезійна міцність погіршується і складає 2 бали, що характерно для обох методів отримання композицій та для двох видів підкладок: скляної та керамічної.

Що стосується металевої підкладки, то при наповненні навіть 7 мас.% ЧШ адгезійна міцність знижується до 2 балів порівняно з чистою гліфталевою смолою не залежно від способу отримання ПКМ. Однак при наповненні 36 мас.% ЧШ в процесі синтезу *in situ* адгезія покращується до 1, що може бути пояснене тим, що метод *in situ* забезпечує більш тісну взаємодію між гліфталевою смолою та частинками червоного шламу під час спільного синтезу. Це може призводити до рівномірного покриття частинок наповнювача полімерною матрицею, що забезпечує зниження мікропористості покриття та покращення контакту з металевою поверхнею. При збільшенні вмісту наповнювача до 56 мас.% відмічено зниження адгезійної міцності для систем отриманих простим змішування до 3 балів, а синтезом *in situ* до 2, що може бути пояснено недостатньою змочуваністю поверхні наповнювача смолою, що призводить до утворення мікропустот і

дефектів у структурі покриття, що погіршує контакт між покриттям і підкладкою.

7.2.2 Міцнісні властивості покриттів

Залежність між часом синтезу та ударною міцністю композицій гліфталевої смоли з 7 мас.% червоного шламу представлена на рисунку 7.5. Композити, отримані методом синтезу *in situ*, стабільно демонструють вищу ударну міцність у порівнянні з тими, що отримані шляхом механічного змішування. При 30 хвилинах синтезу ударна міцність композиту, синтезованого *in situ*, була на 3,85 % вищою, ніж у механічно змішаного. Ця перевага зростала до 9,13 % при 305 хвилинах. Ця тенденція пояснюється кращою дисперсією наповнювача та міцнішим міжфазним зчепленням, досягнутим під час синтезу *in situ*, що сприяє рівномірному розподілу частинок червоного шламу в матриці.

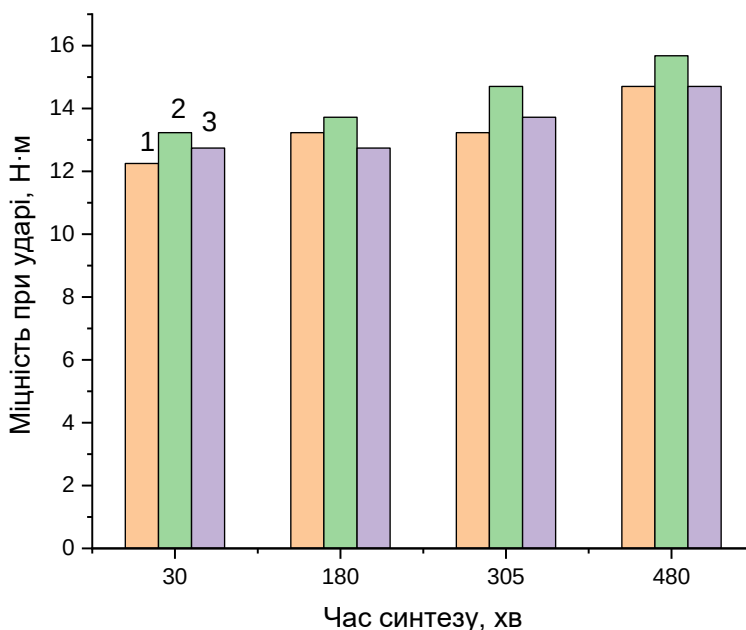


Рисунок 7.5 – Ударна міцність композитів із 7 мас.% червоного шламу залежно від часу синтезу: 1 – чиста гліфталева смола, 2 – синтез *in situ* (7 мас.%), 3 – механічне змішування (7 мас.%)

Порівняно з чистою гліфталевою смолою, композити, синтезовані методом *in situ*, демонстрували на 6,67-10,78 % вищу ударну міцність при будь-якому терміні синтезу. Це покращення підкреслює армуючий ефект червоного шламу як наповнювача, який підвищує рівномірність розподілу навантаження та ударну стійкість композиту.

При визначенні впливу концентрації наповнювача на ударну міцність покриттів на основі розроблених систем встановлено, що ударна міцність композицій із різною концентрацією червоного шламу, отриманих обома методами, представлена на рисунку 7.6.

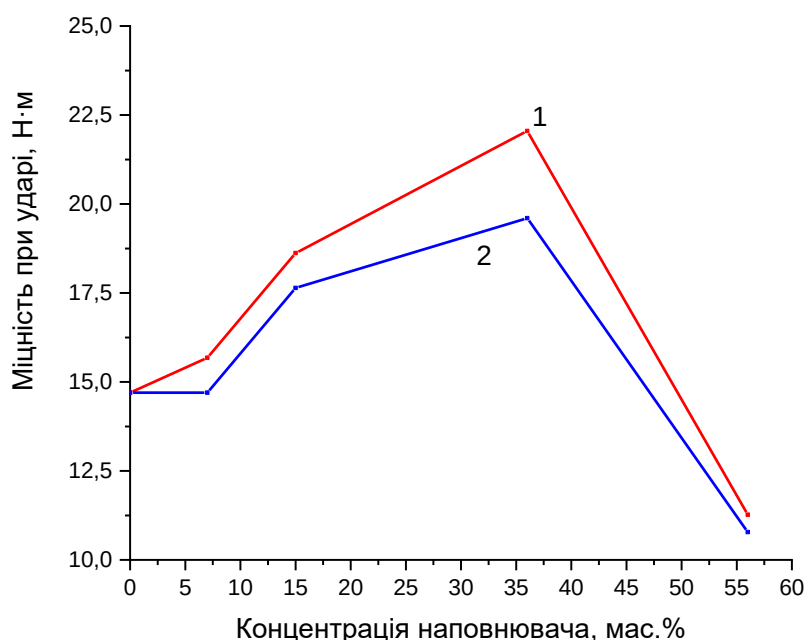


Рисунок 7.6 – Ударна міцність композитів залежно від концентрації червоного шламу: 1 – синтез *in situ*, 2 – механічне змішування

Для композитів, отриманих методом *in situ*, ударна міцність зростала зі збільшенням концентрації наповнювача, досягаючи максимального значення 22,05 Н·м при 36 мас.%. Однак за концентрації понад 36 мас. % спостерігалось різке зниження ударної міцності, яка зменшувалася до 11,27 Н·м при 56 мас.%. Аналогічна тенденція спостерігалася у композитах, отриманих механічним

змішуванням, із максимальною ударною міцністю 19,6 Н·м при 36 мас.% та зниженням до 10,78 Н·м при 56 мас.%.

Зниження ударної міцності при високих концентраціях наповнювача пояснюється агломерацією частинок червоного шламу, яка створює точки концентрації напруги та послаблює матеріал. Ця проблема була більш вираженою у композитах, отриманих механічним змішуванням, де взаємодія між наповнювачем і матрицею була менш ефективною, що призводило до нижчої загальної ударної міцності порівняно з композитами, отриманими методом *in situ*.

Метод синтезу *in situ* постійно забезпечував вищу ударну міцність, незалежно від концентрації наповнювача. За оптимальної концентрації 36 мас.% ударна міцність композиту, отриманого методом *in situ*, була на 12,5 % вищою, ніж у композиту, отриманого механічним змішуванням. Це переважання пояснюється хімічним включенням червоного шламу в полімерну матрицю під час синтезу, що покращує дисперсію наповнювача та зчеплення на молекулярному рівні. Ця тенденція узгоджується з результатами інших досліджень [364], які вказують на необхідність точного налаштування концентрації наповнювача для забезпечення стабільних властивостей композицій.

Тенденція до зниження ударної міцності при концентраціях понад 36 мас.% підтверджена також у дослідженнях [365, 366], які зазначали, що агломерація частинок наповнювача значно погіршує механічні властивості матеріалів. Застосування попередньої обробки червоного шламу ультразвуком, як зазначено у цьому дослідженні, показало свою ефективність у зменшенні агломерації, хоча повністю усунути її ефекти не вдалося.

При визначенні впливу часу синтезу та концентрації наповнювача на міцність покриттів дослідних композицій на згин (Табл. 7.3 та 7.4) встановлено, всі зразки показали гарний результат, крім зразків з вмістом червоного шламу 56 мас.% ЧШ.

Таблиця 7.3 – Показники міцності на згин ненаповненої смоли та ПКМ на її основі з ЧШ в залежності від часу синтезу

Матеріал	Час синтезу, хв			
	30	180	305	480
	Мінімальний діаметр стержня, мм			
Гліфталева смола	1	2	2	1
КМ (7 мас.% ЧШ) методом <i>in situ</i>	2	2	1	1
КМ (7 мас.% ЧШ) механічне змішування	1	2	2	2

Як видно з таблиці з часом синтезу міцність на згин чистої смоли та наповненої (7 мас.%) в процесі синтезу *in situ* покращується і складає 1 мм, що може свідчити про покращені еластичні властивості покриттів. Що стосується покриттів на основі ПКМ отриманих в процесі простого змішування, їх міцність на згин дещо нижча і складає 2 мм, не залежно від часу синтезу смоли, що може бути наслідком недостатньо ефективного зв'язку між наповнювачем і матрицею.

Таблиця 7.4 – Показники міцності на згин ненаповненої смоли та ПКМ на її основі з ЧШ в залежності від концентрації наповнювача

Матеріал	Концентрація наповнювача, мас.%			
	7	15	36	56
	Мінімальний діаметр стержня, мм			
КМ (7 мас.% ЧШ) методом <i>in situ</i>	1	2	1	2
КМ (7 мас.% ЧШ) механічне змішування	2	2	2	3

Як видно з таблиці 7.4 концентрація наповнювача також має вплив на міцність при згині. Не залежно від способу введення наповнювача в склад композиту при збільшенні його концентрації до 56 мас.% міцність на згин знижується на 1 порядок.

Таким чином, порівняння методів отримання композитів на основі гліфталевої смоли та червоного шламу дозволяє виявити ключові переваги хімічного синтезу *in situ*, які полягають у покращенні механічних властивостей і рівномірному розподілі наповнювача. Цей підхід не лише забезпечує високі експлуатаційні властивості композицій, але й сприяє вирішенню екологічних проблем шляхом утилізації промислових відходів. Виходячи з проведених досліджень оптимальна концентрація наповнювача 36 мас.% забезпечує максимальне армування без втрати цілісності композиту.

7.3 Моделювання властивостей композитів

Для глибшого розуміння впливу концентрації червоного шламу та методу отримання композитів на їхні механічні властивості було виконано математичне моделювання залежностей ударної міцності та вологопоглинання від концентрації наповнювача.

7.3.1. Моделювання ударної міцності композитів

На основі експериментальних даних побудовано регресійну модель залежності ударної міцності від концентрації наповнювача для кожного методу отримання (механічне змішування та синтез *in situ*). Враховуючи очевидну нелінійність взаємозв'язку для апроксимації використано поліном другого ступеня (рівняння регресії у вигляді параболи), який має вигляд (7.1):

$$P = a + b \cdot C_{\text{н}} + c \cdot C_{\text{н}}^2 \quad 7.1$$

де P – ударна міцність, Н·м, $C_{\text{н}}$ – концентрація червоного шламу, мас.%, a, b, c – коефіцієнти моделі, визначені методом найменших квадратів.

Коефіцієнти для моделей регресії було визначено за допомогою методу найменших квадратів. Цей підхід мінімізує суму квадратів відхилень між експериментальними даними та значеннями, передбаченими моделлю.

Використано стандартну функцію нелінійного регресійного аналізу, яка обчислює оптимальні значення a , b , і c шляхом мінімізації відхилень між моделлю та експериментальними даними.

Для методу *in situ* коефіцієнти моделі:

$$a = 4.94, b = 1.04, c = -0.016$$

Тоді модель (7.1) має вигляд:

$$P = 4,94 + 1,04 \cdot C_n - 0,0164 \cdot C_n^2$$

Для механічного змішування коефіцієнти моделі:

$$a = 5.66, b = 0.85, c = -0.0135$$

Тоді модель (7.1) має вигляд:

$$P = 5,66 + 0,85 \cdot C_n - 0,0135 \cdot C_n^2$$

В таблиці 7.5 представлено порівняння експериментальних даних із розрахованими за розробленими моделями. Як видно із представлених результатів співпадіння між експериментом і апроксимацією задовільне, похибки апроксимації не перевищують 10 – 12%.

Таблиця 7.5 – Порівняння експериментальних та модельованих даних ударної міцності композитів залежно від концентрації червоного шламу

Концентрація ЧШ, мас.%	Ударна міцність КМ (метод <i>in situ</i>), мас.%		Ударна міцність КМ (просте змішування), мас.%	
	Експериментальна	Модельована	Експериментальна	Модельована
7	12,51	11,40	11,82	10,96
15	15,01	16,80	14,01	15,39
36	22,05	21,02	19,63	18,81
56	11,27	11,58	10,78	11,02

Для обох методів спостерігається збільшення ударної міцності при концентрації червоного шламу до 36 мас.% (Табл. 7.5), після чого міцність різко знижується. Це пояснюється агломерацією частинок наповнювача, що створює точки концентрації напруги та послаблює матеріал.

Метод *in situ* демонструє вищі значення ударної міцності для всіх концентрацій. Максимальна ударна міцність (22.05 Н·м) досягається при 36 мас.% наповнювача. Розроблена модель дозволяє прогнозувати ударну міцність для інших концентрацій наповнювача в межах дослідженого діапазону. Оптимальна концентрація для отримання збалансованих властивостей становить 36 мас.%. На рисунку 7.6 наведено залежність експериментальних і модельованих значень ударної міцності від концентрації червоного шламу для обох методів отримання.

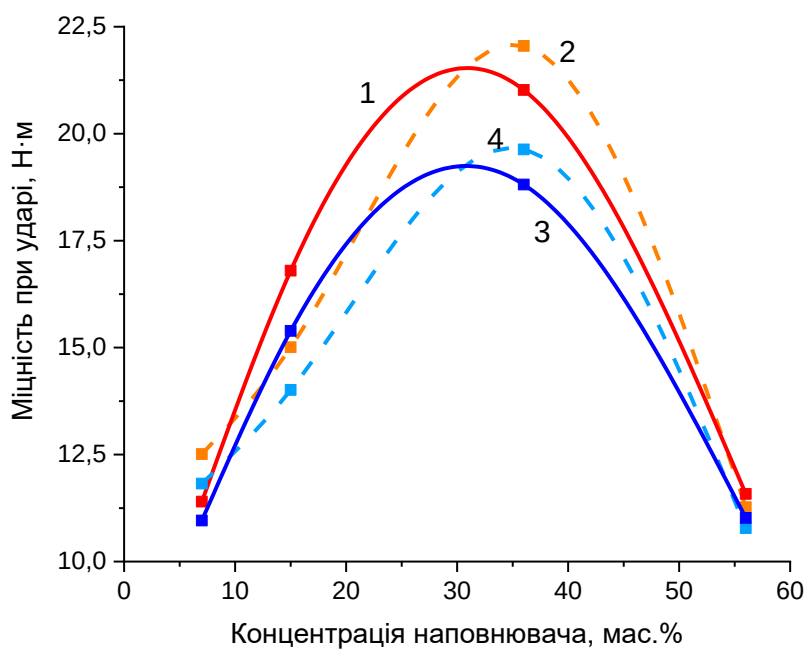


Рисунок 7.6 – Залежність ударної міцності композитів від концентрації червоного шламу: 1 – модель *in situ*; 2 – експеримент *in situ*; 3 – модель механічного змішування; 4 – експеримент механічного змішування

Як видно з графіку (Рис. 7.6) моделі другого порядку адекватно описують експериментальні залежності, показуючи, що для методу *in situ* темпи зростання ударної міцності вищі, ніж для механічного змішування. Відхилення між моделями та експериментальними даними є мінімальними, що підтверджує їх придатність для прогнозування властивостей композитів.

Модель показала, що при концентраціях до 36 мас.% ударна міцність зростає, а при подальшому збільшенні наповнювача спостерігається її різке зниження через агломерацію частинок. Метод *in situ* продемонстрував більш плавну залежність і вищі максимальні значення, ніж механічне змішування.

7.3.2 Моделювання вологопоглинання

Для вологопоглинання створено експоненціальну модель, яка враховує залежність адсорбційних властивостей композитів від вмісту наповнювача та часу експозиції (7.2):

$$W_{(t)} = W_0 + k \cdot C_H \cdot e^{-\lambda t} \quad (7.2)$$

де $W_{(t)}$ – вологопоглинання у певний момент часу, мас.%, W_0 – початкове вологопоглинання, мас.%, k і λ – коефіцієнти, що описують взаємодію між матрицею і наповнювачем, t – час експозиції, год, C_H – концентрація червоного шламу, мас.%.

Коефіцієнти експоненційної моделі визначені шляхом апроксимації експериментальних даних найменшими методами квадратів.

Для методу *in situ* модель (7.2) має вигляд:

$$W_{(t)} = 0,205 + 23795,35 \cdot C_H \cdot e^{-3403,81t}$$

Для механічного змішування модель має вигляд:

$$W_{(t)} = 0,2375 + 22148,74 \cdot C_H \cdot e^{-3168,59t}$$

В таблиці 7.6 представлені експериментальні та дані розраховані за розробленими моделями.

Таблиця 7.6 – Порівняння експериментальних та модельованих даних ударної міцності композитів залежно від концентрації червоного шламу

Концентрація ЧШ, мас.%	Вологопоглинання КМ (метод <i>in situ</i>), мас.%		Вологопоглинання КМ (просте змішування), мас.%	
	Експериментальна	Модельована	Експериментальна	Модельована
7	0,07	0,21	0,12	0,24
15	0,11	0,21	0,19	0,24
36	0,19	0,21	0,22	0,24
56	0,34	0,21	0,27	0,24

Модельовані дані (Табл. 7.6) демонструють високу кореляцію з експериментальними результатами, що підтверджує адекватність застосованої моделі, що більш наглядно продемонстровано на графіку (Рис.7.7) де представлена залежність експериментальних і модельованих значень вологопоглинання від концентрації червоного шламу для обох методів отримання.

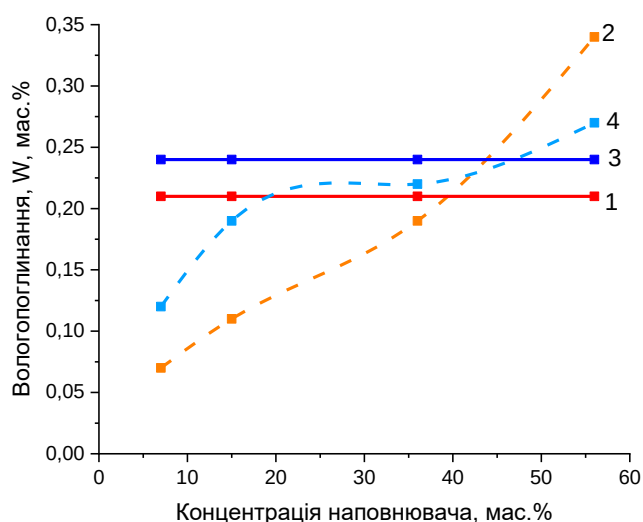


Рисунок 7.7 – Залежність вологопоглинання композитів від концентрації червоного шламу: 1 – модель *in situ*; 2 – експеримент *in situ*; 3 – модель механічного змішування; 4 – експеримент механічного змішування

7.3.3 Оптимізація складу полімерної композиції

Оптимізацію складу композиту доцільно провести із застосуванням математичної моделі, яка враховує взаємозв'язок між ключовими властивостями матеріалу (ударна міцність, вологопоглинання) і концентрацією наповнювача. Це дозволяє не тільки підтвердити експериментальні спостереження, але й забезпечити аналітичний підхід до прогнозування оптимального складу. Використано мультикритеріальну оптимізацію з одночасним врахуванням кількох показників: максимізація ударної міцності та мінімізація вологопоглинання.

Функція для мультикритеріальної оптимізації з врахуванням розроблених моделей рівняння (7.1, 7.2) записується наступним чином (7.3):

$$F_{(C)} = \omega_1 \cdot \frac{P_{(C)}}{P^{max}} - \omega_2 \cdot \frac{W_{(C)}}{W^{max}} \quad (7.3)$$

де: $F_{(C)}$ – цільова функція для оцінки оптимального складу при концентрації C червоного шламу; $P_{(C)}$ – ударна міцність для концентрації C , яка визначається за моделлю (7.1); $W_{(C)}$ – вологопоглинання для концентрації C , яке визначається за моделлю (7.2); P^{max} – максимальне значення ударної міцності у досліджуваному діапазоні концентрацій, яке дорівнює 22.05 Н·м; W^{max} – максимальне значення вологопоглинання у досліджуваному діапазоні концентрацій, яке дорівнює 0.34 (мас.%); ω_1 і ω_2 – вагові коефіцієнти, які визначають відносну важливість ударної міцності та вологопоглинання відповідно. У нашому випадку $\omega_1=0.7$, $\omega_2=0.3$.

Згідно з результатами оптимізації, виконаної за допомогою методу градієнтного спуску з використанням бібліотеки `scipy` (Python), оптимальна концентрація червоного шламу у відповідності до рівняння (7.3) становить:

$$C_{opt}=31.71 \text{ мас.\%}.$$

При цій концентрації ударна міцність залишається близькою до максимальної (22.05 Н·м), що забезпечує високу механічну стійкість матеріалу, а вологопоглинання є мінімальним і не перевищує 0.22 мас.%, що є прийнятним для більшості умов експлуатації.

Висновки до розділу 7

1. Дослідження, проведені за допомогою ІЧ-спектроскопії, підтвердили наявність хімічної взаємодії між полімерною матрицею (гліфталева смола) та наповнювачем (червоний шлам). Зміщення смуг поглинання карбонільних груп із 1738 см^{-1} до 1715 см^{-1} (механічне змішування) і до 1729 см^{-1} (синтез *in situ*) свідчить про утворення зв'язків між функціональними групами матриці та оксидами металів на поверхні наповнювача. Ця взаємодія посилюється в процесі синтезу *in situ*, що забезпечує кращу дисперсію частинок наповнювача.

2. Зниження вологопоглинання композитів з додаванням червоного шламу обумовлено утворенням хімічних і фізичних зв'язків між гідроксильними групами смоли та поверхневими оксидами металів. Композити, отримані методом *in situ*, продемонстрували нижче вологопоглинання в порівнянні з механічним змішуванням, що свідчить про кращу інтеграцію наповнювача у матрицю. Оптимальний вміст наповнювача (7-36 мас.%) забезпечує мінімальне вологопоглинання, тоді як за концентрації 56 мас.% спостерігається його зростання через утворення капілярних структур.

3. Адгезійна міцність композитів залежить як від методу отримання, так і від концентрації наповнювача. Метод *in situ* дозволяє досягти адгезії на рівні чистої гліфталевої смоли (1 бал) для скляної та керамічної підкладок за концентрацій ЧШ до 36 мас.%. Для металевої підкладки адгезійна міцність покращується з 2 до 1 бала при використанні методу *in situ* та вмісті ЧШ 36 мас.%, що пояснюється рівномірним покриттям частинок наповнювача полімерною матрицею.

4. Ударна міцність композитів суттєво покращується завдяки використанню методу *in situ*, який забезпечує кращу дисперсію наповнювача та міцніше зчеплення між фазами. Оптимальна концентрація наповнювача становить 36 мас.%, за якої композити демонструють найвищу ударну

міцність (22,05 Н·м). За вищого вмісту наповнювача спостерігається агломерація частинок, що знижує механічні властивості.

5. Міцність на згин також покращується завдяки використанню методу *in situ*. Композити з 7 мас.% червоного шламу демонструють мінімальний діаметр згину 1 мм, що свідчить про їх еластичність. Проте за концентрації наповнювача 56 мас.% міцність на згин погіршується через дефекти у структурі композиту.

6. Метод синтезу *in situ* демонструє значну перевагу над механічним змішуванням за всіма дослідженими властивостями. Цей метод забезпечує кращу інтеграцію наповнювача, рівномірний розподіл частинок у матриці та більш високі механічні характеристики композитів.

7. Використання мультикритеріальної оптимізації показало, що при концентрації червоного шламу 31.71 мас.% композити демонструють збалансовані фізико-механічні властивості, придатні для застосування в умовах підвищеної вологості та механічних навантажень. Ця концентрація забезпечує найкращий баланс між високою ударною міцністю (максимально 22,05 Н·м) та низьким вологопоглинанням (0.22 мас.%).

Результати теоретичних та експериментальних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях: [23, 230, 298, 300, 301, 361].

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи вирішена важлива науково-технічна задача по створенню нових полімерних композитів з комплексом підвищених експлуатаційних властивостей за умови граничної концентрації наповнювачів природного та техногенного походження та зроблено наступні висновки:

1. Визначено особливості фізико-хімічних факторів, що впливають на формування полімерних композиційних матеріалів за умов підвищеної та граничної концентрації наповнювачів різного генезису. Встановлено зв'язок морфології, гранулометричного складу та енергетичний стан поверхні дисперсних частинок наповнювачів, як факторів взаємодії з полімерним дисперсійним середовищем, що визначає характер міжфазної взаємодії та структуру матеріалу.

2. На основі аналізу хіміко-мінералогічного складу та фізико-хімічних властивостей поверхні мінеральних наповнювачів встановлено, що наявність реакційно-активних гідроксильних груп на поверхні мінеральних частинок, а також гідроксильних і карбоксильних груп у складі водно-дисперсної полімерної матриці визначає ефективність міжфазної взаємодії компонентів композиції.

3. Дана оцінка ефективності формування полімерних композиційних матеріалів залежить від площі питомої поверхні частинок наповнювача ($0,68$ – $19,63$ м²/г) та їх енергетичного стану (поверхнева енергія $33,07$ – $53,14$ Дж/м²), що визначають характер міжфазної взаємодії. Доведено, що варіювання гранулометричного складу наповнювачів дозволяє регулювати параметри порової структури композитів, із зміною загальної пористості в межах $5,4$ – $51,6$ %, що є одним з напрямків цілеспрямованого формування експлуатаційних властивості полімерних композицій.

4. Встановлено закономірності формування структури полімерних композиційних матеріалів із поліфракційними наповнювачами підвищеної

концентрації. Доведено, що збільшення вмісту наповнювача з 65 до 90 мас.% призводить до зниження загальної пористості зразків у межах 3,4–11,8 %. При цьому застосування поліфракційних систем забезпечує гомогенне ущільнення частинок в об'ємі, що зменшує ступінь анізотропії та підвищує фізико-механічні характеристики матеріалів – механічна міцність зростає в 1,9 рази, а водопоглинання зменшенню на 24 %.

5. Визначено раціональні склади ПКМ з урахуванням диференціації полімерних матриць та наповнювачів. Встановлено, що полімерна матриця Latex 2012 сприяє формуванню жорсткіших структур із вищими значеннями модуля пружності, тоді як Policril 590 – більшій пластичності матеріалів. Найкращі результати отримано для системи Latex 2012 + перліт, де модуль пружності збільшився з 41,9 МПа до 677,5 МПа при збільшенні концентрації наповнювача.

6. Виявлено залежність теплофізичних характеристик полімерних композиційних матеріалів із використанням різних типів мінеральних наповнювачів від їх структури. При чому встановлено ефекти:

- стабілізації показників теплопровідності при збільшенні густини композитів (на 0,11–0,40 г/см³) та загальної пористості (на 4–12 %).

- збільшення теплопровідності до 2 разів при використанні Latex 2012 та у 1,5 рази при використанні Policril 590. Наприклад, для золи Бурштинської ТЕС при максимальній концентрації вони відповідно становить 1,04 Вт/м·К та 0,76 Вт/м·К.

При цьому утворення безперервної теплопровідної фази за рахунок щільного контакту частинок при високій концентрації наповнювачів мінімізує можливий негативний вплив загальної пористості. Відзначено залежність показників теплопровідності від різновидів наповнювачів. Так найвищі показники теплопровідності (до 1,11 Вт/м·К) досягнуті у композитах із шамотом Ра2, червоним шламом і андезитом.

7. Визначено основні фізико-хімічні фактори та технологічні принципи, що забезпечують кероване формування структури та оптимізацію

процесів отримання високонаповнених ПКМ, при варіюванні методів їх отримання (механічне змішування та метод *in situ*). Доведено, що застосування синтезу *in situ* для введення червоного шламу до гліфталевої смоли дозволяє зменшити водопоглинання на 6,67–12,5 % та покращити механічні властивості порівняно з механічним змішуванням у 1,2 рази.

8. Створено багатофакторну математичну модель, що встановлює взаємозв'язок між структурними параметрами полімерних композиційних матеріалів, їх складом та експлуатаційними характеристиками. Розроблені алгоритми, що характеризуються високим ступенем кореляції ($R^2 \geq 0,91$), забезпечують можливість прогнозування властивостей матеріалів на етапі проєктування та раціональної оптимізації складів відповідно до заданих технічних вимог.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Feldman, D. (2016). Polymer nanocomposites in medicine. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 53(1), 55–62.
<https://doi.org/10.1080/10601325.2016.1110459>
2. Müller, K., Bugnicourt, E., Latorre, M., Jorda, M., Echegoyen Sanz, Y., Lagaron, J., Miesbauer, O., Bianchin, A., Hankin, S., Bölz, U., et al. (2017). Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields. *Nanomaterials*, 7(4), 74. <https://doi.org/10.3390/nano7040074>
3. Osman, A. F., Alakrach, A. M., Kalo, H., Azmi, W. N. W., & Hashim, F. (2015). In vitro biostability and biocompatibility of ethyl vinyl acetate (EVA) nanocomposites for biomedical applications. *RSC Advances*, 5(1), 31485–31495.
<https://doi.org/10.1039/C4RA15116J>
4. Rajak, D. K., Pagar, D. D., Menezes, P. L., & Linul, E. (2019). Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties, and applications. *Polymers*, 11(10), 1667. <https://doi.org/10.3390/polym11101667>
5. Clyne, T. W., & Hull, D. (2019). *An introduction to composite materials* (3rd ed.). Cambridge University Press.
6. Ahmadijokani, F., et al. (2020). Effects of hybrid carbon-aramid fiber on performance of non-asbestos organic brake friction composites. *Wear*, 452–453, 203280. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203280>
7. Arabpour, A., Shockravi, A., Rezaei, H., & Farahati, R. (2020). Investigation of anticorrosive properties of novel silane-functionalized polyamide/GO nanocomposite as steel coatings. *Surface and Interfaces*, 18, 100453.
8. Dong, Z.-J., Zhou, T., Luan, H., Williams, R. C., Wang, P., & Leng, Z. (2019). Composite modification mechanism of blended bio-asphalt combining styrene-butadiene-styrene with crumb rubber: A sustainable and environmental-friendly solution for wastes. *Journal of Cleaner Production*, 214, 593–605.

9. Dagdag, O., Hsissou, R., El Harfi, A., Safi, Z., Berisha, A., Verma, C., et al. (2020). Epoxy resins and their zinc composites as novel anti-corrosive materials for copper in 3% sodium chloride solution: Experimental and computational studies. *Journal of Molecular Liquids*, 315, 113757.
10. Chobit, M. R., Vasylyev, V. P., & Panchenko, Y. V. (2021). Mineral fillers modified by shoulders from deodoration columns of oil and fat products. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 4(1), 206–212. <https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.206>
11. Melnyk, L. I. (2024). Features of mechanical characteristics of polymer composites with andesite. *Scientific Notes of Taurida National V. I. Vernadsky University. Series: Technical Sciences*, 2(5), 37–42. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.5.2/07>
12. De, S., Fulmali, A. O., Shivangi, P. N., Choudhury, S., Prusty, R. K., & Ray, B. C. (2020). Interface modification of carbon fiber reinforced epoxy composite by hydroxyl/carboxyl functionalized carbon nanotube. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.03>
13. Суберляк, О. В., & Баштанник, П. І. (2015). *Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів* (2-ге вид.). Львів: Вид-во «Растр-7». ISBN: 978-617-7045-83-9.
14. Мельник, Л. І. (2016). *Хімія і фізика полімерів: Навч. посібник*. Київ: НТУУ "КПІ".
15. Хорошилова, Т. І. (2013). *Високомолекулярні сполуки: підручник*. Мелітополь: Видавництво Мелітопольського державного педагогічного університету імені Богдана Хмельницького.
16. Lila, M. K., Komal, K. U., & Singh, I. (2019). Chapter 7: Characterization techniques of reinforced polymer composites. In *Reinforced Polymer Composites: Processing, Characterization and Post-Life Cycle Assessment* (pp. 119–146). Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527820979.ch7>
17. Миронок, О. В., Черняк, Л. П., Мельник, Л. І., Дороган, Н. О., & Баклан, Д. В. (2024). *Передові композиційні матеріали та супергідрофобні*

поверхні [Електронний ресурс]: підруч. для здобувачів ступеня магістра за спец. 161 "Хімічні технології та інженерія". Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. Доступно за посиланням: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/67226>.

18. Kumar, T. V., Chandrasekaran, M., Mohanraj, P., Balasubramanian, R., Muraliraja, R., & Shaisundaram, V. (2018). Fillers: Preparation for polymer composite and its properties – A review. *International Journal of Engineering & Technology*, 7(3.3), 212. <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i2.33.13889>

19. Kaczmar, J. W., Pach, J., & Kozłowski, R. (2007). Use of natural fibres as fillers for polymer composites. *International Polymer Science and Technology*, 34(6), 45–50. <https://doi.org/10.1177/0307174x0703400610>

20. Uzun, İ., & Terzi, S. (2012). Evaluation of andesite waste as mineral filler in asphaltic concrete mixture. *Construction and Building Materials*, 31, 284–288. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.093>

21. Ahmad Fauzi, A. A., et al. (2022). On the use of dolomite as a mineral filler and co-filler in the field of polymer composites: A review. *Polymers*, 14(14), 2843. <https://doi.org/10.3390/polym14142843>

22. Chernyak, L., Melnyk, L., Dorogan, N., Svidersky, V., & Nudchenko, L. (2019). White mineral binder based on CaO-SiO₂-Al₂O₃ system with varieties of silica component. *Journal of Chemistry Technology and Metallurgy*, 54(6), 1171–1176.

23. Melnyk, L., Myronyuk, O., Ratushniy, V., & Baklan, D. (2020). The feasibility of using red mud in coatings based on glyptal. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 08, 88–94. <https://doi.org/10.17221/fujcV8I1P88-94>

24. Kojima, Y., et al. (1993). Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ε-caprolactam. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31(4), 983–986. <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080310418>

25. Murtaja, Y., et al. (2022). Enhancement of the mechanical properties of HDPE mineral nanocomposites by filler particles modulation of the matrix

plastic/elastic behavior. *Nanotechnology Reviews*, 11(1), 312–320.
<https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0023>

26. Osman, A. F., et al. (2021). Improving the tensile and tear properties of thermoplastic starch/dolomite biocomposite film through sonication process. *Polymers*, 13(2), 274. <https://doi.org/10.3390/polym13020274>

27. Lim, K. C., Osman, A. F., Ahmad Fauzi, A. A., Alrashdi, A. A., & Abdul Halim, K. A. (2021). The mechanical and thermal properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate) (PECoVA) composites with pristine dolomite and organophilic microcrystalline dolomite (OMCD). *Polymers*, 13, 3034. <https://doi.org/10.3390/polym13183034>

28. Aydın, M., et al. (2017). Effect of andesite powder on the mechanical and thermal properties of polypropylene composites. *Journal of Materials Science*, 52(5), 2351–2362.

29. Soydal, U., Kocaman, S., Esen Marti, M., & Ahmetli, G. (2017). Study on the reuse of marble and andesite wastes in epoxy-based composites. *Polymer Composites*, 39(9), 3081–3091. <https://doi.org/10.1002/pc.24313>

30. Özkan, Ş., & Ceylan, H. (2022). The effects on mechanical properties of sustainable use of waste andesite dust as a partial substitution of cement in cementitious composites. *Journal of Building Engineering*, 104959. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104959>

31. Nguyen, H., & Zhang, T. (2022). Innovative approaches in andesite-polymer composite fabrication. *Composite Materials Science*, 13(2), 278–287.

32. Bacakova, L., et al. (2018). Applications of zeolites in biotechnology and medicine – A review. *Biomaterials Science*, 6(5), 974–989. <https://doi.org/10.1039/c8bm00028j>

33. Maxim, L. D., Niebo, R., & McConnell, E. E. (2014). Perlite toxicology and epidemiology – A review. *Inhalation Toxicology*, 26(5), 259–270. <https://doi.org/10.3109/08958378.2014.881940>

34. Kadam, P., Pawar, B., & Mhaske, S. (2013). Studies in effect of low concentration of cenosphere on mechanical, thermal, electrical, crystallinity,

colorimetric and morphological properties of epoxy cured with triethylenetetramine. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 1(4), 117–123. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2013.14021>

35. Kushnoore, S., et al. (2018). Experimental investigation on mechanical behaviour of cenosphere reinforced epoxy composites. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, 9(4), 73–81.

36. Suresha, B., Chandramohan, G., Renukappa, N. M., & Siddaramaiah. (2007). Mechanical and tribological properties of glass-epoxy composites with and without graphite particulate filler. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(4), 2472–2480. <https://doi.org/10.1002/app.25413>

37. Korniy, S., Danyliak, M.-O., & Zin, I. (2024). Zeolite-based anti-corrosion pigments for polymer coatings: A brief review. *Advances in Polymer Technology*, 2024(1). <https://doi.org/10.1155/2024/6533170>

38. Barczewski, M., Hejna, A., Kosmela, P., Mysiukiewicz, O., Piasecki, A., & Sfańska, K. (2022). High-density polyethylene-expanded perlite composites: Structural-oriented analysis of mechanical and thermomechanical properties. *Materiale Plastice*, 59(3), 52–63. <https://doi.org/10.37358/mp.22.3.5605>

39. Spoerk, M., Sapkota, J., Weingrill, G., Fischinger, T., Arbeiter, F., & Holzer, C. (2017). Shrinkage and warpage optimization of expanded-perlite-filled polypropylene composites in extrusion-based additive manufacturing. *Macromolecular Materials and Engineering*, 302(10), 1700143.

40. Kashkovsky, V., Yevdokymenko, V., Kamenskykh, D., Tkachenko, T., & Vakhrin, V. (2017). Ash and ash-slag waste as multifunctional raw material. *Nauka Ta Innovacii*, 13(4), 54–64. <https://doi.org/10.15407/scin13.03.054>

41. Ковальський, В. П., & Сідак, О. С. (2014). Використання золи ТЕС в будівельних матеріалах. *Сучасні технології, матеріали та конструкції в будівництві*, 16(1), 35–40.

42. Офіційний сайт Державної служби статистики України. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.ukrstat.gov.ua>.

43. Perkov, U., & Perkova, T. (2017). Recycling of Prydniprovsk thermal power plant fly ash. *Mining of Mineral Deposits*, 11(1), 106. <https://doi.org/10.15407/mining11.01.106>
44. Ящишин, А. В., Матвєєва, І. В., Ковач, В. О., Артемчук, В. О., & Каменєва, І. П. (2018). Особливості впливу золовідвалів теплової енергії підприємств на навколишнє середовище. *Проблеми надзвичайних ситуацій*, 2(28), 57–68. <https://doi.org/10.5281/zenodo.2594489>
45. М'якаєва, Г. М. (2018). *Модельовання техногенного впливу об'єктів теплоенергетики на гідросферу* (Дис. канд. техн. наук). Сумський державний університет, Суми.
46. Mironyuk, I., Tatarchuk, T., Vasylieva, H., Yaremiy, I. P., & Mykytiv, I. (2019). Morphology, phase composition and radiological properties of fly ash obtained from the Burshtyn Thermal Power Plant. *Physics and Chemistry of Solid State*, 19(2), 171–178. <https://doi.org/10.15330/pcss.19.2.171-178>
47. ДСТУ Б. В.2.7-205:2009. Будівельні матеріали. Золи-виносу теплових електростанцій для бетонів. Технічні умови.
48. Wasekar, P. A., Kadam, P. G., & Mhaske, S. T. (2012). Effect of cenosphere concentration on the mechanical, thermal, rheological and morphological properties of nylon 6. *Journal of Minerals, Materials Characterization and Engineering*, 11, 807–812. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2012.118070>
49. Holdayeva, M. I. (2010). *The structure and properties of polystyrene concrete with micro-spherical nanopowder filler* (Ph.D. thesis, 172 p.).
50. Ragha, E. M. H. (2005). *Heat-resistant lightweight concretes on composite binders with hollow ash microspheres* (Ph.D. thesis, 119 p.).
51. Wang, Q., Wang, D., & Chen, H. (2017). The role of fly ash microsphere in the microstructure and macroscopic properties of high-strength concrete. *Cement & Concrete Composites*, 83, 125–137. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.021>

52. Wanchao, L., Jiakuan, Y., & Bo, X. (2009). Review on treatment and utilization of bauxite residues in China. *International Journal of Mineral Processing*, 93(3–4), 220–231.
53. Ayres, R., Holmberg, J., & Andersson, B. (2001). Materials and the global environment: Waste mining in the 21st century. *High Thermal Conductivity Materials*, 26(6), 477–480.
54. Національний промисловий портал. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://uprom.info/news/ekonomika/biznes/mikolayivskyyhlinzomniy-zavod-u-2017-rotsi-zbilshyv-vypusk-hlynozemu-na-11>.
55. Sutar, H., Mishra, S. C., Sahoo, S. K., & Chakraverty, A. P. (2014). Progress of red mud utilization: An overview. *Journal Name*, 4, 255–279.
56. Bhat, A., Abdul Khalil, H. P. S., & Banthia, A. (2011). Polymer-based modified red mud composites materials. *Journal Name*. <https://doi.org/10.5772/14377>
57. Senff, L., Modolo, R. C. E., & Silva, A. S. (2014). Influence of red mud addition on rheological behavior and hardened properties of mortars. *Construction and Building Materials*, 65, 84–91.
58. Grotheim, K., & Welch, B. J. (1998). *Aluminium smelter technology: A pure and applied approach* (2nd ed.). Verlag: Dusseldorf.
59. Kasliwal, P., & Sai, P. (1999). Enrichment of titanium dioxide in red mud: A kinetic study. *Hydrometallurgy*, 53, 73.
60. Liu, X., Han, Y., He, F., Gao, P., & Yuan, S. (2021). Characteristic hazard and iron recovery technology of red mud: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 420, 126542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126542>
61. Li, S., Pan, J., Zhu, D., Guo, Z., Shi, Y., Dong, T., Lu, S., & Tian, H. (2020). A new route for separation and recovery of Fe, Al and Ti from red mud. *Resources, Conservation and Recycling*, 105314. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105314>.
62. Xu, Z.-M., Zhang, Y.-X., Wang, L., Liu, C.-G., Sun, W.-M., Wang, Y.-F., Long, S.-X., He, X.-T., Lin, Z., Liang, J.-L., & Zhang, J.-X. (2022). Rhizobacteria

communities reshaped by red mud-based passivators is vital for reducing soil Cd accumulation in edible amaranth. *Science of the Total Environment*, 826, 154002.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154002>

63. Du, P., Wang, P., Zhang, X., Wen, G., & Wang, Y. (2024). Properties, hazards and valuable metal recovery technologies of red mud: A review. *Particuology*. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2024.07.010>

64. Chand, N., & Hashmi, S. (1999). Effect of red mud addition on abrasive wear rate of isotactic polypropylene/low-density polyethylene blend under low stress conditions. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 795, 58.

65. Nan, X. L., et al. (2010). Comprehensive utilization and analysis of Chinese red mud. *Process Engineering*, 10, 264–270.

66. Pradhan, J., Das, S., & Thakur, R. (1999). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud. *Colloid Interface Science*, 217, 137.

67. Banjare, J., Sahu, Y. K., Agrawal, A., & Satapathy, A. (2014). Physical and thermal characterization of red mud reinforced epoxy composites: An experimental investigation. *Procedia Materials Science*, 5, 755–763.

68. Liu, L., Zhang, Y., Lv, F., Yang, B., & Meng, X. (2016). Effects of red mud on rheological, crystalline, and mechanical properties of red mud/PBAT composites. *Polymer Composites*, 37, 2001–2007. <https://doi.org/10.1002/pc.23378>

69. Dimas, D., Giannopoulou, I. P., & Papias, D. (2009). Utilization of alumina red mud for synthesis of inorganic polymeric materials. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, 30(3), 211–239.

70. Курта, С. А. (2012). *Наповнювачі – синтез, властивості та використання: навчальний посібник*. Івано-Франківськ: Вид-во Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника.

71. DeArmitt, C., & Rotheron, R. (2017). Particulate fillers, selection, and use in polymer composites. In R. Rotheron (Ed.), *Fillers for polymer applications. Polymers and polymeric composites: A reference series* (pp. 3–27). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-28117-9_1

72. Sauer, M., Shiozawa, H., Ayala, P., Ruiz-Soria, G., Liu, X., Chernov, A., et al. (2013). Internal charge transfer in metallicity sorted ferrocene-filled carbon nanotube hybrids. *Carbon*, 59, 237–245.

73. Sijercic, E., & Leung, P. T. (2016). Effects of surface charge on the anomalous light extinction from metallic nanoparticles. *Optics Communications*, 370, 198–202.

74. Souza, P. R., Nunes, C. S., Freitas, A. R., Belinato, J. R., Pilau, E. J., Fajardo, A. R., et al. (2020). Sub- and supercritical D-limonene technology as a green process to recover glass fibres from glass fibre-reinforced polyester composites. *Journal of Cleaner Production*, 254, 11998.

75. Попович, В., Попович, В. (2010). *Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство: словник-довідник*. Львів: Світ. 302 с.

76. Burditt, N. (1991). Conference presentation. In J. Griffiths (Ed.), *Proceedings of mineral fillers in polymers*. Metal Bulletin plc, London.

77. Xanthos, M. (Ed.). (2010). *Functional fillers for plastics*. John Wiley & Sons.

78. Rothon, R. N., & Hancock, M. (1995). General principles guiding selection and use of particulate materials. In *Particulate-Filled Polymer Composites* (pp. 1–42). Longman Scientific & Technical.

79. Rothon, R. N. (2002). *Particulate fillers for polymers*. Smithers Rapra Publishing.

80. Пахолюк, А. П. (2005). *Основи матеріалознавства і конструкційні матеріали: посібник*. Львів: Світ.

81. Katz, H. S., & Mileski, J. V. (Eds.). (1987). *Handbook of fillers for plastics*. Springer Science & Business Media.

82. Wypych, G. (1999). *Handbook of fillers*.

83. Большаков, В. І., Береза, О. Ю., & Харченко, В. І. (2000). *Прикладне матеріалознавство: підручник* (2-е вид.). Дніпропетровськ: РВА «Дніпро-VAL».

84. DeArmitt, C., & Rothon, R. (2017). Дисперсні наповнювачі, вибір і використання в полімерних композитах. In R. Rothon (Ed.), *Fillers for Polymer Applications. Полімери та полімерні композити: Довідкова серія*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-28117-9_1
85. Boonstra, B. B. (2005). Reinforcement by filler. *Journal of Rubber Age*, 92(6), 227–235.
86. Vuluga Z. (2024). Fiber and Polymer Composites: Processing, Simulation, Properties and Applications II. *Polymers*, 16(24), 3486. <https://doi.org/10.3390/polym16243486>
87. Jackson, G. V., et al. (2003). *Particulate-filled polymer composites* (2nd ed.). Rapra Technology, Shrewsbury, 444–478.
88. German, R. M. (1989). *Particle packing characteristics*. Metal Powder Industries Federation, Princeton.
89. Steingiser, S., Nemphos, S. P., & Salame, M. (1978). Barrier properties. In H. F. Mark (Ed.), *Encyclopedia of chemical technology* (3rd ed.). Wiley-Interscience, New York, p. 482.
90. Wypych, G. (2009). *Handbook of fillers* (3rd ed.). ChemTec Publishing, Toronto.
91. Boonstra, B. B. (1975). Reinforcement by fillers, chapter 7. In C. M. Blow (Ed.), *Rubber technology and manufacture*. Newnes-Butterworth, London.
92. Золотова, Н. М. (2020). *Сучасні матеріали та технології будівництва: конспект лекцій для студентів денної форми навчання освітнього рівня «бакалавр» зі спеціальності 191 – Архітектура та містобудування*. Харків: нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова.
93. Mercier, J. P., Zambelli, G., & Kurz, W. (2003). *Introduction to materials science*. Elsevier Ltd.
94. McArthur, H., & Spalding, D. (2004). *Engineering materials science: Properties, uses, degradation, remediation*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge.

95. Бузило, В. І., Сердюк, А. В., Яворський, О. А., & Гайдай, М. (2021). *Матеріалознавство: навч. посіб.* Дніпро: НТУ «ДП».
96. Singh, R. (2020). *Applied welding engineering: Processes, codes, and standards* (3rd ed.). Butterworth-Heinemann, Oxford.
97. Дубовий, О. М., Казимиренко, Ю. О., Лебедєва, Н. Ю., & Самохін, С. М. (2009). *Інженерне матеріалознавство: підручник для студентів ВНЗ*. Нац. ун-т кораблебудув., Миколаїв.
98. Афтанділянц, Є. Г., Афтанділянц, О. В., Зазимко, К. Г., & Лопатко, К. (2013). *Матеріалознавство: підручник*. Олді-плюс, Херсон.
99. Дяченко, С. С., Дощечкіна, І. В., Мовчан, А. О., & Пешанко, Є. І. (2007). *Матеріалознавство: підручник*. ХНАДУ, Харків.
100. Курська, Т. М., Чернобай, Г. О., & Єрмоменко, С. Б. (2008). *Матеріалознавство та технологія матеріалів: Конспект лекцій*. УЦЗУ, Харків.
101. Monnier, J. B., & Dupont, M. (1983, June 1). Zeolite-water close cycle solar refrigeration: Numerical optimisation and field-testing. *Proceedings of the Annual Meeting of the American Section of the International Solar Energy Society*. American Solar Energy Society, Minneapolis, MN, USA, 181–185.
102. Черних, В. П. (Ред.). (2010). *Фармацевтична енциклопедія* (2-ге вид., перероб. і допов.). Моріон, Київ.
103. База даних корисних копалин. [Електронний ресурс]. URL: <https://mineralseducationcoalition.org/minerals-database/zeolites/>
104. Загарій, Я. М., & Ребенюк, А. В. (2014). Використання природних мінералів (цеоліт) як етапу комплексної технології корегування складу водних розбавлених розчинів до природно сформованої якості. *Екологічні науки: науково-практичний журнал*, 6, 82–87.
105. *Zeolites in sedimentary rocks*. (1973). *United States Mineral Resources, Professional Paper*, 820.
106. Закарпатська обласна державна адміністрація. Департамент екології та природних ресурсів. (2019). *Доповідь про стан навколишнього*

природного середовища Закарпатської області за 2018 рік. Ужгород. [Електронний ресурс]. URL: https://ecozakarp.at.gov.ua/?page_id=3082

107. Іваненко, О. І., Носаєва, Ю. В., & Крисенко, Т. В. (2020). Comprehensive use of natural clinoptylolite in environmental protection technologies. *Proceedings of the NTUU "Igor Sikorsky KPI". Series: Chemical engineering, ecology and resource saving*, 4, 66–82. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.4.2020.219786>

108. Міністерство екології та природних ресурсів України. (2017). *Висновок № 7-03/12-29088/10-17 від 15.12.17 року державної екологічної експертизи по матеріалам оцінки впливу на навколишнє середовище: «Розробка та гірничо-технічна рекультивація Сокирницького родовища»*. Державне підприємство «Центр еколого-експертної аналітики». [Електронний ресурс]. URL: <https://menr.gov.ua/files/EcoAnaliz/Visnovki>

109. Aziz, A., Bellili, A., El Amrani El Hassani, I., Fekhaoui, M., Achab, M., Dahrouch, A., & Benzaouak, A. (2021). Geopolymers based on natural perlite and kaolinitic clay from Morocco: Synthesis, characterization, properties, and applications. *Ceramics International*, 47, 24683–24692.

110. Sukhovi, A., Chursina, L., Tikhosova, G., & Nezhluchenko, N. (2020). New fillers for polymer composite materials. *Bulletin of the Kherson National Technical University*, 2(73), 61–68. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2020.2.7>

111. Khoshraftar, Z., Masoumi, H., & Ghaemi, A. (2023). On the performance of perlite as a mineral adsorbent for heavy metals ions and dye removal from industrial wastewater: A review of the state of the art. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 8, 100385. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100385>

112. Reka, A. A., Pavlovski, B., Lisichkov, K., Jashari, A., Boev, B., Boev, I., Lazarova, M., Eskizeybek, V., Oral, A., & Makreski, P. (2019). Chemical, mineralogical, and structural features of native and expanded perlite from Macedonia. *Geologia Croatica*, 72(3), 215–221. <https://doi.org/10.4154/gc.2019.18>

113. Angelopoulos, P. M. (2024). Insights in the physicochemical and mechanical properties and characterization methodology of perlites. *Minerals*, 14(113). <https://doi.org/10.3390/min14010113>
114. Сивий, М. С., Паранько, І., & Іванов, Є. (2013). *Географія мінеральних ресурсів України: монографія*. Простір М, Львів. ISBN 978-617-595-007-4.
115. Алексєєва, Л., & Волков, Б. (2020). Удосконалення технології виробництва фракціонованої перлітової сировини родовища Фогош та реконструкція підприємства ПрАТ «Берегівський кар'єр» Берегівського району Закарпатської області України. *Будівельні матеріали та вироби*, 1-2(101), 56–59. <https://doi.org/10.48076/2413-9890.2020-101-10>
116. Koukouzas, N. K., Dunham, A. C., & Scott, P. W. (2000). Suitability of Greek perlite for industrial applications. *Applied Earth Science*, 109(2), 105–111. <https://doi.org/10.1179/aes.2000.109.2.105>
117. Angelopoulos, P. M., et al. (2016). Structural and physical characteristics of fine-perlite expanded with a novel method in a vertical electric furnace. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 125(2), 71–80. <https://doi.org/10.1080/03719553.2016.1156244>
118. Zähringer, K., Martin, J. P., & Petit, J. P. (2001). Numerical simulation of bubble growth in expanding perlite. *Journal of Materials Science*, 36, 2691–2705. <https://doi.org/10.1023/A:1017960729550>
119. Angelopoulos, P. M., Gerogiorgis, D. I., & Paspaliaris, I. (2014). Mathematical modeling and process simulation of perlite grain expansion in a vertical electrical furnace. *Applied Mathematical Modelling*, 38(5–6), 1799–1822. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2013.09.019>
120. Angelopoulos, P. M., Gerogiorgis, D. I., & Paspaliaris, I. (2013). Model-based sensitivity analysis and experimental investigation of perlite grain expansion in a vertical electrical furnace. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(50), 17953–17975. <https://doi.org/10.1021/ie401144r>

121. Червяков, Ю. Н., Нациевский, С. Ю., & Алексеева, Л. В. (2011). Досвід використання спученого перліту в будівництві. *Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка: наук.-техн. зб.*, 36, 105–109. <https://repository.knuba.edu.ua/handle/987654321/9271>
122. Kogel, J. E. (2006). *Industrial minerals & rocks: Commodities, markets, and uses*. SME.
123. Heriyadi, R. A., Nata, A. A., Tanjung, & Fadhilah, J. (2023). *Physics Conference Series*, 2582, 012023.
124. Примушко, С. І., & Величко, В. Ф. (2021). *Мінеральні ресурси України: Щорічник*. ДНВП «Геоінформ України».
125. Богущкий, А., Яцишин, А., Дмитрук, Р., & Томенюк, О. (2018). *Геологія: Загальна та історична. Лабораторний практикум: Навч. посібник*. ЛНУ імені Івана Франка.
126. Андезит – опис, властивості, походження, фото. (н.д.). <https://ijak.waykun.com/articles/andezit-opis-vlastivosti-pohodzhennja-foto.html>
127. Badan Pusat Statistik. (2021).
128. Shukla, A., Gupta, N., & Gupta, A. (2020). Development of green concrete using waste marble dust. *Materials Today: Proceedings*, 26, 2590–2594. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.548>
129. Легеза, Ю. О., & Северин, В. Ю. (2021). Проблеми поводження з техногенними відходами. *Проблеми сучасних трансформацій. Серія: право, публічне управління та адміністрування*, (1), 46–52. <https://doi.org/10.54929/pmtl-issue1-2021-07>
130. Статистичний збірник. (2011). *Довкілля Івано-Франківщини у 2010 році*. Івано-Франківськ.
131. Челядин, Л. І. (2000). Екологічні та хіміко-технологічні аспекти утилізації та модифікації техногенних матеріалів. *Питання хімії і хімічної технології*, (1), 250–252.

132. Iatsyshyn, A. (2018). The peculiarities of the thermal power engineering enterprise's ash dumps influence on the environment. *Problems of Emergency Situations*, (28), 57–68.

133. Kashkovsky, V., Yevdokymenko, V., Kamenskykh, D., Tkachenko, T., & Vakhrin, V. (2024). Ash and ash-slag waste as multifunctional raw material. *Science and Innovation*, 13(4), 46–55. <https://doi.org/10.15407/scine13.04.046>

134. Демченко, В., Сімячко, О., & Свідерський, В. (2017). Дослідження мінералогічного складу, структури та властивостей поверхні мікросфер золи України. *Технологічний аудит і резерви виробництва*, 6(1(38)), 28–34. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2017.118958>

135. Khlopytskyi, O. (2014). State, problems and prospects of ash-slag waste recycling of Ukrainian thermal power stations. *ScienceRise*, 4(2), 4.

136. Бурбан, Н. П., & Атаманюк, В. М. (2009). Екологічні аспекти використання золи виносу теплових електростанцій. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність: Збалансоване природокористування*, матеріали І-го Міжнародного конгресу (28–29 травня 2009 р.), Львів, 16–17.

137. Челядин, Л. І. (2013). Техногенні відходи та їх перетворення у будівельні матеріали. *Науковий вісник НЛТУ України*, 17. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnogenni-vidhodi-ta-yih-peretvorenniya-u-budivelni-materiali>

138. ДСТУ Б. В.2.7-205:2009. Будівельні матеріали. Золи-виносу теплових електростанцій для бетонів. Технічні умови.

139. Дворкін, Л. Й. (2022). Ефективні зольні цементи, бетони та розчини: монографія. 419 с.

140. Perkov, Y., & Perkova, T. (2017). Recycling of Prydniprovsk thermal power plant fly ash. *Mining of Mineral Deposits*, 11, 106. <https://doi.org/10.15407/mining11.01.106>

141. Yatsyshyn, A. V., Matveeva, I. V., Kovach, V. O., Artemchuk, V. O., & Kameneva, I. P. (2018). Features of the influence of ash dumps of enterprises

thermal energy for the environment. *Problems of Emergency Situations*, 2(28), 57–68.

142. Mironyuk, I., Tatarchuk, T., Vasylieva, H., Yaremyi, I. P., & Mykytvyn, I. (2019). Morphology, phase composition and radiological properties of fly ash obtained from the Burshtyn thermal power plant. *Physics and Chemistry of Solid State*, 19(2), 171–178. <https://doi.org/10.15330/pcss.19.2.171-178>

143. Wasekar, P. A., Kadam, P. G., & Mhaske, S. T. (2012). Effect of cenosphere concentration on the mechanical, thermal, rheological, and morphological properties of nylon 6. *Journal of Minerals, Materials, and Characterization Engineering*, 11, 807–812.

144. Rai, S., et al. (2012). Neutralization and utilization of red mud for its better waste management. *Archives of Environmental Science*, 6, 13–33.

145. Огляд галузі виробництва алюмінію та продукції з алюмінію / Сімонова Л. М. (2017). Вересень. URL: <https://bestappraiser.com.ua/oglyad-galuzi-virobnictva-alyuminiyu-ta-produkci%D1%97-z-alyuminiyu-2/>

146. Утворення відходів за класифікаційними угрупованнями державного класифікатора відходів у 2017 році. (2017). *Електронний ресурс*. URL: www.ukrstat.gov.ua

147. Токсичні відходи. Сучасний приклад. *Електронний ресурс*. URL: https://moodle.znu.edu.ua/pluginfile.php/87411/mod_resource/content/1/1.5.pdf

148. Jovičević-Klug, M., Souza Filho, I. R., Springer, H., Adam, C., & Raabe, D. (2024). Green steel from red mud through climate-neutral hydrogen plasma reduction. *Nature*, 625(7996), 703–709. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06901-z>

149. Liu, R.-X., & Poon, C.-S. (2016). Utilization of red mud derived from bauxite in self-compacting concrete. *Journal of Cleaner Production*, 112, 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.049>

150. Liu, X. M., Zhang, N., Yao, Y., et al. (2014b). Micro-structural characterization of the hydration products of bauxite-calcination method red mud-

coal gangue based cementitious materials. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 428–438.

151. Хром'як, І. Д. (2013). БорщинПЕРЕРОБЛЕННЯ ЧЕРВОНИХ ШЛАМІВ НА МИКОЛАЇВСЬКОМУ ГЛИНОЗЕМНОМУ ЗАВОДІ. *Науковий вісник НЛТУ України*, 23(11), 165–170.

152. Li, S., Pan, J., Zhu, D., Guo, Z., Shi, Y., Dong, T., Lu, S., & Tian, H. (2020). A new route for separation and recovery of Fe, Al and Ti from red mud. *Resources, Conservation and Recycling*, 105314. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105314>

153. Liu, B., Han, C., Xiao, S., Huang, Y., Su, S., Sun, H., & Han, G. (2024). Polymetallic red mud direct materialization strategy towards zero waste emission: Electromagnetic wave absorption conversion and sodium solidification. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 114794. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114794>

154. Мельник, Л. І. (2024). Полімерний композит з використанням природного цеоліту. *Science and education in the third millennium: Information Technology. Education. Law. Psychology. Social Sphere. Management. International collective monograph*. Institute of Public Administration & Affairs, Lublin, Polska. 275–296.

155. Yang, Y., Wang, X. W., & Wang, M. Y. (2015). Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid. *Hydrometallurgy*, 157, 239–245.

156. Qi, Y. (2021). The neutralization and recycling of red mud – A review. *Journal of Physics: Conference Series*. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1759/1/012004>

157. Kong, X., Cui, S., Chen, L., & Wang, X. (2021). Experimental study on the application of red mud to controlled low strength material made of excavated soil. *Journal of Physics: Conference Series*, 2045(1), 012027. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2045/1/012027>

158. Mukiza, E., Zhang, L. L., Liu, X., & Zhang, N. (2019). Utilization of red mud in road base and subgrade materials: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 141, 187–199. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.031>
159. Черняк, Л., Дорогань, Н., & Анікіна, М. (2019). Використання червоного шламу для виготовлення мінерального в'язучого матеріалу. *Будівельні матеріали та вироби*, 1–2(100), 32–35. <https://doi.org/10.48076/2413-9890.2019-100-04>
160. Liu, B., Han, C., Xiao, S., Huang, Y., Su, S., Sun, H., & Han, G. (2024). Polymetallic red mud direct materialization strategy towards zero waste emission: Electromagnetic wave absorption conversion and sodium solidification. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 114794. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114794>
161. Liu, Q., Xin, R. R., & Li, C. C. (2013). Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production. *Journal of Environmental Sciences*, 25, 823–829.
162. Somlai, J., Jobbag, V., Kovacs, J., et al. (2008). Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 541–545.
163. Gu, H., Wang, N., & Liu, S. (2012). Radiological restrictions of using red mud as building material additive. *Waste Management & Research*, 30, 961–965.
164. Senff, L., Modolo, R. C. E., Silva, A. S., et al. (2014). Influence of red mud addition on rheological behavior and hardened properties of mortars. *Construction and Building Materials*, 65, 84–91.
165. Pontikes, Y., & Angelopoulos, G. N. (2013). Bauxite residue in cement and cementitious applications: Current status and a possible way forward. *Resources, Conservation and Recycling*, 73, 53–63. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.01.005>
166. Marmol, I., Ballester, P., & Cerro, S. (2010). Use of granite sludge wastes for the production of coloured cement-based mortars. *Cement and Concrete Composites*, 32, 617–622.

167. Sai, P. S., Pradesh, A., Sukesh, C., & Pradesh, A. (2017). Strength properties of concrete by using red mud as a replacement of cement with hydrated lime. *International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET)*, 8(3), 38–49.
168. Ahmed, A. K., Khalifa, A., Bazhin, V., Kuskova, Y., Ahmed, A. A., & Ahmed, Y. M. Z. (2021). Study the recycling of red mud in iron ore sintering process. *Journal of Ecological Engineering*, 22(6), 191–201. <https://doi.org/10.12911/22998993/137966>
169. Bhoi, B., Rajput, P., & Mishra, C. R. (2012). Processing of red mud by low-temperature microwave hydrogen plasma for production of iron: An eco-friendly technology. *Processing of Red Mud by Low-Temperature Microwave Hydrogen Plasma for Production of Iron: An Eco-Friendly Technology*, 19, 79–684.
170. Agrawal, S., Rayapudi, V., & Dhawan, N. (2018). Microwave reduction of red mud for recovery of iron values. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3(4), 427–43. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0183-3>
171. Qu, Y., Li, H., & Tian, W. J. (2015). Leaching of valuable metals from red mud via batch and continuous processes by using fungi. *Minerals Engineering*, 81, 1–4.
172. Economou-Eliopoulos, M., Frei, R., & Megremi, I. (2016). Potential leaching of Cr (VI) from laterite mines and residues of metallurgical products (red mud and slag): An integrated approach. *Journal of Geochemical Exploration*, 162, 40–49.
173. Kounalakis, P., Aravossis, K., & Karayianni, C. (2016). Feasibility study for an innovative industrial red mud utilisation method. *Waste Management & Research*, 34, 171–175.
174. Ujaczki, É., Feigl, V., & Molnár, M. (2016). The potential application of red mud and soil mixture as additive to the surface layer of a landfill cover system. *Journal of Environmental Sciences*, 44, 189–196.
175. Sheng, Y., Sun, Q., Sun, R., Burke, I. T., & Mortimer, R. J. (2016). Use of bauxite residue (red mud) as a low-cost sorbent for sulfide removal in polluted

water remediation. *Water Science and Technology*, 74(2), 359–366.
<https://doi.org/10.2166/wst.2016.211>.

176. Гомеля, М. Д., Крикановська, Я. П., & Шаблій, Т. О. (2021). Оцінка ефективності використання червоного шламу при очищенні води від сульфатів. *Вісник НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського»*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження, (1), 55–62.
<https://doi.org/10.20535/2617-9741.1.2021.228141>.

177. Qi, X., Wang, H., Zhang, L., Xu, B., Shi, Q., & Li, F. (2020). Removal of Cr (III) from aqueous solution by using bauxite residue (red mud): Identification of active components and column tests. *Chemosphere*, 245, 125560.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125560>.

178. Bhatnagar, A., Vilar, V. J., Botelho, C. M., & Boaventura, R. A. (2011). A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environmental Technology*, 32(3–4), 231–249.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2011.560615>.

179. Сім'ячко, О. І. (2002). До проблеми експлуатаційних властивостей лакофарбових покриттів. У Н. В. Мережко (Ред.), *Сучасні проблеми товарознавства* (С. 64–67). Київ: Нац. торг.-екон. ун-т.

180. Ngo, T.-D. (2020). Introduction to composite materials. У *Composite and Nanocomposite Materials: From Knowledge to Industrial Applications* (С. 1–27). <https://doi.org/10.5772/intechopen.91285>.

181. Gautam, P. M., Shah Vraj, R., Jaydip, B., & Pinaz, P. (2023). Polymer-based nanomaterials: An introduction. In *Smart Polymer Nanocomposites* (pp. 27–59). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91611-0.00018-9>.

182. Буренников, Ю. А., Сивак, І. О., & Сухоруков, С. І. (2013). *Нові матеріали та композити: навчальний посібник*. Вінниця: ВНТУ.

183. Ferreira, M., Moreno, R. M. B., Gonçalves, P. S. de, & Capparelli, M. L. H. (2005). Technological properties of latex and natural rubber of *Hevea brasiliensis* clones. *Scientia Agricola*, 62(2), 122–126.

184. Clyne, T. W., & Hull, D. (2019). *An introduction to composite materials: Third edition*. Cambridge University Press.
185. El-Gamal, S. M., et al. (2017). Waterborne polymer dispersions as an environmentally friendly approach for surface coatings. *Journal of Polymer Research*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135013>.
186. Kim, S., & Kim, H. J. (2006). Curing behavior and viscoelastic properties of waterborne polyurethane dispersions. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.05.057>.
187. Koleske, J. V. (2011). *Paint and coating testing manual: 15th edition of the Gardner-Sward handbook*. ASTM International. ISBN-978-0-8031-7017-9.
188. Хорошилова, Т. І. (2013). *Високомолекулярні сполуки: підручник*. Мелітополь: вид-во Мелітопольського державного педагогічного університету імені Богдана Хмельницького.
189. Burak, E., James, M., & Michael, R. C. (2013). *The science and technology of rubber*. Elsevier.
190. Ikeda, Y., & Kohjiya, S. (2021). *Chemistry, manufacture and applications of natural rubber*. Elsevier.
191. Ohva, N., Tanaka, Y., Wittsuwannakul, R., & Kovama, T. (2000). Activity of rubber transferase and rubber particle size in Hevea latex. *Journal of Rubber Research*, 3(2), 214-221.
192. Chern, C. (2008). *Principles and applications of emulsion polymerization*. Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH.
193. Мельник, Л. І. (2023). *Технологія переробки еластомерів: навчальний посібник*. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.
194. Edwards, C. (2001). *Chap. 5 – Liquid rubber*. In Bhowmick, A. K., & Stephens, H. (Eds.), *Handbook of elastomers* (2nd ed., pp. 135). Marcel Dekker Inc. ISBN 0-8247-0383-9.
195. Chern, C. (2008). *Principles and applications of emulsion polymerization*. Wiley-VCH Verlag GmbH.

196. Brydson, J. A. (1988). *Rubbery materials and their compounds*. Springer Netherlands. ISBN 978-1-85166-215-9.
197. Jones, P. (1996). *The chemistry of acrylic resins*. In Oldring, P., & Lam, P. (Eds.), *Water-borne and solvent-based acrylics and their end user application* (p. 59). John Wiley & Sons.
198. Kopeliovich, D. (2012). *Polymer matrix composites (introduction)*. SubsTech, Israel.
199. Demirors, M. (2001). Styrene–butadiene copolymers. In *Encyclopedia of polymer science and technology* (pp. 229–247). <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst353>
200. Wang, L., et al. (2021). Effect of styrene content on mechanical and rheological behavior of styrene–butadiene rubber. *Materials Research Express*, 8(1), 015302. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abd2f4>
201. Styrene–butadiene latex. Retrieved from <https://www.mcpolymers.com/library/styrene-butadiene-latex>.
202. Караваєв, Т. А. (2015). *Водно-дисперсійні фарби: товарознавча оцінка*. Київ: Нац. торг.-екон. ун-т. ISBN 978-966-629-743-6.
203. Abubakar, A. M., Birvan, F., & Demirelli, K. (2019). Electrical properties, characterization, and preparation of composite materials containing a polymethacrylate with a naphthyl side group and nanographene fillers. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 34(1), 102–125. <https://doi.org/10.1177/0892705719882977>
204. Varlan, K., & Shevtsova, K. R. (2022). Copolymers of maleic anhydride and styrene and ion-exchange film materials based on them. *Journal of Chemistry and Technologies*, 30(4), 604–611.
205. Yi, X., Du, S., & Zhang, L. (2018). *Composite materials engineering: Fundamentals of composite materials* (1-е изд., 765 с.). Springer, Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-5696-3>
206. Khanna, A. S. (2008). *High-performance organic coatings*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.xxxx/xxxxx> (якщо є DOI, додай його)

207. Караваєв, Т., & Свірецький, В. (2013). Міцність плівок з водно-дисперсійних фарб, наповнених карбонатами і каоліном. *Товари і ринки*, 2, 139–148.
208. Куковський, Є. Г. (1973). *Превращения слоистых силикатов*. Київ: Наук. думка.
209. Ліпатов, Ю. С. (1980). *Межфазні явища в полімерах*. Київ: Наук. думка.
210. Argon, A. S. (2013). *The physics of deformation and fracture of polymers*. Cambridge University Press.
211. Ліпатов, Ю. С. (1986). *Фізико-хімія багатокомпонентних полімерних систем* (під ред. Ю. С. Ліпатова). Київ: Наук. думка.
212. Букетов, А. (2005). Адгезійна міцність покриттів з епоксикомпозитів, що оброблялись комплексом зовнішніх полів. *Вісник Тернопільського державного технічного університету*, 10(1), 60–68.
213. Стухляк, П. Д., Шкодзінський, О. К., Пісцьо, В. П., & Букетов, А. В. (2004). Визначення густини шару на межі поділу фаз “наповнювач–в’язуче” в епоксикомпозитах рівнянням Вольтерри першого роду. У *Праці I Міжнародної науково-технічної конференції (DSR-AM-1): Динаміка, міцність і надійність сільськогосподарських машин* (с. 555–563). Тернопіль: ТДТУ.
214. Khovanets, G., et al. (2018). Influence of inorganic filler on properties of polymeric composites of HEMA–TEOS system. *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry*, 59(2), 377. <https://doi.org/10.30970/vch.5902.377>
215. Віленський, В. О. (2024). *Полімери: синтез, модифікація, дослідження* (навчальний посібник). Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка. ISBN 978-966-485-296-5.
216. Peng, W., et al. (2023). Engineering of core@double-shell Si@SiO₂@PS particles towards improved dielectric performances: Filler domain-type polarization mechanism in PVDF composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 107548. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107548>

217. Asim, M., et al. (2018). Effect of fiber loadings and treatment on dynamic mechanical, thermal and flammability properties of pineapple leaf fiber and kenaf phenolic composites. *Journal of Renewable Materials*, 6(4), 383–393. <https://doi.org/10.7569/jrm.2017.634162>

218. Venkateshwaran, N., & Elayaperumal, A. (2010). Banana fiber reinforced polymer composites: A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(15), 2387–2396. <https://doi.org/10.1177/0731684409360578>

219. Abdul Khalil, H. P. S., Jawaid, M., & Abu Bakar, A. (2011). Woven hybrid composites: Water absorption and thickness swelling behaviour. *BioResources*, 6(2), 1043–1052.

220. Cheng, Q., Jiang, H., & Li, Y. (2020). Effect of fiber content and orientation on the scratch behavior of short glass fiber reinforced PBT composites. *Tribology International*, 146, 106221. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106221>

221. Baek, Y. M. (2020). Thermal transfer, interfacial, and mechanical properties of carbon fiber/polycarbonate-CNT composites using infrared thermography. *Polymer Testing*, 81, 106247. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106247>

222. Zindani, D., & Kumar, K. (2019). An insight into additive manufacturing of fiber reinforced polymer composite. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 2(4), 267–278. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2019.08.004>

223. Melnyk, L. I., Chernyak, V. A., Svidersky, O. Yu., & Belousov, A. V. (2020). Structure and properties of polymer composite based on natural zeolite. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 8, 12–18. <https://doi.org/10.17721/fujcV8I1P12-18>

224. Мельник, Л.І., & Черняк, Л. (2022). Особливості вулканічних порід як матеріалів для полімерних композитів. *Вісник Хмельницького національного університету*, 1(305), 14–19. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2022-305-1-14-19>

225. Козловець, О.В., Білоусов, О.Ю., & Черняк, Л.П. (2020). Аналіз складу магматичних порід як компонентів композитів. *VIII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: тези доп.* (с. 69). НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського».

226. Мельник, Л.І., Білоусов, О.Ю., Свідецький, В., & Черняк, Л. (2019). Питання зменшення енергоємності виготовлення пористих композитних матеріалів. *Будівельні матеріали та вироби*, 1(2), 42–50. <https://doi.org/10.48076/2413-9890.2021-102-09>

227. Черняк, Л.П., Мельник, Л.І., & Козловець, О.В. (2020). Композиційний матеріал на основі андезиту Закарпаття. *Кераміка: наука і життя*, 3(48), 13–17. <https://doi.org/10.26909/csl.3.2020.2>

228. Мельник, Л.І., Черняк, Л.П., Пахомова, В.М., & Шнирх, О.М. (2023). Керамічний композит на основі вулканічних порід. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, 34(73), 52–57. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.2.2/10>

229. Melnyk, L. I., Cherniak, L. P., & Yevpak, V. V. (2024). Composites based on fly ash with different polymer matrixes. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, 35(74), 106–112. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.1.2/18>

230. Мельник, Л.І. (2023). Композит на основі систем силоксан – червоний шлам. *Modern science: Challenges of today. Collective monograph*, Bratislava, Slovakia, 6–38. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/67229>

231. Melnyk, L. I., Chernyak, L. P., Svidersky, V. A., & Dorogan, N. A. (2018). Aspects of making of a composite material when using red mud. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2(6-92), 23–28. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.125702>

232. Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials* (2nd ed.). John Wiley and Sons.

233. Hermann, O. H. (2018). X-ray powder diffraction: Why not use CuK β radiation? *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation*, 8(3), 37–47. <https://doi.org/10.4236/jasmi.2018.83004>
234. ДСТУ Б. А.1.1-8-94. (1994). Метод рентгеноструктурного аналізу матеріалів. *Апаратурне оформлення. Терміни та визначення. Введ. 01.10.1994.* Київ: Держкоммістобудування України.
235. Blake, R. L. (2017). Pycnometry methods for solid density determination. У книзі: *Materials Characterization Techniques, Elsevier, розділ 8.*
236. ДСТУ ISO 2811-1:2015. (2015). Фарби та лаки. Визначення густини. Частина 1. Пікнометричний метод.
237. Gianuzzi, L. A. (2018). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis* (4th ed.). Springer. <https://doi.org/10.1017/S1431927618015271>
238. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.* Springer.
239. Stuart, B. H. (2004). *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications.* John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/0470011149>
240. Smith, B. (2018). *Infrared spectral interpretation.* CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203750841>
241. Brown, M. E. (2001). *Introduction to thermal analysis: Techniques and applications* (2nd ed.). Kluwer Academic Publishers.
242. Дворкін, Л.Й., & Скрипник, І.Г. (2006). *Фізико-хімічні і фізичні методи досліджень будівельних матеріалів: Навчальний посібник.* Рівне: НУВГП.
243. Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
244. Gregg, S. J., Sing, K. S. W., & Salzberg, H. W. (1967). Adsorption surface area and porosity. *Journal of The Electrochemical Society*, 114(11), 279. <https://doi.org/10.1149/1.2426447>

245. ISO. (2010). *ISO 9277:2010: Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption–BET method*. International Organization for Standardization.
246. Derjaguin, B. V., Churaev, N. V., & Müller, V. M. (1987). *Surface forces*. Consultants Bureau. <https://doi.org/10.1002/bbpc.198800264>
247. Myronyuk, O., Baklan, D., & Nudchenko, L. (2020). Evaluation of the surface energy of dispersed aluminium oxide using Owens-Wendt theory. *Technology Audit and Production Reserves*, 2(1(52)), 25–27. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2020.200756>
248. Осадчий, О. В., Усенко, О. Л., Пилипенко, М. В., & Попов, А. І. (2020). Визначення гранулометричного складу твердого матеріалу після здрибнювання його за кавітаційно-імпульсною технологією. *Технічна механіка*, 2(2), 123–136. <https://doi.org/10.15407/itm2020.02.123>
249. ДСТУ ISO-3310-1:2003. (2003). *Сита для лабораторного аналізу. Технічні вимоги та випробування. Частина 1. Сита металеві з плетеної сітки*.
250. Labajos-Broncano, L., González-Martín, M., Bruque, J., & González García, C. (2001). Comparison of the use of Washburn's equation in the distance-time and weight-time imbibition techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, 233(2), 356–360. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7283>
251. Myronyuk, O., Baklan, D., & Nudchenko, L. (2020). Evaluation of the surface energy of dispersed aluminium oxide using Owens-Wendt theory. *Technology Audit and Production Reserves*, 2(1(52)), 25–27.
252. Haynes, R. (1984). *Optical microscopy of materials*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6085-9>
253. Keeler, J. (2010). *Understanding NMR spectroscopy* (2nd ed.). John Wiley & Sons.
254. Claridge, T. D. W. (2009). *High-resolution NMR techniques in organic chemistry* (2nd ed.). Elsevier. <http://site.ebrary.com/id/10259251>
255. Юрченко, О. М., Кормуш, Ж. О., Савчук, Т. І., & Корольчук, С. І. (2021). *Методичні рекомендації до вивчення теми «Спектроскопія ЯМР» з*

дисципліни «Фізичні методи дослідження речовини» для студентів спеціальностей 102 «Хімія», 014 «Середня освіта (Хімія)». Луцьк: ФОП Іванюк В. П.

256. Воловенко, Ю. М., & Туров, О. В. (2007). *Ядерний магнітний резонанс*. Перун.

257. Олійник, М. М., Горицюк, М. В., & Швед, О. М. (2015). *Фізичні методи дослідження в хімії: навчальний посібник для самостійної роботи (для студентів спеціальності «Хімія» хімічного факультету)*. ДонНУ.

258. ДСТУ Б В.2.7-170:2008. (2008). *Методи визначення середньої густини, вологості, водопоглинання, пористості і водонепроникності*.

259. Baehr, H. D., & Stephan, K. (2006). *Heat and mass transfer*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/3-540-29527-5>

260. Vozchenko, L. L., Matzui, L. Y., Zhuravkov, A. V., & Samchuk, A. P. (2006). Electrical resistivity of compacted TEG and TEG-Fe under compression. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(5-6), 1168-1172. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.042>

261. ДСТУ Б.В.2.7-212:2009. (2009). *Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення стирпності*.

262. Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997). *Physical chemistry of surfaces* (6th ed.). Wiley, New York. <https://doi.org/10.1126/science.160.3824.179>

263. Yuan, Y., & Lee, T. R. (2013). Contact angle and wetting properties. In G. Bracco & B. Holst (Eds.), *Surface science techniques* (Vol. 51). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1_1

264. ASTM D2794-93. (2019). *Standard test method for resistance of organic coatings to the effects of rapid deformation (impact)*. ASTM International.

265. Björck, Å. (1996). *Numerical methods for least squares problems*. SIAM (Society for Industrial and Applied Mathematics). ISBN 978-0898713602.

266. Ткач, Є. І., & Сторожук, В. П. (2009). *Загальна теорія статистики* (3-тє вид.). Центр учбової літератури. ISBN 978-966-364-892-7.

267. Доній, О. М., Христенко, В. В., & Яворський, Ю. В. (2024). *Комп'ютерне моделювання структури металевих матеріалів: Методичні вказівки до виконання комп'ютерного практикуму*. КПІ ім. Ігоря Сікорського.
268. Bommegowda, K. B., Renukappa, N. M., & Rajan, J. S. (2021). Role of fillers in controlling the properties of polymer composites: A review. In P. M. Pawar, R. Balasubramaniam, B. P. Ronge, S. B. Salunkhe, A. S. Vibhute, & B. Melinamath (Eds.), *Techno-Societal* (pp. 2020). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-69925-3_62
269. Yu, F., Yin, J., Chen, M., Liu, X., & Li, G. (2011). Dielectric properties of PL/BaTiO₃ with disparate inorganic content. *Proceedings of 2011 6th International Forum on Strategic Technology, Harbin, China*, 1, 226–229. <https://doi.org/10.1109/IFOST.2011.6021009>
270. Kadam, P., Pawar, B., & Mhaske, S. (2013). Studies in effect of low concentration of cenosphere on mechanical, thermal, electrical, crystallinity, color with red mud reinforced with triethylenetetramine. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, 1(1), 117–123. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2013.140217>
271. Kushnoore, S., Varma, G. A., Akhil, K., Jathin, Ch., & Reddy, M. M. (2018). Experimental investigation on mechanical behaviour of cenosphere reinforced epoxy composites. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, 9(4), 73–81.
272. Suresha, B., et al. (2006). Mechanical and tribological properties of glass–epoxy composites with and without graphite particulate filler. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(4), 2472–2480. <https://doi.org/10.1002/app.25413>
273. Брик, М. Т. (1991). *Полімеризація на твердій поверхні неорганічних речовин*. Наукова думка.
274. Claridge, T. D. W. (2009). *High-resolution NMR techniques in organic chemistry* (2nd ed.). Elsevier. <http://site.ebrary.com/id/10259251>
275. Караваєв, Т. А. (2015). *Водно-дисперсійні фарби: товарознавча оцінка*. Київ: Нац. торг.-екон. ун-т. ISBN 978-966-629-743-6

276. Дудчак, Т. В. (2015). Теоретичні передумови дослідження адгезійної міцності полімерних композиційних покриттів. *Проблеми трибології (Problems of Tribology)*, 3, 14–18.

277. Chobit, M. R., Vasylyuk, V. P., & Panchenko, Y. V. (2021). Mineral fillers modified by shoulders from deodorant columns of oil and fat products. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 4(1), 206–212. <https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.206>

278. Oliveira, A. G., Jandorno, J. C., da Rocha, E. B. F., de Sousa, A. M., & da Silva, A. L. (2019). Evaluation of expanded perlite behavior in PS/Perlite composites. *Applied Clay Science*, 181. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105223>

279. Raji, M., Nekhlaoui, S., El-Hassani, L. E. A., Essassi, E. M., Essabir, H., Rodrigue, D., Bouhfid, R., & el kacem Qaiss, A. (2019). Utilization of volcanic amorphous aluminosilicate rocks (Perlite) as alternative materials in lightweight composites. *Composite Part B: Engineering*, 165, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.098>

280. Мельник, Л.І., & Свідерський, В. А. (2024). Полімерний композиційний матеріал на основі перліту. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, 35(74), 281–287. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.4/42>

281. Lexa, J., Varga, P., Uhliř, P., Koděra, P., Biroň, A., & Rainoha, M. (2021). Perlite deposits of the Central Slovakia Volcanic Field (Western Carpathians). *Geology and Proceedings: Geologica Carpathica*, 72(3), 253–281. <https://doi.org/10.31577/GeolCarp.72.3.5>

282. Myronyuk, O., Baklan, D., & Nudchenko, L. (2020). Evaluation of the surface energy of dispersed aluminum oxide using Owens-Wendt theory. *Technology Audit and Production Reserves*, 2(1)(52), 25–27. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2020.200756>

283. Мельник, Л., & Черняк, Л. (2022). Аналіз вулканічних порід як наповнювачів для полімерних композитів. *Modern Engineering and Innovative Technologies*, 22(1), 42–46. <https://doi.org/10.30890/2567-5273.2022-22-01-008>

284. Мельник, Л. І., Черняк, Л. П., & Білоусова, А. О. (2022). Аналіз вулканічних порід Закарпаття. *Актуальні проблеми науки, освіти і технологій: теорія і практика: збірник тез доповідей міжнародної науково-практичної конференції* (Полтава, 8 лютого 2022), 2(2), 38–39.

285. Chernyak, L., Melnyk, L., Dorogan, N., Gluschenko, D., & Varschavets, P. (2021). Application of perlite and waste of paper production for manufacturing of cement clinker. *Zastita Materijala*, 62(3), 228–234.

286. Moskalenko, O. V., Tsygankov, S. A., Yanchenko, V. O., & Tsygankov, A. S. (2022). Special methods of analysis. *Mykolaiv NSU Publishing House: Googl: Nikila*.

287. Deepthi, M. V., Sharma, M., Sailaja, R. R. N., Anantha, P., Sampathkumaar, P., & Seetharamu, S. (2010). Mechanical and thermal characteristics of high-density polyethylene–fly ash cenospheres composites. *Materials & Design*, 31(4), 2051–2060. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.10.014>

288. Xiang, W., Hong, S., Xue, Y., & Ma, Y. (2023). Functional analysis of novel alkB genes encoding long-chain n-alkane hydroxylases in *Rhodococcus* sp. strain CH91. *Microorganisms*, 11(6), 1537. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11061537>

289. Liu, H., Sun, Q., Wang, B., Wang, P., & Zou, J. (2016). Morphology and composition of microspheres in fly ash from the Luohuang Power Plant, Chongqing, Southwestern China. *Minerals*, 6(2), 30. <https://doi.org/10.3390/min6020030>

290. Myronyuk, I. F., Mandzyuk, V. I., Sachko, V. M., & Gun'ko, V. M. (2016). Structural features of carbons produced using glucose, lactose, and saccharose. *Nanoscale Research Letters*, 11(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1723-z>

291. Khlopytskyi, O. O. (2014). Stan, problemy ta perspektyvy pererobky zoloshlakovykh vidkhodiv teploelektrostatntsii Ukrainy. *ScienceRise*, 4(2(4)), 23. <https://doi.org/10.15587/2313-8416.2014.28511>

292. Черняк, Л. П., Мельник, Л. І., Дороган, Н. О., & Голоцях, І. А. (2021). Комплексне використання техногенної сировини в технології цементу. *Кераміка: наука і життя*, (2), 19–24.

293. Pylypenko, O. (2024). *Surface phenomena and dispersed systems: Lecture notes*. NUUE: Kharkiv.

294. Wang, S., Jin, H., Deng, Y., & Xiao, Y. (2020). Comprehensive utilization status of red mud in China: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 125136. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125136>

295. Мельник, Л. І., Черняк, Л., Свідерський, В., & Оверченко, Ж. (2019). Комплексне застосування мінеральної сировини та полімерів для виготовлення композитів. *Scientific Letters of Academic Society of Michal Baludansky*, 7(2), 106–113.

296. Губіна, В. Г., & Калошніков, В. М. (2005). Червоний шлам Миколаївського глиноземного заводу – цінна техногенна сировина. *Геолого-мінералогічний вісник*, (2), 122–126.

297. Melnyk, L., & Sviderskyu, V. (2024). Development of multifunctional polymer composites with high red mud content. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6(12(132)), 34–43.

298. Мельник, Л. І., Оверченко, Ж. В., & Чашка-Ратушний, В. П. (2019). Використання червоного шламу в якості наповнювача композиційних полімерних матеріалів. *Наукові відкриття та фундаментальні наукові дослідження студентів*, (Т. 5, С. 83).

299. Palmer, S. J., Reddy, B. J., & Frost, R. L. (2009). Characterisation of red mud by UV–vis–NIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(5), 1814–1818. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.06.038>

300. Мельник, Л. І., & Білоусова, А. (2022). Червоний шлам та можливості використання його в якості наповнювача для композиційного матеріалу. *Modern Directions of Scientific Research Development: Proceedings of*

the 13th International Scientific and Practical Conference. BoScience: Chicago, USA, 262–264.

301. Мельник, Л. І., Салата, Т., & Коренко, Д. (2023). Полімеркомпозиційне покриття із застосуванням червоного шламу. *Композиційні матеріали: монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.)*. Торунь: Liha-Pres, 24–30. <https://doi.org/10.36059/978-966-397-305-0-1>

302. Мельник, Л. І., Шнирюк, О. М., & Янчук, Ю. С. (2024). Полімерні композити з червоним шламом: структура та властивості. *Вісник Херсонського національного технічного університету. Серія: Інженерні науки*, 91(4), 91–98.

303. Wang, Q., Wang, D., & Chen, H. (2017). The role of fly ash microsphere in the microstructure and macroscopic properties of high-strength concrete. *Cement and Concrete Composites*, 83, 125–137. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.021>

304. Мельник, Л. І., & Рогізний, Є. (2023). Аналіз властивостей поверхні наповнювачів полімерних композитів. *Композиційні матеріали: монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.)*. Львів: Liha-Pres, 24–30. <https://doi.org/10.36059/978-966-397-305-0-1>

305. Мельник, Л. І., & Черняк, Л. П. (2022). Особливості наповнювачів для виготовлення полімерних композитів. *Світ наукових досліджень. Випуск 11: матеріали Міжнародної мультидисциплінарної наукової інтернет-конференції (Тернопіль, Україна – Переворськ, Польща, 22–23 липня 2022 р.)*, 81–87.

306. Nesrstová, V., Wilms, I., Palarea-Albaladejo, J., Filzmoser, P., Martín-Fernández, J. A., Friedecký, D., & Hron, K. (2023). Principal balances of compositional data for regression and classification using partial least squares. *Journal of Chemometrics*, 37(12). <https://doi.org/10.1002/cem.3518>

307. Girje, A., Goel, V., Gupta, G., Fuloria, D., Pati, P. R., Sharma, A., & Mishra, V. K. (2021). Industrial waste filled polymer composites – A review. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.617>
308. Fischer, E., Cuccato, D., Storti, G., & Morbidelli, M. (2018). Effect of the charge interactions on the composition behavior of acrylamide/acrylic acid copolymerization in aqueous medium. *European Polymer Journal*, 98, 302–312. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.11.022>
309. Haynes, R. (1984). *Optical microscopy of materials*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6085-9>
310. Fisher, E. J., Cuccato, D., Storti, G., & Morbidelli, M. (2017). Effect of the charge interactions on the composition behavior of acrylamide/acrylic copolymerization in aqueous medium. *European Polymer Journal*, 98, 302–312. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.11.022>
311. Guo, T., Song, J., & Jin, Y. (2019). Thermally stable and green cellulose-based composites strengthened by styrene-co-acrylate latex for lithium-ion battery separators. *Carbohydrate Polymers*, 206, 801–810.
312. Melnyk, L., Chernyak, L., Sviderskyi, V., Vovchenko, L., & Yevpak, V. (2024). Comparative study of various volcanic materials as fillers in polymer composites. *Zastita Materijala*, 65(3). <https://doi.org/10.62638/ZasMat1171>
313. Melnyk, L. I., Shmyruk, O. M., & Oshega, A. S. (2024). Composite based on volcanic fillers with different polymer matrices. *Visnyk Khersonskoho Natsionalnoho Tekhnichnoho Universytetu*, (88), 77–83. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2024.1.10>
314. Melnyk, L. I., & Yevpak, V. V. (2021). Composite based on a system of copolymer-zeolite. *Modern Engineering and Innovative Technologies*, 18(1), 74–78. <https://www.doi.org/10.30890/2567-5273.2021-18-01-051>
315. Melnyk, L. I., & Bilyusov, O. Yu. Composite material based on andesite with various polymer modifications. *Abstracts of X International Scientific and Practical Conference: Topical Issues of the Development of Modern Science* (pp. 536–543). Sofia, Bulgaria.

316. Ivanenko, I. M., Donchova, T. A., & Felenko, Yu. M. (2018). *Adsorption, adsorbents and catalysts based on them*. KPI im. Ihoria Sikorskoho.
317. Sapronov, O. O., Hnatiak, V. D., & Klevtsov, K. M. (2013). Influence of the content and nature of finely dispersed filler on the mechanical properties and structure of polymer protective coatings. *Scientific Bulletin of the Kherson State Maritime Academy*, 2(9), 229–237.
318. Melnyk, L. I., Shmyruk, O. M., & Kolobovnikova, Ye. A. (2024). Polymer composites with the use of andesite slags: Structural and mechanical aspects. *Bulletin of the Kherson National Technical University, Series: Engineering Sciences*, 90(3), 95–102. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2024.3.12>
319. Melnyk, L. I., Sviderskyi, V. A., & Kolobovnikova, Ye. A. (2024). Granulometric composition and concentration of andesite as factors influencing the properties of polymer composites. *Scientific Notes of THU Named After V. I. Vernadskyi, Series: Technical Sciences*, 35(74)(6), 281–287. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.6.1/33>
320. Melnyk, L. I., Cherniak, L. P., & Bilyusova, A. O. (2020). Wear-resistant composite based on andesite-copolymer systems. *Colloquium Journal*, (9)(61), 42–45.
321. Melnyk, L. I. (2024). Polymer composite material based on perlite. *Modern Engineering and Innovative Technologies*, 34(1), 50–54. <https://doi.org/10.30890/2567-5273.2024-34-00-035>
322. Melnyk, L., & Lazarenko, V. (2024). Study of the porous structure of polymer composites with zeolite filler. *Collection of Scientific Papers with the Proceedings of the 2nd International Scientific and Practical Conference: "Global Directions in Scientific Research and Technological Development" (November 11-13, 2024, Valencia, Spain)*. *European Open Science Space*, 274–276.
323. Мельник, Л. (2024). Вплив фракційного складу та концентрації наповнювача на характеристики композиту. V Міжнародна науково-технічна конференція “Перспективні полімерні матеріали та технології”: збірник тез доповідей. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 59–61.

324. Blake, A. J., & Clegg, W. (2009). *Crystal Structure Analysis, Principles and Practice (2nd ed.)*. International Union Of Crystallography, Oxford University Press, 251–263.

325. Wang, J., Hu, L., Li, W., Ouyang, Y., & Bai, L. (2022). Development and Perspectives of Thermal Conductive Polymer Composites. *Nanomaterials*, 12(20), 3574. <https://doi.org/10.3390/nano12203574>

326. Melnyk, L. (2024). Influence of mineral filler on the thermal conductivity of polymer composites. *Technology Audit and Production Reserves*, 6(80), 6–11. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.317659>

327. Melnyk, L. I., & Osheba, A. S. (2024). Development and characteristics of andesite-filled polymer composite material for construction purposes. VII International scientific and practical conference: «Scientific Research: Theoretical Foundations and Practical Applications» (January 24-26, 2024), Vienna, Austria. *International Scientific Unity*, 536–536.

328. Шнирук, О. М., Мельник, Л. І., & Черняк, Л. П. (2024). Аспекти деформаційної стійкості композитів на основі вулканічних порід. *Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки*, 339(4), 215–221. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2024-339-4-34>

329. Мельник, Л., Свідерський, В., & Береговий, Т. (2024). Використання перліту та цеоліту як наповнювачів акрилових композитів. Композиційні матеріали: монографія за матеріалами XIII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2024, Київ), 103–107.

330. Melnyk, L. I., & Yevpak, V. V. (2024). Water dispersions of polymers as the basis of modern composites. *The 5th International Scientific and Practical Conference: Science, Innovations and Education: Problems and Prospects*, December 8-10, 2021, CPN Publishing Group, Tokyo, Japan, 350.

331. Мельник, Л. (2024). Формування композиту при варіюванні дисперсності наповнювача та виду зв'язуючого. *Технічні науки та технології*, 1(35), 198–203. [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-1\(35\)-198-203](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-1(35)-198-203)

332. Bigg, D. M. (1995). Thermal conductivity of heterogeneous polymer compositions. In *Thermal and Electrical Conductivity of Polymer Materials. Advances in Polymer Science* (Vol. 119). Springer.
<https://doi.org/10.1007/BFb0021279>
333. Zeng, J., et al. (2009). Numerical simulation of thermal conductivity of particle-filled epoxy composites. *Journal of Electronic Packaging*, 131(4).
<https://doi.org/10.1115/1.4000210>
334. Hofmeister, A. M. (2020). Thermal conductivity of andesite: A study based on glassy and crystalline phases. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 402, 106901. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2020.106901>
335. Krivchikov, A., Andersson, O., Korolyuk, O., & Krivchikov, O. (2022). Thermal conductivity of solid triphenyl phosphate. *Molecules*, 27(23), 8399.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238399>
336. Luciano, G., Stagnaro, P., & Vignolo, M. (2023). Advanced Polymer Composite Materials: Processing, Modeling, Properties and Applications. MDPI.
<https://doi.org/10.3390/books978-3-0365-7810-1>
337. Pal, R. (2008). On the Lewis–Nielsen model for the thermal/electrical conductivity of composites. *Composites Part A*, 39(5), 718-726.
338. Lee, J.-H., Lee, S.-H., Choi, C.-J., et al. (2010). A review of thermal conductivity data, mechanisms and models for nanofluids. *International Journal of Micro-Nano Scale Transport*, 1(4), 269-322.
339. Hamilton, R. L., & Crosser, O. K. (1962). Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1(3), 187-191.
340. Hatta, H., Taya, M., Kulacki, F. A., et al. (1992). Thermal diffusivities of composites with various types of filler. *Journal of Composite Materials*, 26(5), 612-625.
341. Agari, Y., Ueda, A., & Nagai, S. (1993). Thermal conductivity of a polymer composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 49(9), 1625-1634.

342. Nielsen, L. (1974). The thermal and electrical conductivity of two-phase systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 13(1), 17-20.
343. Pal, R. (2008). On the Lewis–Nielsen model for the thermal/electrical conductivity of composites. *Composites Part A*, 39(5), 718-726.
344. Nan, C. W., Birringer, R., & Clarke, D. R. (1997). Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance. *Journal of Applied Physics*, 10, 6692-6699.
345. Xiang, J., & Drzal, L. T. (2011). Investigation of exfoliated graphite nanoplatelets (xGnP) in improving thermal conductivity of paraffin wax-based phase change material. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 1811-1818.
346. Zhou, H., Zhang, S., & Yang, M. (2007). The effect of heat-transfer passages on the effective thermal conductivity of high filler loading composite materials. *Composites Science and Technology*, 67(6), 1035-1040. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.06.001>
347. Hashin, Z., & Shtrikman, S. (1962). A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. *Journal of Applied Physics*, 33(10), 3125-3131. <https://doi.org/10.1063/1.1728579>
348. Kushnoore, S., Vama, G. A., Akhil, K., Jathin, C., & Reddy, M. M. (2018). Experimental investigation on mechanical behaviour of cenosphere reinforced epoxy composites. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, 9, 73–81.
349. Maxwell Garnett, J. C. (1904). Colours in metal glasses and in metallic films. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A*, 203, 385–420. <https://doi.org/10.1098/rsta.1904.0024>
350. Griesinger, A., Lahaye, M., & Beck, U. (2012). Influence of closed and open porosity on the thermal conductivity of ceramic foams. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(12), 3303–3309. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.010>
351. Kucukdogan, E., Altuntas, Y., & Kara, A. (2018). Investigation of the thermal conductivity of porous alumina–zirconia ceramic composites. *Ceramics*

International, 44(14), 16610–16616.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.199>

352. Zhou, G.-t., Wang, Y.-l., Qi, T.-g., Zhou, Q.-s., Liu, G.-h., Peng, Z.-h., & Li, X.-b. (2023). Toward sustainable green alumina production: A critical review on process discharge reduction from gibbsitic bauxite and large-scale applications of red mud. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 109433. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109433>

353. Power, G., Grafe, M., & Klauber, C. (2011). Bauxite residue issues: I. Current management, disposal, and storage practices. *Hydrometallurgy*, 108(1–2), 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.006>

354. Weidenfeller, B., Höfer, M., & Schilling, F. R. (2004). Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle-filled polypropylene. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(4), 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.11.005>

355. Мікосянчик, О. та ін. Аналіз моделей та методів оцінки міцнісних характеристик полімерних композиційних матеріалів. (2023). *Problems of Friction and Wear*, 3(100), 15–29. [https://doi.org/10.18372/0370-2197.3\(100\).17891](https://doi.org/10.18372/0370-2197.3(100).17891)

356. Halpin, J. C., & Kardos, J. L. (1976). The Halpin-Tsai equations: A review. *Polymer Engineering and Science*, 16(5), 344–352.

357. Mori, T., & Tanaka, K. (1973). Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica*, 21(5), 571–574.

358. Mallick, P. K. (1993). *Fiber-reinforced composites: Materials, manufacturing, and design*. Marcel Dekker.

359. Smith, B. C. (2018). *Infrared spectral interpretation: A systematic approach*. CRC Press.

360. Bumbac, M., Nicolescu, C., & Zaharescu, T. (2017). Thermal and radiation stability of alkyd-based coatings used as insulators in the electrical rotating machines. *Journal of Science and Arts*, 1(38), 119–130.

361. Melnyk, L. (2024). Enhanced impact strength of glyptal resin composites with red mud: A comparative study of incorporation methods. *Technologies and Engineering*, 25(6), 61–68. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.6.6>

362. Євпак, В. В., & Мельник, Л. І. (2022). Види та особливості латексних фарб. Розвиток наукової думки в сучасному суспільстві: нові ідеї та перспективи. Матеріали науково-практичної конференції (м. Івано-Франківськ, 23-24 грудня 2022 р.), 64, 69–72. Одеса: Видавництво «Молодий вчений».

363. Chen, J., Bai, B., & Du, Q. (2024). Durability evaluation of a high-performance red mud-based composite material. *Materials Today Communications*, 39, Article 108684. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108684>

364. Prasad, R., Rani, A., Chauhan, S. S., Gupta, M., & Sharma, A. (2022). Utilization of hazardous red mud in silicone Rubber/MWCNT nanocomposites for high-performance electromagnetic interference shielding. *Journal of Cleaner Production*, 337, Article 134290. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134290>

365. Nayak, S., & Satapathy, A. (2020). A study on erosion wear behavior of benzoyl chloride modified vetiver grass (*Chrysopogon zizanioides*) and red mud as reinforcement in polymer-based composites. *Journal of Natural Fibers*, 19(9), 3253–3264. <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1841066>

366. Vigneshwaran, S., Uthayakumar, M., & Arumugaprabu, V. (2020). Potential use of industrial waste red mud in developing hybrid composites: A waste management approach. *Journal of Cleaner Production*, 276, Article 124278. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124278>

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії:

1. Розділ у монографії. **Мельник Л.І.** Композит на основі систем сополімер – червоний шлам. *Modern science: challenges of today: Collective monograph.* Bratislava, Slovakia, 2023, С. 6-38. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/67229>. Особистий внесок здобувача полягає у написанні 1 розділу.

2. Розділ у монографії. **Мельник Л.І.** Полімерний композит з використанням природного цеоліту. *Science and education in the third millennium: Information Technology, Education, Law, Psychology, Social Sphere, Management.* International collective monograph. Institute of Public Administration Affairs. Lublin, Polska, 2024. С. 275-296. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/67227>. Особистий внесок здобувача полягає у написанні 1 розділу.

Статті у виданнях які індексуються БД SCOPUS та WoS

3. **Melnyk L.I.,** Chernyak L.P., Svidersky V.A., Dorogan N.A. Aspects of making of a composite material when using red mud. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2018. Vol. 2. № 6 (92). P. 23-28. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.125702>. (Scopus Q4, Кат. А). формулювання проблеми та мети роботи, проведення експериментальних досліджень та аналіз результатів, формулювання висновків.

4. Chernyak L., Dorogan N., **Melnyk L.,** Svidersky V., Nudchenko L. White mineral binder based CaO-SiO₂-Al₂O₃ system with varieties of silica component. *Journal of Chemistry Technology and Metallurgy.* 2019. Vol. 54. Is.6. P. 1171-1176. (Scopus Q3). Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, проведення експериментальних досліджень та аналіз результатів, формулювання висновків

5. **Melnyk, L.**, Myronyuk, O., Ratushniy, V., Baklan, D. The feasibility of using Red Mud in coatings based on glyptal resins. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 8. № 1. P. 88-94. <https://doi.org/10.17721/fujcv8i1p88-94>. (**WoS Q4**). *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*

6. Chernyak L., **Melnyk L.**, Dorogan N., Gluschenko D., Varschavets P. Application of perlite and waste of paper production for manufacturing of cement clinker. *Zastita materijala*. 2021. Vol. 62. № 3. P. 228-234. <https://doi.org/10.5937/zasmat2103228c>. (**Scopus Q4**). *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*

7. **Melnyk L.**, Chernyak L., Svidersky V., Vovchenko L., Yevpak V. Comparative study of various volcanic materials as fillers in polymer composites. *Zastita materijala*, 2024. Vol. 65. № 3. <https://doi.org/10.62638/ZasMat1171>. (**Scopus Q4**). *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*

8. **Melnyk L.**, Svidersky V. Development of multifunctional polymer composites with high red mud content. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2024. Vol. 6. № 12 (132). P. 34-43. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.317952>. (**Scopus Q3, Кат. А**). *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*

9. **Melnyk L.**, Donii O., Svidersky V., Kharchenko N., Hovorun T., Milotskyi R.. Thermal Insulation Properties of Red Mud as Functional Filler for Polymer Composites. *Journal of Nano-and Electronic Physics*. 2025. Vol. 17. № 1. P. 01027-1 - 01027-6, No 1. [https://doi.org/10.21272/jnep.17\(1\).01027](https://doi.org/10.21272/jnep.17(1).01027). (**Scopus Q4, Кат. А**). *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*

Статті у наукових періодичних виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України категорії «Б»

10. **Мельник Л.І., Черняк Л., Свідерський В.** Особливості вулканічних порід як матеріалів для полімерних композитів. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2022. №1(305). С. 14-19. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2022-305-1-14-19>. (Фахове, кат. Б)

Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.

11. **Мельник Л.І., Черняк Л.П., Пахомова В.М., Шнирук О.М.** Керамічний композит на основі вулканічних порід. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2023. Т. 34(73). № 2. С. 52-57. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.2.2/10>.

(Фахове, кат. Б) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

12. **Melnyk L.I., Cherniak L.P., Yevpak V.V.** Composites based on fly ash with different polymer matrixes. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2024. Том 35(74). № 1. С. 106-112. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.1.2/18>. (Фахове, кат. Б).

Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.

13. **Мельник Л.** Формування композиту при варіюванні дисперсності наповнювача та виду зв'язуючого. *Технічні науки та технології*. 2024. № 1(35). С. 198-203. [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-1\(35\)-198-203](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-1(35)-198-203) (Фахове, кат. Б).

14. **Мельник, Л.І., Шнирук, О.М., Ошега, А.С.** Композити на основі вулканічних наповнювачів з різновидами полімерної матриці. *Вісник Херсонського національного технічного університету*. 2024. № 1(88). С. 77-83. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2024.1.10>. (Фахове, кат. Б) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

15. Шнирук, О.М., Мельник, Л.І., Черняк Л.П. Аспекти деформаційної стійкості композитів на основі вулканічних порід. *Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки*. 2024. Том 339, № 4. С. 215-221. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2024-339-4-34>. (Фахове, кат. Б) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

16. Мельник Л.І. Свідерський В.А. Полімерний композиційний матеріал на основі перліту. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2024. Том 35 (74). № 4. С. 281-287. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.4/42>. (Фахове, кат. Б) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

17. Мельник Л.І., Шнирук О.М., Колобовнікова Є.А. Полімерні композити з використанням відсівів андезиту: структурні та механічні аспекти. *Вісник Херсонського національного технічного університету. Серія: Інженерні науки*. 2024. Том 90, № 3. С. 95-102. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2024.3.12>. (Фахове, кат. Б) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

18. Мельник Л.І. Особливості механічних характеристик полімерних композитів з андезитом. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2024. Том 35 (74). № 5. С. 37-42 <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.5.2/07>. (Фахове, кат. Б).

19. Melnyk L. Influence of mineral filler on the thermal conductivity of polymer composites. *Technology audit and production reserves*. 2024. Vol. 6. № 80. P. 6-11. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.317659>. (Фахове, кат. Б).

20. Мельник Л.І., Свідерський В.А., Колобовнікова Є.А. Гранулометричний склад і концентрація андезиту як фактори впливу на властивості полімерних композитів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2024. Том 35 (74) № 6. С. 201-206. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.6.1/33> (Фахове, кат. Б) *Особистий*

внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.

21. **Melnyk L.** Enhanced impact strength of glyptal resin composites with red mud: A comparative study of incorporation methods. *Technologies and Engineering*. 2024. Vol. 25. № 6. P. 61-68. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.6.6>. (Фахове, кат. Б).

22. **Мельник Л.І., Шнирук О.М., Янчук Ю.С.** Полімерні композити з червоним шламом: структура та властивості. Вісник Херсонського національного технічного університету. Серія: Інженерні науки. 2024. Том 91, № 4. С. 91-98. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2024.4.11> (Фахове, кат. Б) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

23. **Мельник Л., Черняк Л., Свідерський В., Оверченко Ж.** Комплексне застосування мінеральної сировини та полімерів для виготовлення композитів. *Scientific letters of academic society of Michal Baludansky*. 2019. Vol. 7. №. 2, P. 106-113. (Фахове, кат. Б, Закордонне видання). *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

24. **Melnyk L.I., Yevpak V.V.** Composite based on a system of copolymer - zeolit. *Modern engineering and innovative technologies*. 2021. Issue 18(1). P. 74-78. (Фахове, кат. Б, Закордонне видання). *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

25. **Мельник Л., Черняк Л.** Аналіз вулканічних порід як наповнювачів для полімерних композитів. *Modern engineering and innovative technologies*. 2022. Issue 22 (1). P.42-46. (Фахове, кат. Б, Закордонне видання). *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

26. **Melnyk L.I.** Polymer composite material based on pearlite. *Modern engineering and innovative technologies*. 2024. Issue 34(1). P. 50-54. <https://doi.org/10.30890/2567-5273.2024-34-00-035>. (Фахове, кат. Б, Закордонне видання).

27. **Мельник Л.І.** Черняк Л.П., Білоусова А.О. Зносостійкий композит на основі системи андезит-сополімер. *Colloquium-journal*. 2020. № 9(61). Р. 42-45. (**Фахове, кат. Б, Закордонне видання**). *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, написання статті.*

Статті у виданнях, які не відносяться до фахових

28. **Melnyk L.I.,** Chernyak L.P., Sviderskyu V.A., Belousov O.Yu., Nehreyko A.V. Structure and properties of polymer composite based on natural zeolite / *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 8. № 1. Р. 12-18. <https://doi.org/10.17721/fujcV8I1P12-18>. (**WoS Q4**). *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, проведення експериментальних досліджень, написання статті.*

29. **Мельник Л.,** Белоусов О., Свідерський В., Черняк Л. Питання зменшення енергоємності виготовлення пористих композиційних матеріалів. *Будівельні матеріали та вироби*. 2021. Т. 102. № 1-2. С. 48-50. <https://doi.org/10.48076/2413-9890.2021-102-09>. (**Не фахове**) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

30. Черняк Л.П., **Мельник Л.І.,** Козловець О.В. Композиційний матеріал на основі андезиту Закарпаття. *Кераміка: наука і життя*. 2020. № 3 (48). С. 13-17. URL: <http://jnas.nbuiv.gov.ua/article/UJRN-0001216589> (**Не фахове**) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

31. Черняк Л.П., **Мельник Л.І.,** Дорогань Н.О., Голоюх І.А. Комплексне використання техногенної сировини в технології цементу. *Кераміка: наука і життя*. 2021. № 2. С. 19-24. <http://jnas.nbuiv.gov.ua/article/UJRN-0001255868>. (**Не фахове**) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*

Доповіді на конференціях

32. **Мельник Л.І.,** Оверченко Ж.В., Чашка-Ратушний В.П. Використання червоного шламу в якості наповнювача композиційних полімерних матеріалів. *Наукові відкриття та фундаментальні наукові дослідження: світовий досвід: зб. наук. праць «ЛОГОС» з матеріалами міжнар. наук.-практ. конф., м. Полтава, 20 травня, 2019 р. Полтава : ГО «Європейська наукова платформа», 2019. Т.5. С. 83*

33. **Мельник Л.І.,** Білоусов О.Ю. Композиційний матеріал на основі андезиту з різновидами полімерного звязуючого. *Abstracts of X International Scientific and Practical Conference «Topical issues of the development of modern science»* (Sofia, Bulgaria 4-6 June 2020). С. 536-543. https://sci-conf.com.ua/wp-content/uploads/2020/06/TOPICAL-ISSUES-OF-THE-DEVELOPMENT-OF-MODERN-SCIENCE_4-6.06.20.pdf

34. **Мельник Л.І.,** Євпак В.В. Водні дисперсії полімерів – основа сучасних композитів. *The 5 th International scientific and practical conference “Science, innovations and education: problems and prospects”* (December 8-10, 2021) CPN Publishing Group, Tokyo, Japan. 2021. P.350. ISBN 978-4-9783419-3-8.

35. **Мельник Л.І.,** Черняк Л.П., Білоусова А.О. Аналіз вулканічних порід Закарпаття. *Актуальні проблеми науки, освіти і технологій: теорія і практика: збірник тез доповідей міжнародної науково-практичної конференції (Полтава, 8 лютого 2022 р.): у 2 ч. Полтава: ЦФЕНД, 2022. Ч. 2. С. 38-39.*

36. Євпак В.В., **Мельник Л.І.** Види та особливості латексних фарб. *Розвиток наукової думки в сучасному суспільстві: нові ідеї та перспективи. Матеріали науково-практичної конференції (м. Івано – Франківськ, 23-24 грудня 2022 р.).* Одеса: Видавництво «Молодий вчений», 2022. №64. С. 69-72.

37. **Мельник Л.І.,** Білоусова А. Червоний шлам та можливості використання його в якості наповнювача для композиційного матеріалу. *Modern directions of scientific research development. Proceedings of the 13th*

International scientific and practical conference. BoScience Publisher. Chicago, USA. 2022. P. 262-264.

38. **Мельник Л.І., Черняк Л.П.** Особливості наповнювачів для виготовлення полімерних композитів. *«Світ наукових досліджень. Випуск 11»*: матеріали Міжнародної мультидисциплінарної наукової інтернет-конференції, (м. Тернопіль, Україна – м. Переворськ, Польща, 22-23 липня 2022 р.), С.81-87.

39. **Мельник Л., Салата Т., Коренко Д.** Полімеркомпозиційне покриття із застосуванням червоного шламу. *Композиційні матеріали* : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.). Львів – Торунь : Liha-Pres, 2023. С. 24-30.

40. **Мельник Л., Рогізний Є.** Аналіз властивостей поверхні наповнювачів полімерних композитів. *Композиційні матеріали* : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.). Львів – Торунь : Liha-Pres, 2023. С. 24-30.

41. **Melnyk L.I., Osheha A.S.** Development and characteristics of andesite-filled polymer composite material for construction purposesvii. *VII International scientific and practical conference «Scientific Research: Theoretical Foundations and Practical Applications»* (January 24-26, 2024) Vienna, Austria, International Scientific Unity. 2024. С. 536-536.

42. **Melnyk L., Lazarenko V.** Study of the porous structure of polymer composites with zeolite filler. *Collection of Scientific Papers with the Proceedings of the 2st International Scientific and Practical Conference «Global Directions in Scientific Research and Technological Development»* (November 11-13, 2024. Valencia, Spain). European Open Science Space, 2024, PP. 274-276.

43. **Мельник Л.** Вплив фракційного складу та концентрації наповнювача на характеристики композиту. *Міжнародна науково-технічна конференція “Перспективні полімерні матеріали та технології”*: збірник тез доповідей. [Електронне видання]. Львів, 24-26 вересня 2024 р. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2024. С. 59-61.

44. **Мельник Л., Свідерський В., Береговий Т.** Використання перліту та цеоліту як наповнювачів акрилових композитів. *Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції Композиційні матеріали*. <https://doi.org/10.20535/iwccmm2024302451>.

ДОДАТОК Б

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Голова методичної комісії ХТФ
 Декан ХТФ, д.т.н., проф.
 Ольга ЛІНЮЧЕВА
 « 04 » 02 2024 р.

АКТ

впровадження в навчальний процес результатів виконання ініціативної НДР
 № 0119U103717 «Синтез полімерних композитів з органічними і неорганічними
 компонентами» авторки Мельник Л.І.

Результати виконання ініціативної НДР № 0119U103717 «Синтез полімерних композитів з органічними і неорганічними компонентами» впроваджено в навчальний процес на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів для студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів» як складова частина (Теми 2.1-2.3) при викладанні нормативної дисципліни ПО 02 «Спеціальні розділи хімічної технології переробки полімерів».

Голови методичної комісії
 кафедри ХТКМ
 В.о. завідувача кафедри,
 Д.т.н., доц.



Олексій МИРОНЮК

Заст. голови методичної комісії
 кафедри ХТКМ
 Науковий керівник кафедри,
 Д.т.н., проф.



Валентин СВИДЕРСЬКИЙ

Член методичної комісії
 кафедри ХТКМ,
 доцент, к.т.н., доц.



Володимир ТОКАРЧУК

Член методичної комісії
 кафедри ХТКМ,
 секретар кафедри,
 ст. викл., к.т.н.



Наталія ДОРОГАНЬ

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Голова методичної комісії ХТФ
 Декан ХТФ, д.т.н., проф.
 Ольга ЛІНЮЧЕВА
 «18» _____ 2025 р.

АКТ

впровадження в навчальний процес результатів виконання ініціативної НДР
 № 123U104120 «Аналіз фізико-хімічних критеріїв вибору
 наповнювача для полімерних композитів» авторки Мельник Л.І.

Результати виконання ініціативної НДР № 123U104120 «Аналіз фізико-хімічних критеріїв вибору наповнювача для полімерних композитів» впроваджено в навчальний процес на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів для студентів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів» як складові частини (Тема 3.1, Тема 6.5) нормативної дисципліни ПО 20 «Основи технології композитів та переробки полімерів».

Голови методичної комісії
 кафедри ХТКМ
 Завідувач кафедри,
 Д.т.н., доц.



Олексій МИРОНЮК

Заст. голови методичної комісії
 кафедри ХТКМ
 Науковий керівник кафедри,
 Д.т.н., проф.



Валентин СВИДЕРСЬКИЙ

Член методичної комісії
 кафедри ХТКМ,
 доцент, к.т.н., доц.



Володимир ТОКАРЧУК

Член методичної комісії
 кафедри ХТКМ,
 секретар кафедри,
 ст. викл., к.т.н.



Наталія ДОРОГАНЬ

ДОДАТОК В

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ТОВ

«Компанія «ПОЛІГОН»»

О.В. Пойда

10 жовтня 2023 р.



АКТ ВИПУСКУ

дослідно-промислової партії композиційного матеріалу

Ми, що підписалися нижче: Головний хімік-технолог підприємства ТОВ «Компанія «ПОЛІГОН»» Іванченко Є.С., хімік-технолог Лобановський О.О., хімік-технолог Фирса С.Я. склали акт про те, що в період з «02» жовтня 2023 р. по «06» листопада 2023 р. на дослідній ділянці ТОВ «Компанія «ПОЛІГОН»» була виготовлена дослідно-промислова партія композиційного матеріалу за розробками к.т.н. Мельник Л.І. (КПІ ім. Ігоря Сікорського).

Технологічний процес виготовлення композиційного матеріалу, загальною масою 10 кг проведений з використанням кульового млина та гідравлічного пресу марки ДЕ2436.

При цьому, в якості полімерної матриці використано стирол-бутадієнову водну дисперсію марки Latex 2012 (Dow Chemical, Німеччина), та бінарний мінеральний наповнювач у вигляді відсівів видобутку андезиту в поєднанні з золою винесення ТЕС

В процесі виготовлення дослідно-промислової партії порушень технологічних режимів не виявлено. На основі проведених досліджень виготовленого композиційного матеріалу отримані наступні технологічні характеристики:

Назва показника	Норма	Метод випробування
Час змішування, хв	20	Визначення експериментальним методом
Насипна щільність вихідної суміші, кг/м³	900-1200	ДСТУ ISO 3923-1:2015
Вологість прес-порошку, %	0,5-2,0	ДСТУ EN ISO 12570:2019
Визрівання заготовок, год	48	Визначення експериментальним методом
Тиск пресування, МПа	5-7	Визначення за експериментальними даними
Час витримки під тиском, с	10-60	Визначення експериментальним методом
Термообробка заготовок, °C	80-90	Визначення експериментальним методом
Час термообробки заготовок, год	1	Визначення експериментальним методом
Коефіцієнт усадки після сушіння, %	≤ 1,5	Визначення за різницею розмірів до і після сушіння
Густина після пресування, кг/м³	1400-1900	ДСТУ EN 1015-6:2004

Одержаний композиційний матеріал по сукупності технологічних і фізико-механічних показників відповідає та перевищує відомі композити цього класу, має ознаки ринкової конкурентоспроможності.

Голова комісії - головний хімік-технолог
Члени комісії: хімік-технолог
хімік-технолог

Іванченко Є.С.

Лобановський О.О.

Фирса С.Я.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»



Директор ТОВ

«Компанія «ПОЛІГОН»»

О.В. Пойда

2023 р.

АКТ ВИПРОБОВУВАНЬ

дослідно-промислової партії композиційного матеріалу

На підприємстві ТОВ «Компанія «ПОЛІГОН»» в 2023 р. під керівництвом головного хіміка-технолога Іванченка Є.С. виконані прискорені дослідження композиційного матеріалу на основі стирол-бутадієнової водної дисперсії марки Latex 2012 (Dow Chemical, Німеччина) як матриці та бінарного мінерального наповнювача у вигляді відсівів видобутку андезиту в поєднанні з золою винесення ТЕС, на основні технологічні та експлуатаційні властивості.

На основі проведених досліджень встановлено, що завдяки використанню бінарного наповнювача та використанню водної дисперсії сополімеру як матриці забезпечується підвищення міцності матеріалу на 15-20 %, зниження його енергоємності (на 7-9 %), теплопровідності (на 14-18 %) та собівартості – на 9 %, за рахунок зменшення вмісту синтетичного полімерного зв'язуючого та використання супутніх продуктів гірничо-збагачувальних виробництв та відходів теплоенергетики, що знижує антропогенне навантаження на довкілля.

Одержані наступні характеристики розробленого композиційного матеріалу:

Назва показника	Норма	Метод випробування
Час змішування, хв	20	Визначення експериментальним методом
Насипна щільність вихідної суміші, кг/м ³	900-1200	ДСТУ ISO 3923-1:2015
Вологість прес-порошку, %	0,5-2,0	ДСТУ EN ISO 12570:2019
Визрівання заготовок, год	48	Визначення експериментальним методом
Тиск пресування, МПа	5-7	Визначення за експериментальними даними
Час витримки під тиском, с	10-60	Визначення експериментальним методом
Термообробка заготовок, °С	80-90	Визначення експериментальним методом
Час термообробки заготовок, год	1	Визначення експериментальним методом
Коефіцієнт усадки після сушіння, %	≤ 1,5	Визначення за різницею розмірів до і після сушіння
Щільність після пресування, кг/м ³	1400-1900	ДСТУ EN 1015-6:2004
Руйнівна напруга при стисненні, МПа	4-10	ДСТУ EN ISO 604:2019
Водопоглинання за 24 години, мас.%, не більше	4-6	ДСТУ Б В.2.7-42-97
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	0,4-0,8	ДСТУ 9191:2022
Стираність, г/см ²	0,04-0,09	ДСТУ Б.В.2.7-212:2009
Пористість загальна, %	16-40	ДСТУ Б В.2.7-170:2008
Строк ефективної експлуатації, умовних років, не менше ніж	25	ДСТУ 9065:2021

Одержаний композиційний матеріал по сукупності технологічних показників, не поступається матеріалам цього класу, що існують на ринку.

Голова комісії
Члени комісії

Головний хімік-технолог
хімік-технолог
хімік-технолог

Іванченко Є.С.
Лобановський О.О.
Фирса С.Я.



АКТ

про проведення дослідно-промислових випробувань полімерного композиційного матеріалу

Акт складено представниками ТОВ «АЙПІТІ ПРОДАКШН» (м. Київ) головним інженером Менделем О.О. та доцентом кафедри хімічної технології композиційних матеріалів, Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (м. Київ) Мельник Л.І. про те, що на ТОВ «АЙПІТІ ПРОДАКШН» в жовтні – грудні 2023 року було виготовлено партію полімерного композиційного матеріалу (20 кг) та проведено його прискорені дослідження.

Композиційний матеріал розроблений на основі водної дисперсії стирол-бутадієнового співполімеру марки Latex 2012 (виробник Dow Chemical, Німеччина) із використанням бінарної системи мінеральних наповнювачів – відсіву андезиту та золи виносу ТЕС.

Виготовлення та випробування виконано у відповідності до затвердженої технологічної інструкції та передбачали наступні етапи:

- підготовку композиційної суміші;
- формування зразків методом холодного пресування;
- термічну обробку;
- контроль фізико-механічних і теплофізичних характеристик.

За результатами дослідно-промислових випробувань встановлено, що використання бінарного наповнювача забезпечує покращення технологічних характеристик матеріалу, зокрема зниження усадки після формування до рівня $<1,5\%$, підвищення щільності композиції до $1400\text{--}1900\text{ кг/м}^3$; водопоглинання зменшується до $4\text{--}6\%$, що покращує вологостійкість матеріалу; коефіцієнт теплопровідності становить $0,4\text{--}0,8\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, що свідчить про ефективні теплоізоляційні властивості; модуль пружності при стисканні складає $296\text{--}412\text{ МПа}$.

Результати дослідно-промислових випробувань підтверджують відповідність матеріалу встановленим вимогам та придатність до подальшого використання для виготовлення виробів технічного та будівельного призначення.

Голова комісії

Члени комісії

Головний інженер

хімік-технолог

розробник

Головний механік

Мендель О.О.

Москаленко І.С.

Мельник Л.І.

Мельников А.С.

ДОДАТОК Г

ПОГОДЖЕНО

ТОВ «АЙПІТІ ПРОДАКШН»

/Олег МЕНДЕЛЬ/

18. 12. 2023 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Іскан-МіФ КТІ ім. Ігоря Сікорського

/Ольга ЛІНЮЧЕВА/

10.12. 2023 р.

ПРОЕКТ

ПОЛІМЕРНИЙ КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ «ПОЛІКОМ»

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

ТУ У 22.21.30-2720413128-001:2024

на дослідну партію

Введено вперше

Дата надання чинності 01.01.2024Чинні до без обмежень строку дії

РОЗРОБЛЕНО

/Любов МЕЛЬНИК/

11. 12. 2023 р.

ЗМІСТ

1 Сфера застосування	3
2 Нормативні посилання	3
3 Технічні вимоги	5
4 Вимоги безпеки та охорони довкілля, утилізація	8
5 Правила приймання	11
6 Методи контролювання	12
7 Транспортування	13
8 Гарантії виробника	14

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ці технічні умови (далі за текстом – ТУ) поширюються на дослідну партію полімерного композиційного матеріалу «Поліком» (далі за текстом – композит), призначеного для виготовлення виробів технічного та будівельного призначення, елементів теплоізоляційних, захисних та конструкційних систем, де потрібна комбінація високої міцності, термостійкості, зниженої теплопровідності та стійкості до дії вологи. Композит «Поліком» являє собою полімерний композиційний матеріал на основі водної дисперсії стирол-бутадієнового співполімеру марки Latex 2012 (Dow Chemical, Німеччина) як зв'язуючого компонента та бінарної системи мінеральних наповнювачів, що включає відсівви видобутку андезиту та золу виносу теплових електростанцій. Композит може використовуватися в будівництві, енергетиці, машинобудуванні, при виготовленні деталей для зовнішніх та внутрішніх конструкційних елементів, теплоізоляційних панелей, плит та облицювальних матеріалів.

Технічні умови визначають вимоги до якості, основні фізико-механічні, теплофізичні та експлуатаційні характеристики композиту, а також вимоги до його виготовлення, контролю та транспортування.

Ці ТУ не можуть бути повністю або частково відтворені, тиражовані та розповсюджені без дозволу підприємства – власника ТОВ «АЙПІТІ ПРОДАКШН» або його правонаступника.

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цьому стандарті є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ Б В.2.7-238:2010 Будівельні матеріали. Плити бетонні тротуарні. Технічні умови.

ДСТУ Б В.2.7-282:2011 Плитки керамічні. Технічні умови.

ДСТУ EN 14411:2019 Плитки керамічні. Визначення, класифікація, характеристики, оцінювання та перевіряння сталості робочих характеристик та маркування.

ДСТУ 2890-94 Тара і транспортування. Терміни та визначення.

ДСТУ Б А.3.2-14:2011 Система стандартів безпеки праці. Експлуатація водопровідних і каналізаційних споруд і мереж. Загальні вимоги безпеки.

ДСТУ ISO 3251:2015 Фарби, лаки та пластмаси. Визначення вмісту нелетких речовин.

ДСТУ EN 344-1:2003 Взуття безпечне, захисне та робоче виробничого призначення. Частина 1. Вимоги та методи випробування.

ДСТУ EN 344-2:2004 Взуття безпечне, захисне та робоче виробничого призначення. Частина 2. Додаткові вимоги та методи випробування.

ДСТУ 4260:2003 Тара і пакування спожиткові. Маркування. Загальні вимоги.

ДСТУ ISO 780-2001 Пакування. Графічне маркування щодо поводження з товарами.

ДСТУ EN 12786:2015 Безпечність машин. Вимоги до опису вібрації в стандартах щодо безпеки (EN 12786:2013, IDT).

ДСН 3.3.6.039-99. Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації.

ДСТУ EN 136:2003 Засоби індивідуального захисту органів дихання. Маски. Вимоги випробування та маркування фільтрувальні. Загальні технічні вимоги.

ДСТУ 2867-94. Шум. Методи оцінювання виробничого шумового навантаження. Загальні вимоги.

ДБН В.2.5-28-2018. Природне і штучне освітлення.

ДСН 3.3.6.042-99. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.

ДСТУ Б А. 3.2-12:2009 Система стандартів безпеки праці. Системи вентиляції. Загальні вимоги.

ДСТУ Б А. 3.2-14:2011 Система стандартів безпеки праці. Експлуатація водопровідних і каналізаційних споруд і мереж. Загальні вимоги безпеки.

ДСТУ EN ISO 10993-1:2022 Біологічне оцінювання виробів.

ДСТУ EN 166:2017 Засоби індивідуального захисту очей. Технічні умови.

ДСТУ 2195-99 Охорона природи. Поводження з відходами. Технічний паспорт відходу. Склад, вміст, виклад і правила внесення змін.

ДСТУ 7525:2014 Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості.

ДБН В.2.5-28:2018 Природне і штучне освітлення.

ДСН 3.3.6.037-99 Санітарні норми виробничого шуму, інфразвуку та ультразвуку.

ДСТУ 9027:2020 Системи управління якістю. Настанови щодо вхідного контролю продукції.

ДСТУ 8828:2019 Пожежна безпека: загальні положення.

ДСТУ 8812:2018 Якість повітря. Викиди стаціонарних джерел. Настанови з відбирання проб.

ДСТУ-Н Б Ф.3.2-1:2007 Система стандартів безпеки праці в будівництві. Настанова щодо визначення небезпечних і шкідливих факторів та захисту від їх впливу при виробництві будівельних матеріалів і виробів та їх використанні в процесі зведення та експлуатації об'єктів будівництва.

ДСТУ 2890-94 Тара і транспортування. Терміни та визначення.

ДСТУ ISO 3696:2007 Вода для лабораторного аналізу. Вимоги до якості та методи випробувань

3 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

3.1 Композит повинен відповідати вимогам цих ТУ і виготовлятися згідно з технологічною документацією, затвердженою у встановленому порядку.

3.2 Композит повинен мати однорідну структуру без видимих включень сторонніх домішок, тріщин, розшарувань та інших дефектів, що погіршують його експлуатаційні властивості.

3.3 Колір композиту може варіюватися від світло-сірого до темно-сірого, залежно від типу використаного наповнювача і не є ознакою браку.

3.4 За фізико-механічними показниками матеріал повинен відповідати вимогам та нормам, зазначеним у таблиці 1.

Таблиця 1

Назва показника	Норма	Метод випробування
Час змішування, хв	20	Визначення експериментальним методом
Насипна щільність вихідної суміші, кг/м ³	900-1200	ДСТУ ISO 3923-1:2015
Вологість прес-порошку, %	0,5-2,0	ДСТУ EN ISO 12570:2019
Визрівання заготовок, год	48	Визначення експериментальним методом
Тиск пресування, МПа	5-7	Визначення за експериментальними даними
Час витримки під тиском, с	10-60	Визначення експериментальним методом
Термообробка заготовок, °С	80-90	Визначення експериментальним методом
Час термообробки заготовок, год	1	Визначення експериментальним методом
Коефіцієнт усадки після сушіння, %	≤ 1,5	Визначення за різницею розмірів до і після сушіння
Щільність після пресування, кг/м ³	1400-1900	ДСТУ EN 1015-6:2004
Руйнівна напруга при стисненні, МПа	4-10	ДСТУ EN ISO 604:2019
Водопоглинання за 24 години, мас.%, не більше	4-6	ДСТУ Б В.2.7-42-97
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	0,4-0,8	ДСТУ 9191:2022
Стираність, г/см ²	0,04-0,09	ДСТУ Б.В.2.7-212:2009
Пористість загальна, %	16-40	ДСТУ Б В.2.7-170:2008
Строк ефективної експлуатації, умовних років, не менше ніж	25	ДСТУ 9065:2021

3.5 Допустимі відхилення за основними показниками не повинні перевищувати значень, встановлених у технологічній документації на виріб

або за результатами погоджених методик випробувань.

3.6 При зміні типу або концентрації наповнювачів, а також у разі використання нових партій сировини, повинна проводитися контрольна перевірка відповідності готового композиту встановленим вимогам.

3.7 Вимоги до сировини та матеріалів

3.7.1 Композит виготовляється шляхом поєднання водної дисперсії синтетичного плівкоутворювача з мінеральними наповнювачами природного та техногенного походження, що забезпечують задані технологічні та експлуатаційні характеристики матеріалу.

3.7.2 Матеріал являє собою композиційну суспензію наповнювачів у водній дисперсії полімеру на основі стирол-бутадієнового співполімеру.

3.7.3 Для виготовлення композиту повинні використовуватися такі основні сировинні компоненти:

- водна дисперсія стирол-бутадієнового полімеру Latex 2012 виробництва Dow Chemical або аналогічна за складом і властивостями – згідно з НД на матеріал;
- мінеральні наповнювачі: відсів андезиту (після подрібнення і фракціонування) – згідно з НД на матеріал; зола виносу теплоелектростанцій (ТЕС) – згідно з НД на матеріал;
- вода підготовлена для приготування робочих сумішей – згідно з вимогами ДСТУ ISO 3696:2007 або відповідного стандарту на воду для виробничих потреб.

3.8 Вимоги до пакування

3.8.1 Композит «Поліком» повинен пакуватися в чисті, герметичні полімерні або металеві ємності, що забезпечують збереження властивостей матеріалу протягом усього терміну зберігання і транспортування.

3.8.2 Ємності повинні бути щільно закриті, унеможливлувати доступ вологи та механічні пошкодження.

3.8.3 Матеріал допускається пакувати в тару іншого типу за умови забезпечення її відповідності вимогам безпечного зберігання та

транспортування.

3.9 Маркування

3.9.1 Кожна одиниця пакування повинна мати чітку і стійку етикетку або маркування, що містить такі дані:

- найменування виробу – «Полімерний композиційний матеріал "Поліком"»;
- номер технічних умов;
- найменування та місцезнаходження виробника;
- дата виготовлення;
- номер партії;
- маса нетто й брутто;
- умови зберігання та транспортування;
- попереджувальні знаки безпеки за необхідності.

3.9.2 Маркування повинно відповідати вимогам чинної нормативної документації щодо правил маркування пакованої продукції.

3.9.3 Маркування потрібно виконувати державною мовою. У разі постачання на експорт мова маркування – згідно з договором-контрактом.

4 ВИМОГИ ЩОДО БЕЗПЕКИ І ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ. УТИЛІЗУВАННЯ

4.1 Композит «Поліком» у звичайних умовах експлуатації, транспортування та зберігання не чинить шкідливого впливу на здоров'я людини та навколишнє середовище за умови дотримання вимог безпеки, установлених чинною нормативною документацією.

4.2 При роботі з матеріалом необхідно дотримуватися загальних правил особистої гігієни та безпеки праці, передбачених для роботи з полімерними матеріалами, включаючи використання індивідуальних засобів захисту (рукавички, захисні окуляри за необхідності).

4.3 При нагріванні матеріалу понад температуру, встановлену в технологічних інструкціях, можливе виділення летких продуктів розкладу, тому необхідно забезпечувати належну вентиляцію робочих приміщень.

4.4 Композит не містить шкідливих або токсичних речовин у кількостях, що перевищують допустимі норми, і відповідає екологічним вимогам до виробничих матеріалів загального призначення.

4.5 Відходи композиту, що утворюються під час виробництва або використання, повинні збиратися окремо і передаватися для подальшого перероблення або утилізації відповідно до вимог чинного законодавства України в сфері поводження з відходами.

4.6 Забруднена тара та залишки матеріалу підлягають утилізації відповідно до встановлених вимог і не допускаються до зберігання на виробничих або відкритих майданчиках без спеціальної обробки.

4.7 Періодичність контролювання повітря робочої зони на вміст шкідливих речовин установлюють згідно з ДСТУ-Н Б Ф.3.2-1:2007.

4.8 Під час виробництва композиту слід дотримуватись наступних заходів безпеки:

- технологічний процес згідно з ДСТУ 8829:2019 та ДСТУ ГОСТ 12.2.061:2009;
- вимоги щодо безпеки і охорони довкілля – згідно з ДСТУ ГОСТ 12.2.061:2009 та ДСТУ 2195-99;
- виробничі і складські приміщення мають бути оснащені первинними засобами пожежегасіння згідно з НАПБ А.01.001;
- виробничі приміщення мають бути обладнані загальною припливно-витяжною вентиляцією і місцевою вентиляцією згідно з ДБН В.2.5- 67:2013;
- система заходів пожежної безпеки для виробничих приміщень повинна відповідати вимогам ДСТУ 8828:2019;
- освітлення має відповідати ДБН В.2.5-28-2018;
- виробничі приміщення мають бути забезпечені питною водою згідно з ДСТУ 7525:2014;

- устаткування, комунікації мають бути заземлені згідно з ГОСТ 12.1.018, щоб запобігти виникненню статичної електрики;
- мікроклімат приміщень має відповідати ДСН 3.3.6.042-99;
- контроль повітря робочої зони повинен здійснюватися за ДСТУ EN 482:2016 та ДСТУ EN 45544-1:2016;
- рівень шуму і вібрації на робочих місцях не повинен перевищувати допустимих норм згідно з ДСТУ 2867-94, ДСН 3.3.6.039-99 та ДСТУ EN 12786:2015.

4.9 До роботи по виготовленню композиту допускаються особи не молодше 18 років, що пройшли інструктаж з охорони праці і техніки безпеки. Персонал, що задіяний на виробництві, повинен бути забезпечений спецодягом згідно з ДСТУ 7239:2011; захисними масками згідно з ДСТУ EN 136:2003; захисним взуттям згідно з ДСТУ EN 344-1:2003 та ДСТУ EN 344-2:2004.

4.10 Виробничий персонал повинен проходити попередні і періодичні медичні огляди відповідно до Закону України № 4004-ХІІ від 24.02.94р. «Про забезпечення санітарного та епідеміологічного благополуччя населення».

4.11 Для охорони атмосферного повітря від забруднень здійснюють контроль за дотриманням гранично допустимих викидів (ГДВ) згідно ДСТУ 8812:2018.

4.12 Охорона ґрунту від забруднення побутовими і промисловими відходами здійснюється відповідно до вимог Державних санітарних норм та правил утримання територій населених місць.

4.13 З метою охорони довкілля від забруднень стічними водами організовують контроль за дотриманням гранично допустимих концентрацій і орієнтовних безпечних рівнів дії шкідливих речовин.

4.14 Утилізування відходів повинно відповідати вимогам Закону України «Про відходи».

5 ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

5.1 Приймання композиту проводять партіями. Партією вважають кількість матеріалу, виробленого в одну зміну за одним технологічним процесом та оформленого одним посвідченням про якість.

5.2 Відбір проб для контролю якості здійснюють відповідно до ДСТУ ISO 1513:2014. Маса середньої проби має бути не менше ніж 0,5 кг. Кількість середніх проб – не менше двох.

Термін виготовлення матеріалу не повинен перевищувати 7 діб. Датою виготовлення вважають дату виготовлення останньої одиниці продукції в партії.

5.3 Документ про якість повинен містити:

- назву підприємства-виробника, його адресу, знак для товарів та послуг;
- назву продукції;
- номер партії;
- кількість упаковок в партії;
- дату виготовлення;
- документ про відповідність продукції вимогам цього стандарту.

5.4 Кожна партія композиту підлягає приймальному контролю за показниками, наведеними в таблиці 1, якістю пакування, маркуванням та масою нетто.

5.5 Контроль зовнішнього вигляду композиту здійснюється суцільно по всій партії.

5.6 Матеріал підлягає приймально-здавальним та періодичним випробуванням.

5.7 Приймально-здавальним випробуванням підлягають всі показники таблиці 1.

5.8 У випадку отримання незадовільних результатів хоча б за одним із показників проводять повторні випробування на подвоєній кількості проб.

Результати повторних випробувань є остаточними та поширюються на всю партію.

5.9 Споживач має право на вибірккову перевірку якості композиту в обсязі, передбаченому цими ТУ.

5.10 Контроль використаної сировини здійснюється під час вхідного контролю згідно з ДСТУ 9027:2020.

5.11 Вимоги безпеки та охорони довкілля контролюються в процесі підготовки і основних випробувань відповідно до розділу 4 цих ТУ, а також під час перевірок органами ринкового нагляду.

6 МЕТОДИ КОНТРОЛЮ

6.1 Контроль показників якості полімерного композиційного матеріалу «Поліком» здійснюють відповідно до вимог цих ТУ за методами, зазначеними в таблиці 1.

6.2 Випробування проводяться в акредитованих лабораторіях або в лабораторіях підприємства-виробника, які мають право на проведення відповідних видів випробувань.

6.3 Визначення показників здійснюється за такими методами:

- час змішування – за експериментальними методами відповідно до затвердженої технологічної інструкції;
- насипна щільність вихідної суміші – за ДСТУ ISO 3923-1:2015;
- вологість прес-порошку – за ДСТУ EN ISO 12570:2019;
- витримка заготовок – за експериментальними методами згідно з технологічним процесом;
- тиск пресування – за експериментальними методами;
- час витримки під тиском — за експериментальними методами;
- термообробка заготовок – за експериментальними методами;
- коефіцієнт усадки після сушіння – за результатами зміни розмірів до і після сушіння;
- щільність після пресування – за ДСТУ EN 1015-6:2004;

- руйнівне навантаження при стисненні – за ДСТУ EN ISO 604:2019;
- водопоглинання через 24 години – за ДСТУ Б.В.2.7-42:97;
- коефіцієнт теплопровідності – за ДСТУ 9191:2022;
- стисливість – за ДСТУ Б.В.2.7-212:2009;
- пористість загальна – за ДСТУ Б.В.2.7-210:2009;
- строк ефективної експлуатації – за ДСТУ 9065:2021.

6.4 У разі виникнення розбіжностей у результатах випробувань проводять арбітражні випробування за методиками, зазначеними в цих ТУ.

6.5 Відповідність маркування вимогам (3.9), пакування – вимогам (3.8) контролюють візуально.

6.6 Масу композиту контролюють на вагах згідно ДСТУ EN 45501:2017.

7 ТРАНСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ

7.1. Транспортування композиту здійснюють усіма видами транспорту відповідно до правил перевезення вантажів, що діють на відповідному виді транспорту.

7.2. Композит під час транспортування має бути захищений від впливу атмосферних опадів, прямих сонячних променів та механічних пошкоджень.

7.3. Зберігання композиту здійснюється в закритих сухих приміщеннях при температурі від +5 °С до +35 °С та відносній вологості повітря не більше ніж 75 %.

7.4. Композит необхідно зберігати в заводській упаковці на відстані не менше ніж 1 м від нагрівальних приладів.

7.5. Під час зберігання слід запобігати заморожуванню композиту та впливу температур вище +40 °С.

7.6. Гарантійний термін зберігання композиту в герметичній упаковці виробника за умов дотримання правил зберігання становить не менше 24 місяців з дати виготовлення.

7.7. Після закінчення гарантійного строку придатності матеріал підлягає обов'язковій перевірці на відповідність вимогам даних ТУ перед застосуванням.

8 ГАРАНТІЇ ВИРОБНИКА

8.1 Виробник гарантує відповідність композиту вимогам цих ТУ у разі дотримання правил транспортування та зберігання, установлених цим ТУ.

8.2 Гарантійний строк зберігання контейнерів з полімерних матеріалів, за умови цілісності пакування – не менше 2 роки з дати виготовлення.

8.3 У разі виявлення невідповідності матеріалу вимогам цих ТУ з вини виробника, споживач має право вимагати заміну матеріалу або повернення його вартості відповідно до чинного законодавства України.

8.4 Виробник не несе відповідальності за погіршення властивостей матеріалу у випадках порушення умов транспортування, зберігання або технології використання.

ДОДАТОК Д

Визначення кута змочування у відповідності до методу Уошбурна

Основним показником змочування, який визначався в роботі і на значенні якого базувалися наступні розрахунки був статичний кут змочування пробними рідинами. Для встановлення чисельного значення цього показника використовувалося таке обладнання: оптичний мікроскоп ДІП-10 (Ломо) з гоніометричною приставкою, мікроскоп Konus Academy з камерою Delta Optical HDCE 5, пристрій DSA 30 (Krus). В усіх вимірюваннях витримувалися умови сталої температури (20 °C), зразки перед визначенням кутів змочування просушувалися до постійної маси для видалення адсорбованої води, об'єм краплі зберігався в межах 20-40 $\mu\text{л}$, а вимірювання відбувалося в перші 20 секунд після нанесення краплі (якщо в результатах не вказано інше). Значення кута змочування одержувалося шляхом аналізу зображень профілів крапель на поверхнях субстратів. Для одержання статистично достовірних результатів аналізувалося не менше 6 зображень з обох точок трьохфазного контакту (Рис. Д 1).

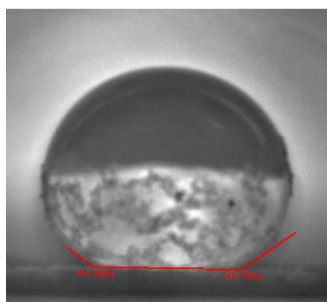


Рисунок Д 1 – Автоматичне вимірювання кута змочування в середовищі ScopePhoto

Для визначення кута змочування гідрофільних дисперсних матеріалів використовувався метод тонкостінного капілярного просочування Уошбурна [250].

Зразки готували у вигляді 5 %-ної суспензії частинок досліджуваних матеріалів в ізопропіловому спирті та ретельно перемішували на швидкості 600 об/хв. Далі 0,5- 1,0 мл суспензії швидко наносили на скляну поверхню мікроскопного скла. В тому випадку коли використовувалися порівняно крупні частинки – від 5 мкм і вище – через 20-30 секунд після нанесення шар ізопропілового спирту можна було декантувати.

При використанні матеріалів з дрібнішими частинками – матеріал просто просушувався при температурі 60 °С протягом 30 хвили. Після чого на поверхню шарів наносилося маркування у вигляді двох паралельних міток на відстані 3 мм між ними. Підготовлені таким чином пластини витримували в парах рідини, змочування якою досліджувалося. Час проходження фронту змочування після занурення пластини до мітки фіксувався за допомогою відеозйомки з частотою 60 кадрів/сек, що дозволило досягти точності вимірювання часу до 0,1 с. Кількість вимірювань часу для кожного розчинника становила 5 разів, а середня похибка вимірювання у всьому масиві розчинників становила 6,9 %.

Для розрахунків класичне рівняння Уошбурна було модифіковане (Д 1) шляхом ряду припущень:

1. Вважалося що шлях змочування різними пробними рідинами є однаковим оскільки для проведення досліджень використовувалися одні і ті ж зразки.

2. Приймалося, що неполярна рідина порівняння (гексан) практично повністю змочує поверхню дослідних матеріалів, тобто значення косинусу його статичного кута змочування з цими поверхнями наближено дорівнює 1.

$$\cos\theta = \frac{\mu_{\text{в}} \sigma_{\text{г}} t_{\text{г}}}{\mu_{\text{г}} \sigma_{\text{в}} t_{\text{в}}} \quad (\text{Д } 1)$$

де $\mu_{\text{г}}$ та $\mu_{\text{в}}$ – кінематична в'язкість гексану та води мПа×с, $\sigma_{\text{г}}$ та $\sigma_{\text{в}}$ – поверхневий натяг гексану та води в мДж/м² відповідно, $t_{\text{г}}$ та $t_{\text{в}}$ – час руху фронту змочування, с.

ДОДАТОК Е

**Методика вимірювання теплопровідності зразків вздовж вісі С
методом динамічного λ -калориметра**

Визначення теплопровідності матеріалів ґрунтується на використанні рівняння Фур'є для теплопровідності:

$$Q = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} S t \quad \text{Е.1}$$

де λ – теплопровідність; Q – кількість теплоти, що пройшла через досліджуваний зразок товщиною Δx ; ΔT – різниця температур на протилежних гранях досліджуваного зразка, S – площа перерізу досліджуваного зразка, розміщеного перпендикулярно до градієнта температури; t – час, протягом якого здійснюється теплообмін. Для вимірювання теплопровідності необхідно визначити кількість теплоти Q , що пройшла через досліджуваний зразок при сталій температурі нагрівника, а також різницю температур

$$\Delta T = T_1 - T_2,$$

де T_1 – температура нагрівника, T_2 – температура холодильника.

Вимірювання температурної залежності теплопровідності проводилось при неперервній зміні температури нагрівника. При цьому використовувався метод динамічного λ -калориметра, коли температури нагрівника та холодильника неперервно зростають за рахунок постійного збільшення потужності нагрівника.

Теплова схема методу представлена на Рис. Е.1. Досліджуваний зразок 4, пластина 2, пластина контактна 3, стержень 5 нагріваються тепловим потоком $Q(t)$, що подається в систему від основи 1. Бічні поверхні стержня 5, зразка 4, пластини 2 і 3 адіабатично ізолювані. Стержень 5 і пластина контактна 3 виготовлені з міді, яка має високу теплопровідність, тому перепади температури на них незначні. Тепловий потік, що проходить через середній переріз пластини 2 частково поглинається нею, а далі йде на

нагрівання пластини 3, зразка 4 та стержня 5. Розміри системи підібрані таким чином, щоб потоки, які акумулюються зразком та пластиною, були в 5-10 разів менші, ніж ті, що поглинаються стержнем. У цьому випадку температурне поле зразка 4 і пластини 2 стають близькими до лінійного, стаціонарного, всі деталі системи розігріваються з близькими швидкостями.

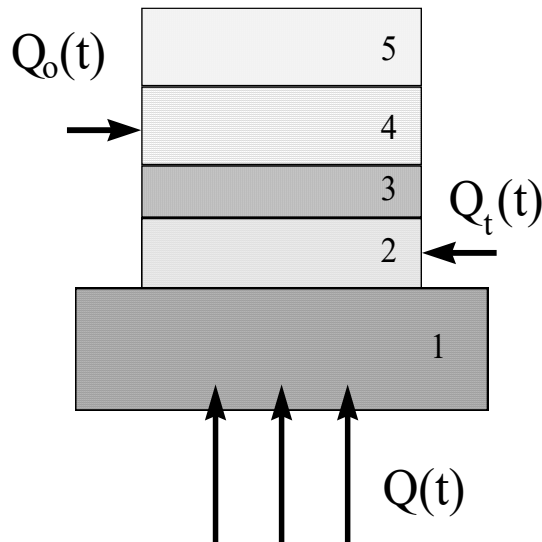


Рисунок Е.1 – Теплова схема вимірювань теплопровідності за допомогою динамічного λ – калориметра: 1 – основа (нагрівник), 2 – пластина, 3 – контактна пластина, 4 – досліджуваний зразок, 5 – стержень

Теплові потоки Q_0 (тепловий потік, що проходить через зразок та поглинається стержнем) та Q_t (тепловий потік, що проходить через середній переріз пластини) можна представити, як відношення перепадів температури до теплового опору.

Тепловий опір P – це відношення товщини пластини h до її теплопровідності λ : $P = h / \lambda$. Таким чином,

$$Q_0 = \frac{V_0}{P} S, \quad Q_t = V_t K_t, \quad \text{Е.2}$$

де V_0 – перепад температури на зразку, P – тепловий опір між стержнем та контактною пластиною, S – площа поперечного перерізу зразка, K_t –

коефіцієнт, що характеризує ефективну теплову провідність пластини 2, V_t – перепад температури на пластині 2.

Тепловий опір між стержнем та пластиною визначається співвідношенням:

$$P = P_o + P_k, \quad \text{E.3}$$

де P_o – тепловий опір зразка, P_k – тепловий опір контакту між зразком та тепловою системою, а також між системою та вимірювальними термопарами.

Тоді тепловий опір зразка можна записати у вигляді:

$$P_o = \frac{V_o S}{V_t K_t} - P_k = \frac{h_o}{\lambda_o} \quad \text{E.4}$$

Параметри K_t та P_k не залежать від властивостей досліджуваного зразка і є сталими приладу. Визначення параметрів K_t та P_k проводиться на основі градуювальних дослідів по визначенню теплопровідностей зразкових мір з кварцового скла та міді. Для цього при різних значеннях температури вимірюють перепади температур V_o та V_t для міді і кварцового скла. Таким чином, для визначення теплопровідності досліджуваного зразка, вимірюються V_o та V_t для кожної температури і розраховується теплопровідність:

$$\lambda_o = \frac{h_o}{P_o} \quad \text{E.5}$$

Значення похибок нормовані, виходячи з розрахунку величини похибки приладу ($\pm 10\%$) у всьому діапазоні значень теплопровідності.

ДОДАТОК К

‘Багатокритеріальна оптимізація

‘для 2-х відгуків

Cls

N = 3000

Dim Y1(N), Y2(N)

Dim x(N)

xn = 7: xk = 56

‘Y1--> MAX

Y2n = 0.10

i = 0

For z = xn To xk Step 5

 i = i + 1

 x(i) = z

 Y1 = 4.9408 + 1.0393 * x(i) - 0.0165 * x(i) ^ 2

 Y1(i) = 0.01 * Int(Y1 * 100 + .5)

 Y2 = 0.0252 + 0.0053 * x(i)

 Y2(i) = 0.01 * Int(Y2 * 100 + .5)

 ‘ Print i,

 ‘ Print x(i)

 ‘Print: ‘SLEEP

 ‘ Print Y1(i), Y2(i): Sleep

Next z

Print: Print

‘ SLEEP: STOP

W = i

k1 = 1

10 m1 = Y1(1)

m2 = 1

For i = 2 To W

 If Y1(i) > m1 Then m2 = i: m1 = Y1(i)

Next i

If Y2(m2) >= Y2n Then GoTo 20

If k1 = W Then

 Print "Потрібна точка відсутня"

 Sleep

 Stop

End If

Y1(m2) = 0

k1 = k1 + 1

GoTo 10

20 Print " Y1-----Y2"

Print Y1(m2), Y2(m2)

Print "x="; x(m2)

Print: Sleep

End

ДОДАТОК Л

Вимірювання механічних характеристик КМ

Для дослідження механічних характеристик зразків використовувалась «Установка для вимірювання пружно-пластичних параметрів зразків при стиску та розтягу», що складається з: «ИМАШ – 20-78», операційного підсилювача, аналогово-цифрового перетворювача (АЦП) та персонального комп'ютера (ПК). Схема установки наведена на рис. Л.1, а технічні дані установки – в таблиці Л.1.

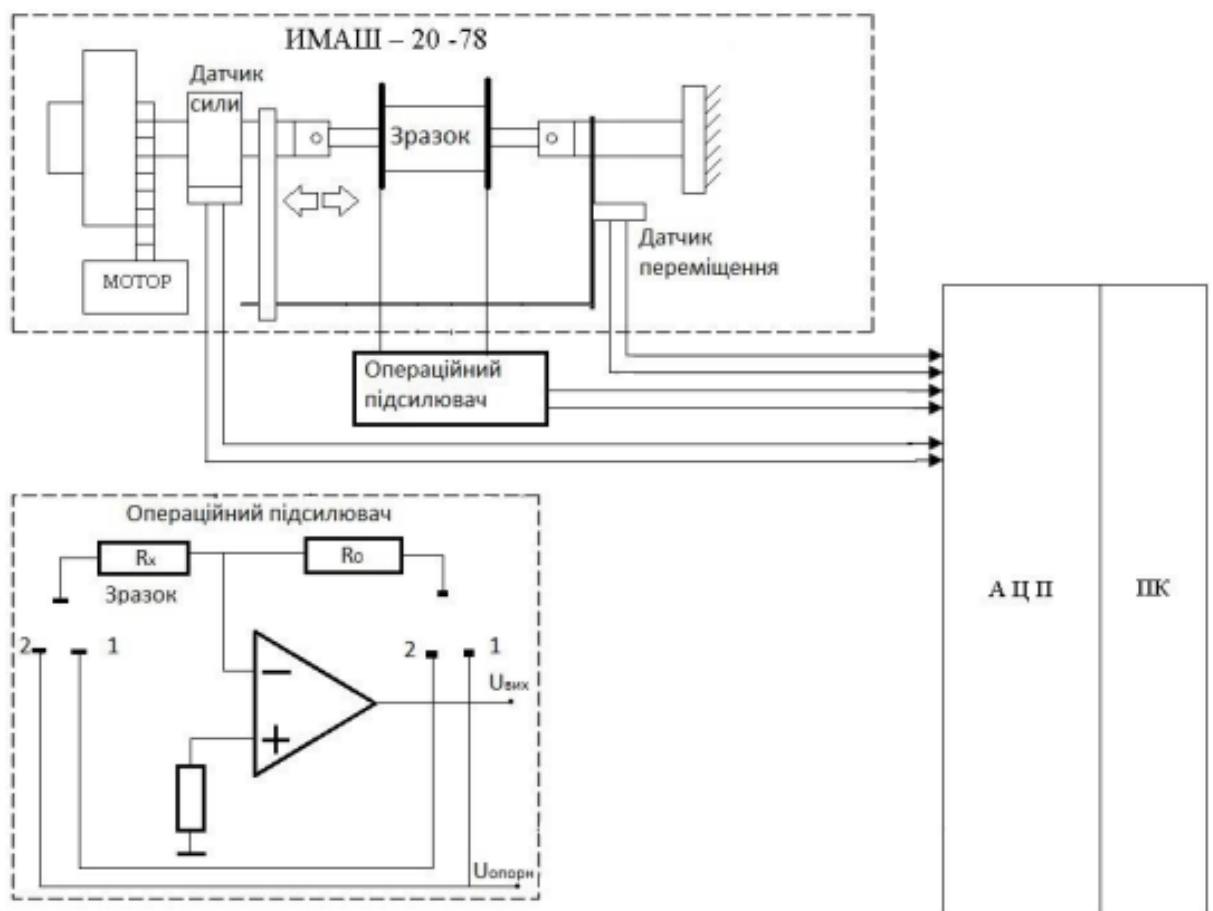


Рисунок Л. 1 – Схематичне зображення установки.

Таблиця Л.1 – Технічні дані установки для вимірювання пружно-пластичних параметрів зразків при стиску та розширенні

Сила навантаження зразка при стиску	до 2000 Н з точністю 1 %
Точність виміру довжини зразка	1 %

Відносна залишкова (пластична) деформація $\varepsilon_{пл}$ і механічне напруження σ визначаються за стандартними формулами [355].

Проведення досліджень в режимі статичного навантаження дозволяє експериментально дослідити процес повзучості.

